

MARIA ZDYBIEWSKA , WALDEMAR SZARAN  
Katedra Technologii Wody i Ścieków

#### BADANIA NAD UNIESZKODLIWIANIEM ŚCIEKÓW Z PRODUKCJI ODCZYNNIKÓW CHEMICZNYCH

Szybki rozwój przemysłu chemicznego spowodował pojawienie się narastającego wciąż problemu oczyszczania ścieków poprodukcyjnych. Problem ten wiąże się nie tylko z dokładnym i ekonomicznym oczyszczaniem tych ścieków, ale również z odzyskiem zawartych w nich cennych substancji, tak aby mogły być one zwracane do powtórnego wykorzystania w procesie technologicznym.

Gospodarka wodno-ściekowa, szczególnie dużych zakładów produkujących odczynniki chemiczne, charakteryzuje się szczególną złożonością, że względu na różnorodność produkowanych związków, ciągłe zmiany profilu produkcyjnego, a co za tym idzie niemożności opracowania generalnej metody oczyszczania takich ścieków, ale konieczność podczyszczania ich na oczyszczalnikach oddziaływowych, zgodnie z profilem produkcji.

Ścieki takie charakteryzują się jednak zwykle wysoką kwasowością (mieszana kwasów mineralnych i organicznych), zawartością metali, (również i metali ciężkich) oraz różną zawartością związków organicznych w postaci resztek produktów przechodzących do ścieków, rozpuszczalników, ekstrahentów itp.

Ze względu na bardzo złożony skład nie odpowiadający obowiązującym przepisom zarówno wpuszczania takich ścieków do kanalizacji miejskiej a tym bardziej do odbiornika [1, 2], powinny być one poddawane podstawowym procesom unieszkodliwiania, a przede wszystkim zobojętnieniu oraz pozabawieniu metali ciężkich. Dopiero tak

podczyszczone ścieki można oczyszczać innymi metodami mającymi na celu usunięcie z nich również substancji organicznych.

Zobojętniania ścieków do wymaganych ustasawowo granic pH można przeprowadzać różnymi sposobami. Wybór sposobu zobojętniania zależy od właściwości i stężenia kwasu, ilości ścieków, systemu dopływu kwasu do neutralizatora, dostępnego odczynnika i charakteru odbiornika ścieków. Jako odczynniki do zobojętniania kwasów stosuje się wodorotlenki, węglany, kwaśne węglany metali ziem alkalicznych [3]. Z uwagi na taniosc najczęstsze zastosowanie znajduje wodorotlenek wapnia w postaci wapna gaszonego lub mleka wapiennego oraz węglan wapnia i magnezu w postaci rozdrobnionych wapniaków i dolomitów. Te ostatnie stosuje się najczęściej w postaci wypełnienia złóż.

Zobojętnianie ścieków zawierających kwas solny lub azotowy przy pomocy złóż zachodzi na ogół bez trudności, gdyż sole wapniowe i magnezowe tych kwasów są w wodzie dobrze rozpuszczalne. Proces komplikuje się w przypadku zobojętniania tym sposobem kwasu siarkowego, gdyż tworzące się siarczany wapnia mogą odkładać się na powierzchni złóż, utrudniając przebieg reakcji. W pewnych jednak przypadkach i ten sposób bywa stosowany [4]. Przy zobojętnieniu ścieków zawierających większe ilości metali proces ten nieco się komplikuje, gdyż poszczególne metale jak  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  wymagają odpowiedniego pH dla efektywnego usunięcia, ponieważ rozpuszczalność ich wodorotlenków zależy ściśle od tego parametru.

Natomiast usuwanie chromu sześciowartościowego wymaga w tym przypadku procesu dwustopniowego, polegającego w pierwszym etapie na redukcji do  $\text{Cr}^{3+}$ , a następnie dopiero wytrącenie go w postaci wodorotlenku [5]. Tymczasem cytowane już przepisy prawne [1, 2] przewidują, aby ilość metali wprowadzona zarówno do kanalizacji miejskiej jak i odbiornika wodnego była ściśle ograniczona.

Inną więc metodą pozwalającą usuwać niektóre metale ze ścieków, np. miedź, jest cementacja. Pozwala ona na wydzielenie metali bardziej szlachetnych przez wypieranie ich metalami mniej szlachetnymi a raczej leżącymi bardziej na lewo w szeregu napięciowym metali [6]. Przy zastosowaniu tej metody stopień usunięcia metalu w przypadku miedzi dochodzi do 95%, a jednocześnie następuje częściowe zobojętnienie kwasów [7].

Metale zawarte w ściekach obok szkodliwego oddziaływania na otoczenie posiadają jednak pewne wartości i ich straty są poważnym problemem ekonomicznym wielu zakładów przemysłowych. Jeżeli stężenie jest stosunkowo małe, usuwanie napotyka na pewne trudności, szczególnie jeśli ścieki zawierają mieszaninę jonów metali. Stosowane dotychczas chemiczne metody oczyszczania nie zawsze dawały gwarancję całkowitego usunięcia niepożądanych domieszek, powodując często dodatkowe zanieczyszczenie roztworu przez wprowadzone odczynniki [8]. W tych przypadkach racjonalną i ekonomiczną do tego celu metodą okazało się zastosowanie jonitów [9]. Metodą tą można uzyskać znaczne zateżnienie roztworów, a następnie po wymyciu metali z jonitów dalsze ich wykorzystanie. Stosowane obecnie syntetyczne jonity dzięki swej znacznej odporności na czynniki chemiczne [10] mogą być tu szeroko wykorzystane pod warunkiem, że ścieki pozbawione będą uprzednio zawiesiny, powodującej zamulanie żłób.

Na podstawie szeregu prac stwierdzono, że proces przejścia jonów z roztworu do jonitu i odwrotnie zależy od wielkości ładunku elektrycznego. Procharow i Jankowski [11] uszeregowali nawet kationy wg ich aktywności dynamicznej.

