

# **SKUTECZNOŚĆ USUWANIA METALI CIĘŻKICH ORAZ ARSENU ZE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH HUTY MIEDZI GŁÓGÓW NA PRZYKŁADZIE OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW HM I NALEŻĄCEJ DO SPÓŁKI „ENERGETYKA” SP. Z O.O.**

*Autor: Marek Rublowski*

„Energetyka” Sp. z o.o., Lublin

Oczyszczalnia ścieków HM I spółki „Energetyka” Wydział W-3 w Głogowie została wybudowana na potrzeby oczyszczania ścieków powstających na obszarze Huty Miedzi „Głogów” I w stopniu wymaganym pozwoleniem wodnoprawnym na zrzut ścieków oczyszczonych do rzeki Odry.

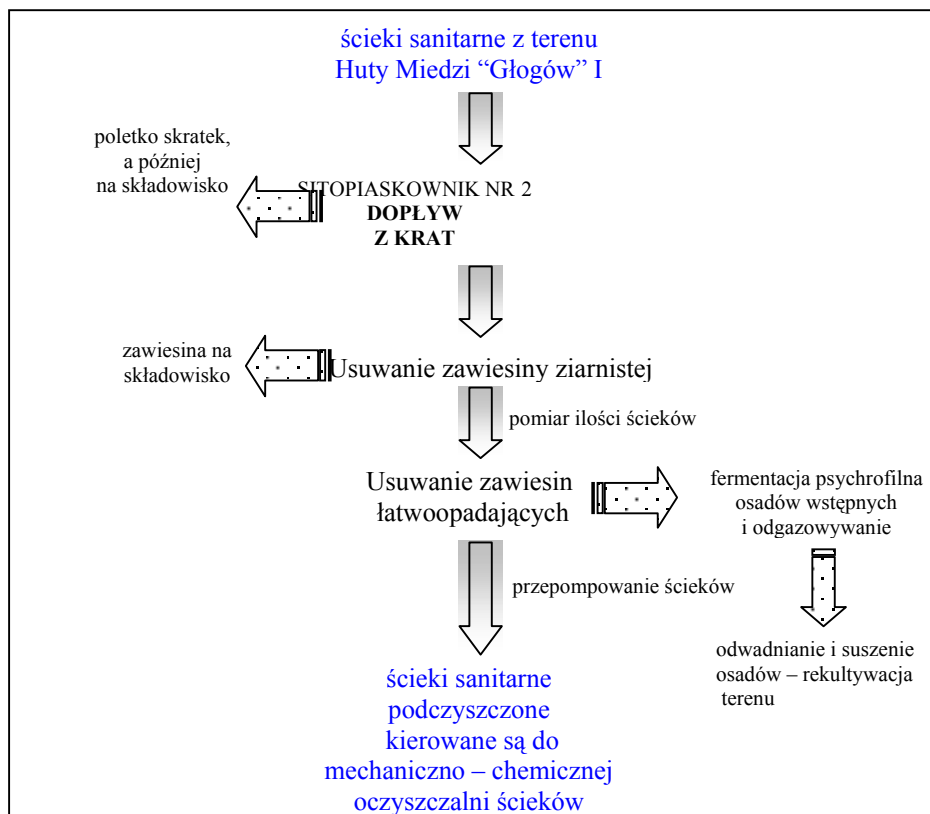
Do oczyszczalni ścieków doprowadzane są ścieki powstające na terenie Huty Miedzi „Głogów I”, które można podzielić na trzy grupy ścieków:

