

USUWANIE METALI CIĘŻKICH Z CIEKŁYCH ODPADÓW
Z LABORATORIUM DYDAKTYCZNEGO
CHEMII NIEORGANICZNEJ

MARIAN TUREK¹, TEOFIL KOROLEWICZ¹, JACEK MAJEWSKI²

¹ Politechnika Śląska, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, ul. Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice

² Politechnika Śląska, Instytut Chemii i Technologii Organicznej, ul. Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice

KOMUNIKAT

Keywords: chemical wastes, heavy metals.

REMOVAL OF HEAVY METALS FROM LIQUID WASTES IN STUDENTS
LABORATORY OF INORGANIC CHEMISTRY

In order to work out a procedure of diminishing the amount of heavy metals, barium and strontium in wastes, laboratory wastes were collected and investigated. The analysis revealed that mercury and silver are present only in the precipitate, as well as about 2/3 amount of lead, bismuth and cobalt. Other elements occur mainly in solution. It was also found that there was no justification for the separate segregation of particular analytical groups of elements, especially in the cases where it is difficult to enforce requirement of collecting wastes in proper containers. Solid wastes were divided into two groups: 1 – containing mercury and 2 – without mercury content. Metals were eliminated in the form of sulphides and hydroxides by their precipitation with sodium sulphide, flocculation, sedimentation and dehydration. Solutions left after metals separation meet requirements for wastes, which can be disposed of the sewage system.

Streszczenie

W celu opracowania sposobu zmniejszenia ilości metali ciężkich oraz baru i strontu w ściekach zebrano eksperymentalnie ścieki z laboratorium chemii nieorganicznej i poddano je badaniom. Analiza wykazała, że rtęć i srebro znajdują się wyłącznie w osadzie; w osadzie pozostaje też około 2/3 ołowiu, bizmutu i kobaltu. Pozostałe metale w większości pozostają w roztworze. Stwierdzono, że oddzielna segregacja odpadów z poszczególnych grup analitycznych nie ma uzasadnienia, tym bardziej, że trudno wyegzekwować wymóg odprowadzania odpadów do odpowiednich pojemników. Przetestowano sposób przerobu odpadów podzielonych na 2 grupy: 1 – zawierające rtęć, 2 – nie zawierające rtęci. Zaproponowano usuwanie metali przez strącanie ich siarczków i wodorotlenków siarczkiem sodu a następnie flokulację i odwadnianie osadu. Roztwory, po wydzieleniu metali, spełniają wymagania stawiane ściekom, które mogą być odprowadzane do kanalizacji.

WPROWADZENIE

Postępowanie z odpadami, w tym z odpadami powstającymi w laboratoriach chemicznych, powinno być zgodne z przepisami państwowymi (Ustawa o odpadach z dnia