Obecnie jonity znalazły więc szerokie zastosowanie w przemyśle również i do usuwania metali ze ścieków. I tak np. w ZSRR stosuje się jonity do odzyskiwania miedzi ze ścieków z produkcji sztucznego jedwabiu metodą wiskozową, za pomocą syntetycznych kationitów

w formie wodorowej [12]. Regenerację prowadzi się stosując kwas siarkowy. W tych warunkach można odzyskiwać 95% zawartej w ściekach miedzi, przy zużyciu 6,5 kg  $H_2SO_4$  na 1 kg miedzi. Jako kationit znalazł zastosowanie Espatyt 1, ale podobne wyniki uzyskiwano na Lewatycie DN, Lewatycie KSN, Dowex 50, Amberlicie IR-120 i Permutycie KS.

W przypadku ścieków galwanizerskich Czernakow i Guliajewa [13] stosowali jako kationity węgle sulfonowane do odzyskiwania niklu i kobaltu np. KU - 2, w formie kwasowej, ale także KMT, KB-4, P-2, osiągając na nich wysoki efekt zatrzymania niklu. Regeneracja jonitu 20%  $H_2SO_4$  z szybkością 0,5 m/godzinę, dawała w efekcie zatężone roztwory zawierające 250-280 g/l  $NiSO_4 \cdot 7 H_2O$ . W procesie tym usunięcia ulegał również cynk.

Metoda jonitowa okazała się także przydatną w odniesieniu do usuwania i odzyskiwania ze ścieków soli chromu [14]. W tym przypadku do usuwania chromu trójwartościowego stosowano kationity: Lewatyt S-100, Wofatyt F i MK-2. Natomiast chrom sześciowartościowy usuwano na anionitach lub po jego redukcji na kationitach, do regeneracji stosując roztwór kwasu solnego.

Podjęta i poniżej opisana praca miała na celu stwierdzenie na przykładzie ścieków poprodukcyjnych z Przedsiębiorstwa Przemysłowo-Handlowego "Polskie Odczynniki Chemiczne" w Gliwicach, najbardziej racjonalnych i efektywnych sposobów unieszkodliwiania ścieków, zawierających bardzo różnorodną mieszaninę substancji chemicznych, z przewagą kwasów i metali. Z tego względu przeprowadzone badania obejmowały:

- 1) próby nad zubożeniem,
- 2) usuwanie metali w procesie cementacji,
- 3) możliwości usunięcia i odzyskiwania zatrzymanych na jonitach metali.

### Część doświadczalna

Dla zapoznania się ze składem ścieków i ich charakterystyką przeprowadzono 4 - krotny pobór prób do analizy, z tym, że jedna z nich - ostatnia - była analizą średniodobową. Oznaczenia przeprowadzono zwykle w tych przypadkach stosowanymi metodami [15, 16] lub specjalnymi metodami jak np. w przypadku oznaczania cyjanków, węglowodorów aromatycznych, ChZT [17, 18 19].

Wyniki ważniejszych oznaczeń zebrano w tablicy 1, natomiast wyniki badań nad zawartością metali w ściekach, w tablicy 2.

Następnym etapem doświadczeń były próby chemicznego i mechanicznego oczyszczania ścieków.

Doświadczenia nad zobojętnianiem ścieków przeprowadzano za pomocą 1% mleka wapiennego stosując następujące dawki: 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 i 600 mg/l  $\text{Ca}/\text{OH}/_2$ . Po starannym wymieszaniu w próbach oznaczano pH, kwasowość ogólną oraz zawartość chromu, jako metalu dominującego w badanych ściekach.

Wyniki tych doświadczeń przedstawia tablica 3.

Na zasadzie interpolacji, który to wynik sprawdzano następnie doświadczalnie, stwierdzono, że dawka optymalna tj. konieczna dla doprowadzenia pH ścieków do 7,0 wynosiła 475 mg/l  $\text{Ca}/\text{OH}/_2$ .

W wyniku neutralizacji otrzymano również nieznaczne (zaledwie kilkuprocentowe) usunięcie cynku, niklu, ołowiu i glinu oraz 87,5% usunięcie miedzi.

Całkowite usunięcie tych metali z wyjątkiem glinu, wymagało alkalizacji do pH 9,0-9,5. W tych warunkach glin był usuwany w granicach 40%. Natomiast chrom występował w przewodzie w postaci chromu sześciowartościowego i usunięcie go w procesie zobojętnienia było możliwe dopiero po redukcji do chromu trójwartościowego, stechiometryczną ilością soli żelaza.

Ponieważ zobojętnianie ścieków - jak wykazały wyżej opisane doświadczenia - nie gwarantowało całkowitego usunięcia metali ze

Tablica 1

## Ogólna charakterystyka surowych ścieków

| Lp | Rodzaj oznaczenia       | Jednostki                        | Ilość substancji<br>od - do |
|----|-------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| 1  | temperatura             | °C                               | 15,5 - 20,0                 |
| 2  | pH                      | -                                | 2,4 - 2,8                   |
| 3  | kwasowość ogólna        | mval/l                           | 8,5 - 15,0                  |
| 4  | chlorki                 | mg/l Cl'                         | 450,0 - 960,0               |
| 5  | amoniak                 | mg/l N <sub>NH<sub>4</sub></sub> | 53,2 - 57,4                 |
| 6  | azotany                 | mg/l N <sub>NO<sub>3</sub></sub> | 42,0 - 60,0                 |
| 7  | azot organiczny         | mg/l N <sub>2</sub>              | 224,0 - 260,0               |
| 8  | Ch Z T                  | mg/10 <sub>2</sub>               | 1010,0 - 1500,0             |
| 9  | siarczany               | mg/l SO <sub>4</sub>             | 884,5 - 2480,0              |
| 10 | siarczyny               | mg/l SO <sub>3</sub>             | 32,0 - 76,8                 |
| 11 | siarkowódór             | mg/l H <sub>2</sub> S            | 3,0 - 6,0                   |
| 12 | fenol                   | mg/l                             | 1,0 - 16,0                  |
| 13 | smoły                   | mg/l                             | 10,0 - 100,0                |
| 14 | kwasy lotne             | mg/l                             | 24,0 - 120,0                |
| 15 | rodanki                 | mg/l CNS'                        | 2,0 - 15,0                  |
| 16 | cyjanki                 | mg/l CN'                         | 0,0 - 0,2                   |
| 17 | sucha pozostałość       | mg/l                             | 2482,0 - 4949,0             |
| 18 | pozostałość po prażeniu | mg/l                             | 2005,0 - 4439,0             |
| 19 | straty przy prażeniu    | mg/l                             | 422,0 - 1307,0              |
| 20 | zawiesina               | mg/l                             | 323,0 - 1480,0              |