- a) ścieki bytowo-gospodarcze (sanitarne) pochodzące z przyborów sanitarnych, łaźni, stołówek, pralni itp. znajdujących się na terenie Huty Miedzi „Głogów I”, odprowadzane do kanalizacji sanitarnej, dalej do podczyszczalni ścieków sanitarnych, a następnie do mechaniczno-chemicznej oczyszczalni ścieków,
- b) ścieki kwaśne (ścieki przemysłowe zawierające wysokie stężenia metali ciężkich, kwaśno-alkaliczne) wytwarzane w: Wydziale Kwasu Siarkowego wraz ze zlewnią, Wydziale Elektorafinacji i Metali Towarzyszących, Wydziale Ołowiu, Oddziale Instalacji Odsiarczania Spalin, elektrociepłowni, odpylni konwertorowej, laboratoriach chemicznych, odcieki z wysypiska odpadów komunalno-przemysłowych w Biechowie, ścieki z rampy rozładunkowej wapna i centralnej wytwórni mleka wapiennego, ścieki kwaśno-alkaliczne ze stacji demineralizacji wody. W/w ścieki odprowadzane są do wspólnej kanalizacji określanej jako „kwaśna” i dalej do stacji neutralizacji.
- c) ścieki przemysłowo-deszczowe: wody z odmulania obiegów zamkniętych wody przemysłowej (z wyłączeniem mokrego odpylania gazów gardzieliowych), awaryjnie wody z chłodzenia anod, z płukania filtrów sorpcyjnych i antracytowych, ścieki podekarbonizacyjne ze stacji demineralizacji wody, ścieki z Instalacji Odsiarczania Spalin, elektrociepłowni, ścieki z mycia

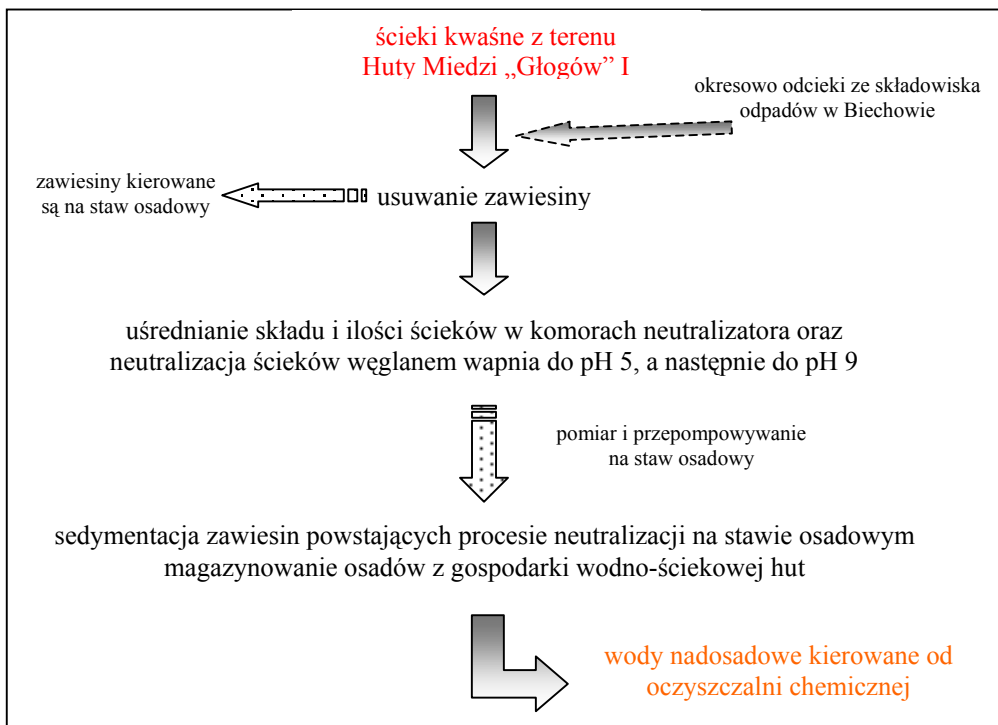
posadzek hal, czyszczenia dróg zakładowych. Wody opadowe z terenów utwardzonych Huty Miedzi „Głogów I” (z wyłączeniem zlewni Wydziału Kwasu Siarkowego i Ołowiu), W/w ścieki trafiają do kanalizacji przemysłowo-deszczowej i wraz ze ściekami przemysłowymi oczyszczane są w oczyszczalni mechaniczno-chemicznej.