27 czerwca 1997 i akty wykonawcze do tej ustawy), wojewódzkimi i lokalnymi oraz ogólnie przyjętymi zasadami ochrony środowiska. Zgodnie z tymi przepisami i zasadami nie wolno wprowadzać do systemu kanalizacyjnego ani do atmosfery żadnych związków chemicznych mających toksyczne lub niebezpieczne dla środowiska naturalnego właściwości, nie mając bezspornych dowodów, że ich degradacja w środowisku jest szybka, całkowita, nieodwracalna, bezpieczna i prowadzi do bezpiecznych produktów [4]. Z inicjatywy Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej podjęto, we współpracy z wydziałami chemii innych uczelni, prace mające na celu opracowanie kompleksowego systemu gospodarowania chemikaliami i odpadami chemicznymi [10, 11]. W ramach tego systemu opracowano ogólne sposoby postępowania z odpadami chemicznymi [4, 5]. Powołano służbę gromadzenia, utylizacji i eliminacji odpadów chemicznych, która organizuje i reguluje na Wydziale sposób zbierania, przechowywania i utylizacji odpadów oraz ich eliminacji zgodnie z odpowiednimi przepisami oraz zasadami ekologii. Przyjęto następujące oznaczenia rodzajów gromadzonych odpadów: ciekłe organiczne bez fluorowców (O), ciekłe organiczne zawierające fluorowce (F), palne stałe (P), niepalne stałe (N), bardzo toksyczne, palne (TP), bardzo toksyczne, niepalne (TN), roztwory wodne soli o pH od 6 do 8 (S) oraz rtęć i jej związki (R). Zgodnie z praktyką światową [8] przyjęto, że niektóre związki w niewielkich ilościach nie szkodzą środowisku naturalnemu i mogą zostać usunięte razem z odpadami komunalnymi w postaci stałej lub wprowadzane do systemu kanalizacyjnego w postaci rozcieńczonych roztworów wodnych. Do takich związków należą m.in. chlorki, siarczany i fosforany sodu, potasu, amonu, wapnia i magnezu. Większość odpadów wymaga jednak szczególnego postępowania. Do odpadów ciekłych, które nie mogą być odprowadzane do kanalizacji, należą m.in. roztwory zawierające związki metali ciężkich. Wspomniana wyżej Instrukcja [4] nakazuje usuwanie metali ciężkich przez ich wytrącanie w postaci siarczków lub wodorotlenków a następnie odwodnienie. Odwodnione osady należy traktować jako stały odpad substancji bardzo toksycznych (pojemniki „TN”) a w przypadku związków rtęci „R”. W dostępnej literaturze przedstawiono możliwości wydzielania metali ciężkich z roztworów. W zależności od składu roztworów możliwe jest ich wydzielenie w postaci siarczków lub wodorotlenków [7, 8]. W opracowaniach tych brak jednak szczegółów technologicznych oraz danych ilościowych dotyczących skuteczności usuwania metali. Do usuwania metali ciężkich można też stosować tritiowęglan sodu [9]. Wykazuje on działanie wielofunkcyjne – działa nie tylko jako środek strącający siarczki metali lecz także ich wodorotlenki a ponadto jest reduktorem, co ma szczególne znaczenie w przypadku obecności chromu.

W laboratoriach dydaktycznych chemii nieorganicznej w wyniku prowadzonych doświadczeń powstaje rocznie kilkaset dm³ odpadów w formie zawiesiny, którą stanowią wydzielone osady oraz rozcieńczone roztwory metali. Aby zapobiec odprowadzaniu dużych ilości metali ciężkich do kanalizacji wprowadzono zasadę, że student po przeprowadzeniu doświadczeń, przynosi wstępnie zawartość próbek do opisanych pojemników. Oszacowano, że w ten sposób zbieranych jest ok. 95% odpadów.

W celu opracowania sposobu zmniejszenia ilości metali ciężkich oraz baru i strontu w ściekach zebrano eksperymentalnie odpady laboratoryjne i poddano je badaniom. Odpady z poszczególnych grup analizy jakościowej zbierano i analizowano oddzielnie, a w nich oddzielnie poddano analizie roztwory oraz odseparowane osady.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badane metale oznaczano bezpośrednio metodą absorpcji atomowej przy użyciu spektrometru AAS firmy Perkin Elmer 3300.

Stosowano wzorce pierwiastków firmy Merck o stężeniu 1 g/dm^3 . Absorbancje wzorców i próbek wzbudzone były w identycznych warunkach, podanych w tabeli 1 [1].

Tabela 1. Warunki oznaczania wybranych pierwiastków
Conditions for determination of selected elements

| Pierwiastek Element | Długość fali linii rezonansowej Wavelength nm | Szerokość szczeliny Band pass nm | Paliwo Fuel | Natężenie prądu zasilania lampy Lamp intensity mA |
|------------------------|--|--|--|--|
| Ag | 328,1 | 0,7 | powietrze-C ₂ H ₂ air-acetylene | 10 |
| Bi | 223,1 | 0,2 | powietrze-C ₂ H ₂ air-acetylene | 30 |
| Ba | 553,6 | 0,2 | N ₂ O-C ₂ H ₂ | 25 |
| Cd | 228,8 | 0,7 | powietrze-C ₂ H ₂ air-acetylene | 5W (EDL) |
| Co | 240,7 | 0,7 | powietrze-C ₂ H ₂ air-acetylene | 30 |
| Cr | 357,9 | 0,7 | N ₂ O-C ₂ H ₂ | 30 |
| Cu | 324,8 | 0,7 | powietrze-C ₂ H ₂ air-acetylene | 30 |
| Fe | 248,3 | 0,2 | powietrze-C ₂ H ₂ air-acetylene | 30 |
| Mn | 279,3 | 0,2 | powietrze-C ₂ H ₂ air-acetylene | 30 |
| Ni | 232,0 | 0,2 | powietrze-C ₂ H ₂ air-acetylene | 30 |
| Pb | 283,3 | 0,7 | powietrze-C ₂ H ₂ air-acetylene | 15 |
| Zn | 213,9 | 0,7 | powietrze-C ₂ H ₂ air-acetylene | 15 |
| Sr | 460,7 | 0,4 | powietrze-C ₂ H ₂ air-acetylene | 20 |