Tablica 2

## Zawartość metali w surowych ściekach

| Lp. | Rodzaj metalu            | Jednostki              | Zawartość<br>od-do mg/l |
|-----|--------------------------|------------------------|-------------------------|
| 1   | wapń                     | mg/l Ca <sup>**</sup>  | 85,0 - 220,0            |
| 2   | magnez                   | mg/l Mg <sup>**</sup>  | 133,8 - 218,8           |
| 3   | chrom ogólny             | mg/l Cr                | 42,7 - 95,2             |
| 4   | chrom sześciowartościowy | mg/l Cr <sup>VI</sup>  | 34,6 - 69,2             |
| 5   | chrom trójwartościowy    | mg/l Cr <sup>III</sup> | 8,1 - 26,0              |
| 6   | żelazo całkowite         | mg/l Fe                | 4,0 - 5,0               |
| 7   | żelazo dwuwartościowe    | mg/l Fe <sup>**</sup>  | 1,0 - 3,0               |
| 8   | żelazo trójwartościowe   | mg/l Fe <sup>***</sup> | 1,5 - 4,0               |
| 9   | nikiel                   | mg/l Ni <sup>**</sup>  | 7,0                     |
| 10  | cynk                     | mg/l Zn <sup>**</sup>  | 14,7                    |
| 11  | miedź                    | mg/l Cu <sup>**</sup>  | 8,8                     |
| 12  | ołów                     | mg/l Pb <sup>**</sup>  | 8,5                     |
| 13  | glin                     | mg/l Al <sup>***</sup> | 11,0                    |

Tablica 3

Efekty zobojętnienia ścieków przy pomocy Ca(OH)<sub>2</sub>

| Lp. | Ilość Ca(OH) <sub>2</sub><br>mg/l | pH   | Kwasowość ogólna<br>mval/l | chrom ogólny<br>mg/l |
|-----|-----------------------------------|------|----------------------------|----------------------|
| 1   | 0,0                               | 2,7  | 15,0                       | 77,8                 |
| 2   | 50,0                              | 3,0  | 13,0                       | 77,8                 |
| 3   | 100,0                             | 3,6  | 12,0                       | 77,8                 |
| 4   | 150,0                             | 4,4, | 11,0                       | 77,6                 |
| 5   | 200,0                             | 5,0  | 10,0                       | 69,2                 |
| 6   | 250,0                             | 5,5  | 9,0                        | 60,6                 |
| 7   | 300,0                             | 5,9  | 8,0                        | 51,9                 |
| 8   | 350,0                             | 6,2  | 6,0                        | 51,8                 |
| 9   | 400,0                             | 6,6  | 4,3                        | 47,2                 |
| 10  | 450,0                             | 6,8  | 3,5                        | 41,1                 |
| 11  | 475,0                             | 7,1  | 2,5                        | 40,0                 |
| 12  | 500,0                             | 7,3  | 2,4                        | 38,3                 |
| 13  | 550,0                             | 7,7  | 2,2                        | 38,0                 |
| 14  | 600,0                             | 8,0  | 2,0                        | 38,0                 |

ścieków, ew. dopiero przy stosunkowo wysokim pH, do usuwania miedzi, ołowiu i niklu zastosowano proces cementacji. W tym celu przez zkoże o wysokości 850 mm i średnicy 25 mm, wypełnione odtłuszczonymi wiórami żelaznymi przepuszczano surowe ścieki z prędkością 0,5-0,6 l/godz. Po 30 minutowej sedymentacji wytworzonych osadów, w klarownych ściekach oznaczano zawartość metali, na tej podstawie wnioskując o stopniu ich usunięcia. Dla uniknięcia przypadkowości wynikiów cykl doświadczeń powtarzano trzykrotnie dla poszczególnych partii ścieków.

Efekty tego procesu obrazuje tablica 4.

Tablica 4

Usuwanie metali ze ścieków w procesie cementacji na wiórach żelaznych (wartości średnie z 3 serii doświadczeń)

| Lp. | Rodzaj metalu | Stężenie metalu w ściekach - mg/l |         | % usunięcia          |
|-----|---------------|-----------------------------------|---------|----------------------|
|     |               | początk.                          | końcowe |                      |
| 1   | miedź         | 8,8                               | 0,0     | 100,0                |
| 2   | nikiel        | 7,0                               | 1,8     | 74,3                 |
| 3   | ołów          | 8,5                               | 3,7     | 56,4                 |
| 4   | cynk          | 14,7                              | 11,1    | 24,5                 |
| 5   | żelazo        | 4,0                               | 49,0    | 1225,0 <sup>x)</sup> |

x) - % wzrostu zawartości żelaza w roztworze

Dla stwierdzenia możliwości nie tylko usuwania metali ze ścieków, ale także ich odzyskiwania przeprowadzono skolei cykl doświadczeń z zastosowaniem jonitów.

Biorąc pod uwagę, że ścieki zawierają znaczne ilości zawieszin (tablica 1) mogących zanieczyszczać kolumny jonitowe, sączone je najpierw przez filtr wypełniony azbestem włóknistym. Dalszym przy-

gotowaniem prób do procesu jonitowania była - podobnie jak przed procesem cementacji - redukcja chromu sześciowartościowego do chromu trójwartościowego przy pomocy soli żelaza dwuwartościowego.