Oczyszczalnia ścieków składa się z: podczyszczalni ścieków sanitarnych, stacji neutralizacji ścieków kwaśnych, oczyszczalni mechanicznej i chemicznej. Chcąc ułatwić zrozumienie procesu technologicznego oczyszczania ścieków, poniżej przedstawiono w układzie schematycznym podczyszczalnię ścieków sanitarnych i stację neutralizacji ścieków kwaśnych. Zadaniem tych elementów oczyszczalni jest „przygotowanie” dwóch strumieni ścieków (ścieków sanitarnych i kwaśnych) do dalszego (wspólnego) oczyszczania ze ściekami przemysłowo-deszczowymi w części mechaniczno-chemicznej oczyszczalni.

Rys.1 Podczyszczalnia ścieków sanitarnych.



Rys.2 Stacja neutralizacji ścieków kwaśnych.

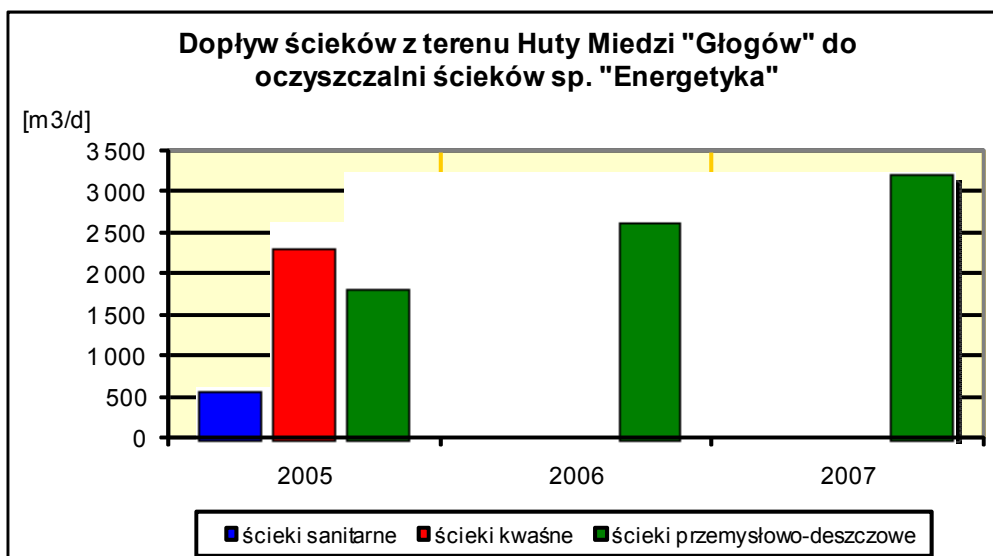


Ścieki przemysłowo-deszczowe wraz z podczyszczonymi ściekami sanitarnymi oraz wodami nadosadowymi („ścieki kwaśne po sedymentacji”) trafiają do mechaniczno-chemicznej oczyszczalni ścieków, której układ technologiczny przedstawiono na rysunku 3.



Zadaniem podstawowym każdej oczyszczalni ścieków jest ochrona środowiska wodnego, poprzez skuteczne usuwanie ze ścieków zanieczyszczeń i osadów oraz substancji w nich rozpuszczonych, koloidów i zawiesin w procesie technologicznym. Zadanie jest trudne (wymaga nie tylko dobrych technologii, ale również dużej wiedzy fachowej obsługi oczyszczalni), gdyż skład ścieków (rys.5) oraz natężenie ich dopływu (rys.6) do oczyszczalni jest dość różnicowane.

Rys. 4 Natężenie dopływu ścieków do oczyszczalni w latach 2005-2007.



Rys. 5 Tabela przedstawiająca średnie stężenia substancji (w mg/dm<sup>3</sup>) w ściekach dopływających do oczyszczalni w latach 2005-2007.