Próby nad usuwaniem metali ze ścieków przeprowadzano na następujących kationitach: Lewatyt S-100, Wofatyt F, MK-2, Permutyt HC, których charakterystykę zawiera tablica 5.

Tablica 5

## Własności stosowanych kationitów

| Nazwa          | Pochodzenie                | Struktura           | Zdolność wymienna mval/ml |
|----------------|----------------------------|---------------------|---------------------------|
| Lewatyt S- 100 | Bayer Co -<br>NRF          | - SO <sub>3</sub> H | 2,2                       |
| Wofatyt F      | VEB Wolfen -<br>NRD        | - SO <sub>3</sub> H | 0,9                       |
| M K - 2        | ZPA Kądzie-<br>rzyn-Polska | - SO <sub>3</sub> H | 0,68                      |
| Permutyt HC    | Permutit<br>A.G. NRF       | - COOH              | 0,49                      |

Wymianę jonową prowadzono w laboratoryjnych kolumnach wypełnionych w 7/8 objętości spęczniałymi jonitami [20]. Granulacja stosowanych jonitów była w granicach 0,25-1,0 mm dla zwiększenia powierzchni wymiany. Kationity przeprowadzano w postaci wodorową, przepuszczając przez kolumny 2% roztwór kwasu solnego. Przez tak przygotowane kationity sączono 1 litrowe porcje pozbawionych zawiesin ścieków, z szybkością 0,5-0,6 l/h. W wycieku oznaczano zawartość Cu<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, Pb<sup>++</sup>, Al<sup>+++</sup>, Cr<sup>+++</sup> oraz Ni<sup>++</sup>. Następnie kolumny kationitowe regenerowano przepuszczając przez nie 300 ml 6% HCl w

Usuwanie i odzyskiwanie ze ścieków zatrzymanych na kationicie Lewatyt S - 100 - metali (wartości średnie z 3 serii doświadczeń)

| Rodzaj metalu | Stężenie metalu w ściekach |       |         |      | Ilość zatrzymanego metalu |      | Ilość zre generowanego metalu |       |
|---------------|----------------------------|-------|---------|------|---------------------------|------|-------------------------------|-------|
|               | początkowe                 |       | końcowe |      |                           |      |                               |       |
|               | mg/l                       | %     | mg/l    | %    | mg/l                      | %    | mg/l                          | %     |
| chrom         | 74,6                       | 100,0 | 28,8    | 38,6 | 45,8                      | 61,4 | 27,3                          | 59,7  |
| cynk          | 14,7                       | 100,0 | 2,3     | 15,6 | 12,4                      | 84,4 | 11,5                          | 92,4  |
| glin          | 11,0                       | 100,0 | 1,6     | 14,5 | 9,4                       | 85,5 | 7,7                           | 82,2  |
| miedź         | 8,8                        | 100,0 | 2,5     | 28,3 | 6,3                       | 71,7 | 5,5                           | 87,2  |
| ołów          | 8,5                        | 100,0 | 0,6     | 7,1  | 7,9                       | 92,9 | 7,5                           | 94,6  |
| nikiel        | 7,0                        | 100,0 | 2,3     | 32,8 | 4,7                       | 67,2 | 4,7                           | 100,0 |

Usuwanie i odzyskiwanie ze ścieków zatrzymanych na kationicie Wofatyt F - metali (wartości średnie z 3 serii doświadczeń)

| Rodzaj metalu | Stężenie metalu w ściekach |       |         |      | Ilość zatrzymanego metalu |      | Ilość zre-generowanego metalu |      |
|---------------|----------------------------|-------|---------|------|---------------------------|------|-------------------------------|------|
|               | początkowe                 |       | końcowe |      |                           |      |                               |      |
|               | mg/l                       | %     | mg/l    | %    | mg/l                      | %    | mg/l                          | %    |
| chrom         | 74,6                       | 100,0 | 35,5    | 47,6 | 39,1                      | 52,4 | 25,2                          | 56,4 |
| cynk          | 14,7                       | 100,0 | 3,3     | 22,5 | 11,4                      | 77,5 | 10,1                          | 88,6 |
| glin          | 11,0                       | 100,0 | 3,0     | 27,3 | 8,0                       | 72,7 | 7,3                           | 90,8 |
| miedź         | 8,8                        | 100,0 | 3,0     | 34,1 | 5,8                       | 65,9 | 4,9                           | 83,8 |
| ołów          | 8,5                        | 100,0 | 1,1     | 13,0 | 7,4                       | 87,0 | 6,9                           | 93,3 |
| nikiel        | 7,0                        | 100,0 | 3,0     | 42,8 | 4,0                       | 57,2 | 3,9                           | 97,3 |

Usuwanie i odzyskiwanie ze ścieków zatrzymanych na kationicie M K - 2 metali (wartości średnie z 3 serii doświadczeń)

| Rodzaj metalu | Stężenie metalu w ściekach |       |         |      | Ilość zatrzymanego metalu |      | Ilość zregenerowanego metalu |      |
|---------------|----------------------------|-------|---------|------|---------------------------|------|------------------------------|------|
|               | początkowe                 |       | końcowe |      | mg/l                      | %    | mg/l                         | %    |
|               | mg/l                       | %     | mg/l    | %    |                           |      |                              |      |
| chrom         | 74,6                       | 100,0 | 43,4    | 58,2 | 31,2                      | 41,8 | 18,9                         | 60,7 |
| cynk          | 14,7                       | 100,0 | 4,0     | 27,3 | 10,7                      | 72,7 | 10,0                         | 93,1 |
| glin          | 11,0                       | 100,0 | 2,4     | 21,8 | 8,6                       | 78,2 | 7,6                          | 88,8 |
| miedź         | 8,8                        | 100,0 | 3,9     | 44,3 | 4,9                       | 55,7 | 4,1                          | 84,3 |
| ołów          | 8,5                        | 100,0 | 0,5     | 5,9  | 8,0                       | 94,1 | 7,4                          | 92,2 |
| nikiel        | 7,0                        | 100,0 | 3,2     | 45,7 | 3,8                       | 54,3 | 3,2                          | 83,0 |

Tablica 9

Usuwanie i odzyskiwanie ze ścieków zatrzymanych na kationicie Permutyt HC metali (wartości średnie z 3 serii doświadczeń)

| Rodzaj metalu | Stężenie metalu w ściekach |       |         |      | Ilość zatrzymanego metalu |      | Ilość zregenerowanego metalu |      |
|---------------|----------------------------|-------|---------|------|---------------------------|------|------------------------------|------|
|               | początkowe                 |       | końcowe |      |                           |      |                              |      |
|               | mg/l                       | %     | mg/l    | %    | mg/l                      | %    | mg/l                         | %    |
| chrom         | 74,6                       | 100,0 | 50,8    | 68,1 | 23,8                      | 31,9 | 13,7                         | 57,6 |
| cynk          | 14,7                       | 100,0 | 7,5     | 51,0 | 7,2                       | 49,0 | 6,8                          | 94,3 |
| glin          | 11,0                       | 100,0 | 3,3     | 30,0 | 7,7                       | 70,0 | 7,4                          | 95,6 |
| miedź         | 8,8                        | 100,0 | 4,4     | 50,0 | 4,4                       | 50,0 | 4,1                          | 94,0 |
| ołów          | 8,5                        | 100,0 | 3,4     | 40,0 | 5,1                       | 60,0 | 4,1                          | 80,6 |
| nikiel        | 7,0                        | 100,0 | 4,5     | 64,3 | 2,5                       | 35,7 | 2,0                          | 79,8 |

## Średni % zatrzymania zanieczyszczeń metalicznych na stosowanych kationitach

| Nazwa kationitu  | Rodzaj zatrzymanego metalu |                  |                   |                  |                  |                  |
|------------------|----------------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|
|                  | Cr <sup>+++</sup>          | Zn <sup>++</sup> | Al <sup>+++</sup> | Cu <sup>++</sup> | Pb <sup>++</sup> | Ni <sup>++</sup> |
| Lewatyt S - 100  | 61,4                       | 84,4             | 85,5              | 71,7             | 92,9             | 67,2             |
| Wofatyt F MK - 2 | 52,4                       | 77,5             | 72,7              | 65,9             | 87,0             | 57,2             |
|                  | 41,8                       | 72,7             | 78,2              | 55,7             | 94,1             | 54,3             |
| Permutyt HC      | 31,9                       | 49,0             | 70,0              | 50,0             | 60,0             | 35,7             |

Tablica 11

## Średni % odzyskania zanieczyszczeń metalicznych ze stosowanych kationitów

| Nazwa kationitu | Rodzaj odzyskiwanego metalu |                  |                   |                  |                  |                  |
|-----------------|-----------------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|
|                 | Cr <sup>+++</sup>           | Zn <sup>++</sup> | Al <sup>+++</sup> | Cu <sup>++</sup> | Pb <sup>++</sup> | Ni <sup>++</sup> |
| Lewatyt S-100   | 59,7                        | 92,4             | 82,2              | 87,2             | 94,6             | 100,0            |
| Wofatyt F       | 56,4                        | 88,6             | 90,8              | 83,8             | 93,3             | 97,3             |
| M K - 2         | 60,7                        | 93,1             | 88,6              | 84,3             | 92,2             | 83,6             |
| Permutyt HC     | 57,6                        | 94,3             | 95,6              | 94,0             | 80,6             | 79,8             |

Tablica 12

Ilość metali pozostających w ściekach po procesie jonitowania (wyniki średnie z 3 serii)

| Nazwa kationitu | Rodzaj badanego metalu mg/l |                  |                   |                  |                  |                  | Suma Cr <sup>+++</sup><br>Zn <sup>++</sup> , Al <sup>+++</sup><br>Cu <sup>++</sup> , Pb <sup>++</sup><br>Ni <sup>++</sup> , mg/l |
|-----------------|-----------------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|--|
|                 | Cr <sup>+++</sup>           | Zn <sup>++</sup> | Al <sup>+++</sup> | Cu <sup>++</sup> | Pb <sup>++</sup> | Ni <sup>++</sup> |  |
| Lewatyt         |                             |                  |                   |                  |                  |                  |  |
| S - 100         | 28,8                        | 2,3              | 1,6               | 2,5              | 0,6              | 2,3              | 38,1   |
| Wofatyt F       | 35,5                        | 3,3              | 3,0               | 3,0              | 1,1              | 3,0              | 48,90  |
| M K - 2         | 43,4                        | 4,0              | 2,4               | 3,9              | 0,5              | 3,2              | 57,40  |
| Permutyt        |                             |                  |                   |                  |                  |                  |  |
| HC              | 50,8                        | 7,5              | 3,3               | 4,4              | 3,4              | 4,5              | 73,9   |

Porównanie efektywności usunięcia metali w stosowanych metodach oczyszczania  
ścieków

|   | Rodzaj badanego metalu |                  |                   |                  |                  |                  | Suma<br>Cr <sup>•••</sup> , Zn <sup>••</sup><br>Al <sup>•••</sup> , Cu <sup>••</sup><br>Pb <sup>••</sup> , Ni <sup>••</sup><br>mg/l | %<br>usunię-<br>cia |
|---|------------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|---|---------------------|
|   | Cr <sup>•••</sup>      | Zn <sup>••</sup> | Al <sup>•••</sup> | Cu <sup>••</sup> | Pb <sup>••</sup> | Ni <sup>••</sup> |   |                     |
| Ścieki surowe   | 77,8                   | 14,7             | 11,0              | 8,8              | 8,5              | 7,0              | 127,8   | 0,0                 |
| Ścieki zubożone<br>pH = 7,3   | 38,3                   | 14,6             | 10,5              | 1,1              | 8,3              | 7,0              | 79,8  | 37,5                |
| Ścieki zubożone<br>do pH = 8,0 przy<br>uprzedniej redukcji<br>Cr <sup>VI</sup> do Cr <sup>III</sup> | 0,0                    | 8,4              | 8,1               | 0,2              | 5,8              | 6,0              | 28,5  | 77,6                |
| Proces cementacji   | (77,8)                 | 11,1             | (11,0)            | 0,0              | 3,7              | 1,8              | 105,4   | 17,5                |
| Lewatyt S - 100   | 28,8                   | 2,3              | 1,6               | 2,5              | 0,6              | 2,3              | 38,1  | 70,2                |
| Wofatyt F   | 35,5                   | 3,3              | 3,0               | 3,0              | 1,1              | 3,0              | 48,9  | 61,7                |
| MK - 2  | 43,4                   | 4,0              | 2,4               | 3,9              | 0,5              | 3,2              | 57,4  | 55,1                |
| Permutyt HC   | 50,8                   | 7,5              | 3,3               | 4,4              | 3,4              | 4,5              | 73,9  | 42,2                |