Rodzaj ścieków na dopływie do oczyszczalni	Rok	ChZT	zawiesina	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Cl <sup>-</sup>	Cu	Pb	Zn	Ni	subst.rozpuszczone	suma met.	Fe	utleniaj.	As
ścieki sanitarne	2005	105,06	172,08	99,32	69,45	2,033	2,168	0,690	0,111	584,872	5,002	1,59	31,55	0,697
	2006	163,79	128,31	119,37	55,87	4,988	4,729	0,969	0,246	569,546	10,933	3,33	45,55	1,023
	2007	142,59	85,98	89,04	56,24	0,663	1,249	0,756	0,063	508,889	2,825	1,21	24,08	0,210
ścieki kwaśne	2005	95,61	1 002,43	28 098,46	813,44	12,039	12,137	110,762	6,569	34 973,634	141,506	113,76	69,17	67,430
	2006	59,18	593,17	20 558,70	577,69	12,694	13,414	68,149	10,286	29 142,609	104,528	5,92	43,11	95,127
	2007	64,41	367,69	17 300,25	665,62	8,545	17,243	53,226	16,601	21 149,884	95,615	10,85	30,21	94,307
ścieki przemysłowo-deszczowe	2005	61,74	441,86	279,87	275,26	1,619	3,532	2,286	0,102	978,738	7,539	4,26	22,57	0,500
	2006	87,41	279,05	265,13	219,19	1,837	3,862	1,534	0,104	832,834	7,321	5,44	27,99	0,900
	2007	74,28	319,14	262,18	253,00	2,036	3,662	1,283	0,100	887,821	7,080	5,64	19,21	0,918

Jak wynika z powyższej tabeli ścieki sanitarne (bytowo-gospodarcze) powstające na terenie Huty Miedzi „Głogów I” charakteryzują się niską zawartością zawiesin. Tlenowe wskaźniki zanieczyszczenia są w tych ściekach niższe niż w typowych ściekach bytowo-gospodarczych. Niskie są też zawartości chlor-

ków i siarczanów, co wynika z jakości wody pitnej. Natomiast znacznie wyższe niż w typowych ściekach bytowo-gospodarczych są zawartości metali ciężkich, co wynika z charakteru produkcji zakładu. Ścieki kwaśne charakteryzują się bardzo wysokimi stężeniami siarczanów, chlorków i metali ciężkich, zaś ścieki przemysłowo-deszczowe mają skład typowy dla ścieków z tej gałęzi produkcji. Jednakże z punktu oceny efektywności oczyszczania znaczenie ma skład ścieków oraz wielkość ich dopływu do oczyszczalni mechaniczno-chemicznej, czyli mieszanina ścieków sanitarnych wstępnie podczyszczonych (oczyszczanie mechaniczne i fermentacja osadów w osadnikach Imhoffa), wód nadosadowych (wody powstające wskutek deponowania zneutralizowanych ścieków kwaśnych na stawie osadowym) i ścieków przemysłowo-deszczowych po oczyszczeniu mechanicznym (krata, piaskownik i osadniki wstępne). Ścieki te pozbawione są ciał stałych, wleczonych i pływających, zawiesin ziarnistych i łatwoopadających, a ich skład przedstawiono na rys. 6.

Rys. 6 Tabela przedstawiająca średnie stężenia i ładunki poszczególnych oznaczeń w ściekach wytworzonych dopływających do oczyszczalni ścieków w latach 2005-2007.

rok	ilość ścieków-m <sup>3</sup>	jednostka	ChZT	zawiesina	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Cl	sub.rozp.	utlenial.	
2005	1 733 694	stężenie (mg/dm <sup>3</sup> )	83,97	677,60	13 748,12	508,71	17 414,01	46,380	
2006	1 912 459	stężenie (mg/dm <sup>3</sup> )	85,40	382,06	8 025,96	337,76	11 652,38	35,810	
2007	2 318 914	stężenie (mg/dm <sup>3</sup> )	76,05	319,18	7 230,08	405,35	9 159,48	24,130	
c.d. oznaczeń			Cu	Pb	Zn	Ni	Fe	As	suma met.
2005	1 733 694	stężenie (mg/dm <sup>3</sup> )	6,728	7,523	54,685	3,240	57,01	32,989	72,175
2006	1 912 459	stężenie (mg/dm <sup>3</sup> )	6,361	7,623	26,999	4,023	5,38	37,027	44,992
2007	2 318 914	stężenie (mg/dm <sup>3</sup> )	4,587	9,022	22,526	6,859	7,40	39,131	43,000