3 porcjach po 100 ml, z uprzednio stosowaną szybkością. W poszczególnych porcjach kwasu oznaczano obecność badanych metali.

Cykl doświadczeń dotyczący usuwania i odzyskiwania metali ze ścieków powtarzano 3-krotnie.

Wyniki tych oznaczeń zebrano w tablicach 6-9 oraz 10-12, gdzie zestawiono wyniki średniego stopnia zatrzymania zanieczyszczeń metalicznych, średni procent odzyskania metali w procesie regeneracji oraz pozostałość metali w ściekach po procesie usuwania na jonitach. Natomiast w tablicy 13 zestawiono efekty usunięcia metali w stosowanych metodach oczyszczania ścieków z produkcji odczynników chemicznych.

#### Omówienie wyników

Różnorodny układ produkcji Przedsiębiorstwa Przemysłowo-Handlowego "Polskie Odczynniki Chemiczne" w ścisły sposób rzutuje na skład ścieków, które wykazują w czasie bardzo dużą zmienność. Ścisła charakterystyka ścieków tego przedsiębiorstwa wymagałaby wieloletniej systematycznej obserwacji, stworzenia statystyki i dopiero na podstawie uogólnień byłoby możliwe określenie jakościowego rodzaju występujących zanieczyszczeń oraz zakresu stężeń, w których zanieczyszczenia te mogą się wahać. Jednak już przeprowadzone w odstępach kilku tygodni analizy wykazały, że ścieki te można zaliczyć do silnie zanieczyszczonych ścieków przemysłowych.

Jak widać z tablicy 1 charakteryzują się one bardzo niskim pH w granicach 2,4-2,8 oraz kwasowością ogólną dochodzącą do 15 mval/l. Zawierają także znaczne ilości zarówno azotu mineralnego (poz. 5-6 cytowanej tablicy), jak i organicznego rzędu ponad 200 mg/l N.

Stosunkowo duże zasolenie ścieków w postaci przede wszystkim chlorków i siarczanów, obok siarczynów i siarkowodoru uniemożliwiają ich wprowadzenie do kanalizacji miejskiej. Bardzo duże chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) jest niewątpliwie rezultatem utle-

niania związków organicznych jak i zużyciem się tlenu na utlenienie siarkowodoru i siarczynów oraz innych związków redukujących. Duża sucha pozostałość badanych ścieków w przewodzie spowodowana związkami mineralnymi oraz zawiesinami w pełni pozwala zakwalifikować te ścieki do stężonych i kłopotliwych dla kanalizacji miejskiej. Ponadto obecność w nich bardzo znacznych ilości metali (tablica 2) predystynuje je w pierwszym rzędzie do zubożniania i usunięcia zanieczyszczeń metalicznych.

Stopień oczyszczenia tych ścieków winien zagwarantować przede wszystkim:

- 1) uniknięcie korozji materiałów budowlanych, z których wykonane są kolektory ściekowe i studzienki rewizyjne,
- 2) uniknięcie powstawania osadów i zamulania kolektorów,
- 3) uniknięcie jakiegokolwiek wpływu ścieków przemysłowych na oczyszczalnię miejską, w przypadku wspólnego ich oczyszczania ze ściekami miejskimi.

Zastosowanie do zubożniania mleka wapiennego wykazało, jak widać z tablicy 3, że metodą tą można uzyskać nie tylko pożądane podwyższenie pH i zmniejszenie kwasowości ścieków, ale także w z znacznym stopniu usunięcie ze ścieków obecnych w nich metali. Wprawdzie usunięcie chromu wynosiło tylko około 50% (tablica 3) to jednak dotyczy to zapewne przede wszystkim chromu trójwartościowego, oraz części chromu sześciowartościowego. Również usunięcie innych obecnych w ściekach metali - jak to już podawano w części doświadczalnej - nie było zadawalające, z wyjątkiem miedzi, ulegającej w tych warunkach w znacznym stopniu usunięciu.

Biorąc pod uwagę bardzo dużą ilość siarczanów w ściekach, dochodzącą nawet do 2480 mg/l  $\text{SO}_4$  i obecność metali mogących się wytrącać w postaci wodorotlenków nie stosowano w tym procesie żółć alkalicznych.

Jak widać z przedstawionych danych i ilustrujących je tablic, proces zobojętnienia nie był wystarczający do zadawalającego usunięcia metali ze ścieków, bez zbytniego ponad miarę podwyższenia pH unieszkodliwianych ścieków. Z tego względu do usuwania metali zastosowano proces cementacji, który mógłby być stosowany przed zobojętnianiem ścieków, w którym pozostałe jeszcze po cementacji metale mogłyby zostać w dalszym ciągu usuwane.