Proces ich chemicznego oczyszczenia polega na korekcie odczynu ścieków do pH=8,0÷8,5; koagulacji ścieków związkami żelaza Fe<sup>+3</sup> w ilości 100-120 g/m<sup>3</sup> ścieków, wodą chlorowaną w ilości 7g Cl<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> ścieków w zależności od jakości ścieków, dozowaniu flokulantu anionowego w ilości ok. 0,40 ÷ 0,90 g/ m<sup>3</sup> ścieków.

Mleko wapienne do korekty odczynu dozowane jest przed komorą szybkiego mieszania, PIX i woda chlorowana dozowane są za komorą szybkiego mieszania, a flokulant za kanałem labiryntowym. Ścieki wymieszane z chemikaliami przepływają do komór flokulacji (gdzie tworzy się zawiesina koloidowa) zablokowanych z osadnikami pokoagulacyjnymi, gdzie następuje proces łączenia się zawiesiny koloidowej i sedymentacja osadów. Przyjęty proces

chemicznego oczyszczenia zakłada redukcję: związków organicznych, zawiesiny i metali ciężkich do wymogów pozwolenia wodno-prawnego. Ścieki oczyszczone po osadnikach pokoagulacyjnych odpływają opomiarowanym kolektorem do odbiornika - rzeki Odry. Część ścieków oczyszczonych po osadnikach pokoagulacyjnych w ilości średniej ok.  $Q=200 \text{ m}^3/\text{h}$  kierowana jest do Stacji Odnowy Ścieków na stację filtrów do ich ponownego wykorzystania.

Skład ścieków po chemicznej oczyszczalni ścieków przedstawiono w tabeli poniżej (rys.8), jest to jednocześnie skład ścieków, które trafiają już do odbiornika-rzeki Odry.

Ścieki oczyszczone w oczyszczalni charakteryzują się na ogół niskimi wskaźnikami i stężeniami zanieczyszczeń. Nie przekraczają wartości dopuszczalnych określonych w decyzji wodnoprawnej Wydziału Ochrony Środowiska Urzędu Wojewódzkiego we Wrocławiu Oddział Zamiejscowy w Legnicy z dnia 12.07.2001r. nr OŚ.le.I.6811-2/6/2001 na szczególne korzystanie z wód, w zakresie odprowadzania do rzeki Odry mieszaniny oczyszczonych ścieków sanitarnych, przemysłowych i wód opadowych z oczyszczalni ścieków HMG I oraz na eksploatację urządzeń służących do oczyszczania ścieków.

Rys. 7 Tabela przedstawiająca średnie stężenia i ładunki poszczególnych oznaczeń w ściekach po oczyszczalni chemicznej (kolektor) w latach 2005-2007.

rok	ilość	jednostka	ChZ	zawiesina	SO -	Cl	sub.rozp.	utleniaj.	
dopuszczalna wartość stężenia wg decyzji wodnoprawnej			125	35	suma chlorków i siarczanów (3200/2300)*		5000		
2005	605 426	stężenie (mg/dm <sup>3</sup> )	27.28	11,97	664,61	614,77	2 228,49	6,686	
2006	875 999	stężenie (mg/dm <sup>3</sup> )	33.62	8,31	692,26	712,97	2 447,03	7,643	
2007	1 109 542	stężenie (mg/dm <sup>3</sup> )	26.74	8,55	806,77	595,24	1 685,32	4,256	
<i>c.d.</i>			Cu	Ph	Zn	Ni	Fe	As	suma
dopuszczalna wartość stężenia wg decyzji wodnoprawnej			0.5	0.5	2.0	0.5	10	0.1	
2005	605	stężenie (mg/dm <sup>3</sup> )	0.039	0.127	0.107	0.107	0.44	0.032	0.380
2006	875	stężenie (mg/dm <sup>3</sup> )	0.041	0.179	0.047	0.096	0.36	0.308	0.370
2007	1 109	stężenie (mg/dm <sup>3</sup> )	0.041	0.165	0.051	0.080	0.32	0.042	0.345