Jak widać z tablicy 4 zastosowanie do wypierania metali z roztworu żelaza w postaci wiórów pozwoliło na całkowite usunięcie wyłącznie miedzi. Inne brane tu pod uwagę metale, jak nikiel, ołów, i cynk były usuwane w tym procesie odpowiednio w 74,3%, 56,4% i 24,9%. Powodowało to pozostawanie w ściekach 1,8 mg/l  $Ni^{++}$ , 3,7 mg/l  $Pb^{++}$ , i 11,1 mg/l  $Zn^{++}$  oraz podwyższenie się zawartości żelaza dwuwartościowego, które przechodziło do roztworu, w 1225% tj. do końcowej zawartości 49,0 mg/l  $Fe^{++}$ . Niewątpliwie zastosowanie po procesie cementacji, który jak wiadomo może zachodzić w ośrodku kwaśnym, zobojętniania unieszkodliwianych ścieków, pozwoli na usunięcie dalszych ilości tych metali, jak to już opisano poprzednio. Jednak metody te, zarówno zobojętnianie jak i cementacja dają znaczne ilości osadów, w których zawarte są również metale, najczęściej w postaci wodorotlenków lub wolnej, co uniemożliwia wtórne ich wykorzystanie, a więc powoduje znaczne straty ekonomiczne.

Odzyskiwanie wielu cennych substancji ze ścieków, między innymi i metali, może zapewnić metoda jonitowa, pozwalająca w czasie odpowiednio przeprowadzonej regeneracji na zateżenie usuwanych substancji. Zgodnie z zasadą wymiany jonowej metale powinny być usuwane na kationitach. Stosowane kationity (tablica 5) pozwalają po jednorazowym sączeniu na usunięcie w znacznym stopniu zawartych w ściekach metali. I tak w zależności od kationitu poszczególne metale były usuwane: na Lewatycie S-100 od 61,4% dla chromu do

92,9% dla ołowiu (tablica 6). Zastosowanie Wofatytu F dawało już mniejszy stopień zatrzymania, gdyż od 52,4% dla chromu do 87,0% ołowiu dla (tablica 7). Kationit MK-2 pozwalał usunąć ze ścieków ołów w 94,1%, natomiast inne metale w znacznie mniejszym stopniu (tablica 8). Najniższy jednak stopień usunięcia zaobserwowano na Permutycie HC (kationit słabo kwaśny), gdyż tylko 31,9% dla chromu i 70,0% dla glinu (tablica 9). W efekcie, jak widać z tablicy 10 chrom był najlepiej usuwany na Lewatycie S-100, bo w 61,4%, a najsłabiej na Permutycie. Podobnie było dla innych metali z wyjątkiem ołowiu, który w najwyższym, bo 94,1% był usuwany na kationicie MK-2. Wobec tego po tym procesie największa ilość, bo aż 73,9 mg/l metali, pozostawała w ściekach przepuszczanych przez kationit Permutyt HC, a najmniejsza, ale jeszcze i tak stosunkowo duża bo 38,1 mg/l, po Lewatycie S-100 (tablica 12), co dawało 70,2% usunięcia tych metali.

Osobnym i bardzo ważnym problemem było odzyskiwanie zatrzymanych na jonitach metali przy ich regeneracji. Stopień na ten był stosunkowo wysoki i w wyraźny sposób zależał od początkowej ilości danego metalu w ściekach, czego przykładem może być chrom (tablica 6-9 i 11), którego stopień odzyskania w zależności od jonitu wynosi 56,4% zatrzymanego metalu dla Wofatytu F i 60,7%, dla MK-2 (tablica 11). Biorąc jednak pod uwagę bezwzględnie ilości odzyskanego chromu były one najwyższe dla Lewatyty S-100, który zatrzymywał największe ilości tego metalu (tablica 5-9) Inne metale udało się zregenerować w znacznie wyższym stopniu, bo od 79,8% do 100% dla niklu (tablica 11), I tu jednak liczbowo biorąc największe ilości zatrzymanych metali były w przypadku Lewatyty S-100, gdyż z ogólnej ilości 127,8 mg/l metali 89,7 mg było zatrzymane na tym jonicie, z czego 64,2 mg/l czyli 71,6% odzyskiwano w procesie regeneracji. Odnośnie ilości roztworu kwasu stosowanego do regeneracji, to analiza poszczególnych 100 ml porcji tego odczynnika

po przepuszczeniu przez jonit, wykazała, że już pierwsze 100 ml usuwało z jonitu 45-70% zatrzymanych metali, drugie 15-40%, a trzecie od 0 do 15%. Takie rozmieszczenie metali w roztworze regenerującym wyraźnie świadczy, że ilość jego była wystarczająca.

Reasumując należy stwierdzić, że najefektywniejszą metodą usuwania metali umożliwiającą jednocześnie ich znaczne odzyskanie okazała się metoda jonitowa (tablica 13), po którym to dopiero procesie należałoby badane ścieki poddać zobojętnianiu, co pozwoliłoby niewątpliwie na unieszkodliwienie dalszych zanieczyszczeń i na wprowadzenie tych ścieków do kanalizacji miejskiej, szczególnie przy znacznym stopniu rozcieńczania ściekami bytowo-gospodarczymi.

### Wnioski

1. Badane ścieki z PPH "POCh" charakteryzowały się wysokim stężeniem zanieczyszczeń oraz zmiennością składu, ze szczególnym uwzględnieniem bardzo wysokiej kwasowości i stężenia metali.

2. Przed procesem unieszkodliwiania należy zredukować chrom sześciowartościowy i ew. dopiero wtedy wprowadzić zobojętnianie przy górnej dopuszczalnej granicy  $pH = 9,0$ .

3. Zobojętnienie ścieków do  $pH = 9,0$  pozwala na usunięcie metali w ok. 80%, co przy odpowiednim rozcieńczeniu pozwala wprowadzić je do kanalizacji miejskiej.

4. Proces cementacji nie daje zadowalających wyników i może poprzedzać proces zobojętniania.

5. Stwierdzono przydatność jonitów do usuwania i odzyskiwania metali ze ścieków i możliwość zastosowania tej metody np. w oczyszczalniach oddziałowych.