\* wielkości uzależnione od natężenia przepływu pierwsza dla Ośr.d=8 800 m<sup>3</sup>/d; druga dla Q max d=18000 m<sup>3</sup>/d

Rys. 8 Tabela przedstawiająca stopień redukcji stężeń poszczególnych wskaźników (ścieki surowe na dopływie do oczyszczalni a ścieki oczyszczone na dopływie do odbiornika-Odra) w latach 2005-2007.

wskaźnik	stężenie na dopływie do oczyszczalni chemicznej	stężenie w ściekach oczyszczonych	stopień redukcji	stężenie na dopływie do oczyszczalni chemicznej	stężenie w ściekach oczyszczonych	stopień redukcji	stężenie na dopływie do oczyszczalni chemicznej	stężenie w ściekach oczyszczonych	stopień redukcji
	mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	%	mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	%	mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	%
ROK	2005			2006			2007		
ChZT	93,970	27,280	<b>-70,97</b>	85,400	35,970	<b>-57,88</b>	76,050	26,740	<b>-64,84</b>
zawiesina	677,600	11,970	<b>-98,23</b>	382,060	34,000	<b>-91,10</b>	319,180	8,550	<b>-97,32</b>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	13 748,120	664,610	<b>-95,17</b>	8 025,960	651,140	<b>-91,89</b>	7 230,080	806,770	<b>-88,84</b>
Cl	508,710	614,770	<b>20,85</b>	337,760	708,570	<b>109,79</b>	405,350	595,240	<b>46,85</b>
subst. rozp.	17 414,010	2 228,490	<b>-87,20</b>	11 652,380	2 357,470	<b>-79,77</b>	9 159,480	1 685,320	<b>-81,60</b>
utleniajn.	46,380	6,690	<b>-85,58</b>	35,810	9,750	<b>-72,77</b>	24,130	4,260	<b>-82,35</b>
Cu	6,728	0,039	<b>-99,42</b>	6,361	0,391	<b>-93,85</b>	4,587	0,041	<b>-99,11</b>
Pb	7,523	0,127	<b>-98,31</b>	7,623	0,650	<b>-91,47</b>	9,022	0,165	<b>-98,17</b>
Zn	54,685	0,107	<b>-99,80</b>	26,999	0,444	<b>-98,36</b>	22,526	0,051	<b>-99,77</b>
Ni	3,240	0,107	<b>-96,70</b>	4,023	0,185	<b>-95,40</b>	6,859	0,080	<b>-98,83</b>
Fe	57,010	0,442	<b>-99,22</b>	5,380	1,256	<b>-76,65</b>	7,400	0,317	<b>-95,72</b>
As	32,989	0,032	<b>-99,90</b>	37,027	1,009	<b>-97,27</b>	39,131	0,042	<b>-99,89</b>
suma metali	72,175	0,380	<b>-99,47</b>	44,992	1,677	<b>-96,27</b>	43,000	0,345	<b>-99,20</b>

Skuteczność usuwania zanieczyszczeń w ciągu urządzeń zabezpieczających wody rzeki Odry przed zanieczyszczeniem określona została na podstawie znajomości stężeń zanieczyszczeń ścieków surowych dopływających do oczyszczalni ścieków i ścieków oczyszczonych odprowadzanych do odbiornika-rzeki Odry. Obliczenia wykonano dla lat 2005-2007 a wyniki przedstawiono w tabeli na rys.8.

Jak wynika z powyższych obliczeń, ścieki po przejściu przez urządzenia oczyszczające pozbawione są zanieczyszczeń w bardzo wysokim stopniu. Jedynie zawartość chlorków wzrasta w stosunku do ich zawartości w ściekach dopływających do oczyszczalni chemicznej oraz w niewielkim stopniu wskaźników tlenowych.