## LITERATURA

- [1] Rozporządzenie Ministra Gosp. Kom. z dnia 11 lutego 1963 r. Dz.U. PRL Nr 15 z dnia 4 kwietnia 1963, poz. 80
- [2] Rozporządzenie Prezesa Rady Ministrów z dnia 28 lutego 1962 r. Dz.U. PRL Nr 17 z dnia 16 marca 1962 r, poz. 75.
- [3] Sziszkin Z.N., Karelin J.A., Kożobanow S.K., Jakowlew S.W.: "Kanalizacja", Gos. Izd. Lit. po Stroit. Archit., Moskwa 1961.
- [4] Chojnacki A.: "Technologia Ścieków Przemysłowych" tom I, PWN, Łódź-Warszawa, 1964.
- [5] Zbiorowe: "Gospodarka wodno-ściekowa w hutnictwie", NOT, Katowice, 1964.
- [6] Brodskij A.I.: "Fiziczeskaja chimija, Gostchimizdat, Moskwa, 1948.
- [7] Koziorowski B., Kucharski J.: "Ścieki przemysłowe" WNT, Warszawa, 1964.
- [8] Weiner R.: "Die Abwässer in der Metallindustrie", wyd. naukowe, Gos. Naucz. Techn. Izda Moskwa, 1962.
- [9] Czmutow W.: "Wymiana jonowa i jej zastosowanie", PWN, Warszawa 1962.
- [10] Rabek T.: "Teoretyczne podstawy syntezy polielektrolitów i wymienniczy jonowych" PWN, Warszawa, 1960
- [11] Tatur H., Nowakowski W.: "Jonity teoria i zastosowanie w przemyśle", PWT, Warszawa, 1955.
- [12] Riabczikow D., Citowicz J.: "Jonoobmiennyje smoły i ich primienienije, Izda A.N. SSSR, Moskwa 1962.
- [13] Szkorbatowa T.L., Ryżowa L.I.: "Jonoobmiennyje izwleczeniye niklja, cynka i chroma iz stożnych wod galwanizerskich cechow" - w zbiorze: Promyszlennaja kanalizacja i oczistka wod, Izd. Budiwielnik, Kijew, 1966.
- [14] Zdybiewska M., Szmura A.: "Próby zastosowania jonitów do odzyskiwania i unieszkodliwiania niektórych substancji zawartych w ściekach przemysłowych" - Zeszyty Naukowe Polit. Śląsk. Inżynieria Sanitarna z. 9, 168, Gliwice 1966.
- [15] Łurie J.J., Rybnikowa A.I.: "Metody analizy ścieków przemysłowych", PWT, Warszawa, 1955 oraz wydanie rosyjskie Moskwa, 1966.

- [16] Hermanowicz W., Dożańska W., Sikorowska C., Kelus J.: "Fizyczno-chemiczne badania ścieków miejskich i osadów ściekowych", Arkady, Warszawa, 1967.
- [17] Dożańska W.: "Występowanie i oznaczanie cyjanów w ściekach" Roczniki PZH, 6, 517, (1957)
- [18] Sztarfrowski P.: "Badania nad oznaczaniem węglowodorów aromatycznych w wodzie i ściekach z produkcji styrenu" - Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 35, 306, (1961).
- [19] Zdybiewska M.: "Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu w wodzie i ściekach/ - Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 34, 254 (1960).
- [20] Samuelson O.: "Jonity w chemii analitycznej," PWN, Warszawa, 1958.

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

Ze względu na bardzo szeroki asortyment produkcji, ścieki charakteryzowały się ogromną różnorodnością, zarówno pod względem jakościowym, jak i ilościowym, w zależności od etapu produkcji.

Na podstawie przeprowadzonych analiz ustalono, że ścieki te wymagają przede wszystkim zubożenia, ze względu na bardzo niskie pH (2,4-2,8) oraz usuwania metali, zawartych w nich w znacznych ilościach.

Wobec tego zastosowano tu neutralizację przy pomocy mleka wapniowego, badając jednocześnie stopień usuwania metali (przede wszystkim chromu) w tym procesie. Ponadto przeprowadzono próby nad usuwaniem metali, jak: chrom, cynk, miedź, nikiel, ołów, glin i żelazo w procesie cementacji oraz na jonitach, stosując następnie regenerację tych ostatnich. Metoda jonitowa, jako dająca możliwość w wysokim stopniu odzyskania zatrzymanych metali ze ścieków, wydaje się bardzo obiecująca, ale wymaga potwierdzenia wyników badań w skali ułamkowo-technicznej..

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЮ СТОЧНЫХ ВОД ИЗ ПРОИЗВОДСТВА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ

### Р е з ю м е

Ввиду очень широкого ассортимента производства, сточные воды отмечались огромной разновидностью как по качеству так и по количеству, в зависимости от этапа производства.

На основании проведенных анализов решено, что эти сточные воды, прежде всего, требуют нейтрализации ввиду очень низкого рН (2,4-2,8) и удаления содержащихся в них в значительном количестве металлов.

Затем применено здесь нейтрализацию при помощи известкового молока, исследуя одновременно степень удаления металлов (прежде всего хрома) в этом процессе

Кроме того, делались попытки удалить такие металлы как: хром, цинк, медь, никель, свинец, алюминий и железо в процессе цементации а также на ионитах, применяя далее восстановление этих последних. Ионитовый метод, дающий возможность регенерировать задержанные металлы из сточных вод, кажется очень перспективным, но требует подтверждения результатов исследований в дробно-техническом масштабе.

RESEARCHES OF NEUTRALIZATION OF  
SEWAGE FROM REAGENTS PRODUCTION

S u m m a r y

On the ground of very wide range of reagents production the sewage was characterized with enormous diversity both on account of quality and quantity according to production stage.

On the base of analysis was ascertained, that this sewage should be above all neutralized on the ground of very low pH (2,4-2,8) and it is necessary to remove the metals which are in the sewage in great quantities contained.

So, it was apply the neutralization by means of milk of lime, testing at the same time the stage of metals removing (above all Cr) in this process. Moreover it was testing the removing of metals: chromium, zinc, copper, nickel, lead, aluminium and iron in the cementation process and on the ion exchangers, applying next the regeneration of the last one. The ion exchanging method, which gives the possibility of recovery to the high degree the metals to be detained in the sewage, seems very promising, but it requires the confirmation of results of researches in the fractional-technical scale.