Rtęć oznaczano metodą spektrometrii absorpcyjnej zimnych par (AAS CV). Pomiar wykonano na spektrometrze AAS firmy Perkin Elmer 3300, wyposażonym w system do generacji wodorków i par rtęci MHS-10. Pomiar stopnia absorpcji wiązki światła wysyłanego przez katodową lampę rtęciową mierzono przy długości fali 253,7 nm oraz szerokości szczeliny 0,7 nm. Wyniki analizy metali przedstawiono w tabeli 2.

Analiza wykazała, że rtęć i srebro znajdują się wyłącznie w osadzie. W osadzie pozostaje też około 2/3 ołowiu, bizmutu i kobaltu. Pozostałe metale w większości pozostają w roztworze. Stwierdzono, że oddzielna segregacja odpadów z poszczególnych grup analitycznych nie ma uzasadnienia, tym bardziej, że trudno wyegzekwować wy-

Tabela 2. Zawartość metali w odpadach i wyniki ich usuwania
 Contents of metals in wastes and results of their elimination

| Pierwiastek Element | Zawartość w odpadzie Content in the waste mg/dm ³ | | Zawartość w roztworze po usunięciu metali Content in the solution after metals removal mg/dm ³ | Dopuszczalna zawartość w ściekach odprowadzanych do kanalizacji Permissible level in wastes rejected to the sewage system g/dm ³ |
|------------------------|--|---------------------|---|--|
| | Osad Precipitate | Roztwór Solution | | |
| Bi | 108 | 29 | < 0,1 | - |
| Cd | 85 | 479 | 0,1 | 0,1 |
| Co | 33 | 10 | 1,25 | - |
| Cr | 42 | 79 | < 0,1 | 0,2 |
| Cu | 113 | 375 | < 0,1 | 0,2 |
| Fe | 106 | 70 | 0,5 | 10 |
| Hg | 341 | 0,2 | < 0,1 | 0,5 |
| Mn | 19 | 184 | 1,0 | - |
| Ni | 4 | 135 | 0,1 | 2 |
| Pb | 119 | 61 | 0,1 | 0,1 |
| Zn | 69 | 392 | 0,9 | 2 |
| Ba | 206 | 226 | 0,6 | 10 ^{*)} |
| Sr | 121 | 308 | 0,9 | - |

^{*)} – dopuszczalna zawartość w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi

^{*)} – permissible level in wastes rejected to environment

móg odprowadzania odpadów do odpowiednich pojemników. Przyjęto, że metale będą usuwane z roztworu przez ich wytrącanie w postaci siarczków i wodorotlenków. W tabeli 3 przedstawiono wartości iloczynów rozpuszczalności siarczków i wodorotlenków metali obecnych w omawianych ściekach [2, 3]. Przetestowano sposób przerobu odpadów podzielonych na 2 grupy: 1 – zawierające rtęć, 2 – nie zawierające rtęci.

- 1 – Strącanie rtęci przeprowadzono za pomocą siarczku sodu. Wydzielony osad poddano odwodnieniu i po wysuszeniu przeniesiono do pojemnika oznaczonego „R”, natomiast roztwór łączono z odpadami zawierającymi pozostałe metale.
- 2 – Roztwór zawierający pozostałe metale doprowadzono do pH równego 3 (w naszym przypadku wymagana była alkalizacja). Strącanie metali przeprowadzono za pomocą siarczku sodu – końcowe pH roztworu wynosiło ok. 6. Stężenie jonu S²⁻ w roztworze nad osadem wynosiło 0,05–0,2 g/dm³. Całość pozostawiono na dobę. Wydzielony osad poddano odwodnieniu i po wysuszeniu, przeniesiono do pojemnika oznaczonego „TN”. W celu usunięcia z roztworu po strąceniu metali jonów S²⁻, wprowadzono roztwór soli żelaza(III) do pH = 5,5. Wydzieloną mieszaninę wodorotlenku żelaza(III) oraz siarczku żelaza odwodniono i, po wysuszeniu, przeniesiono do pojemnika oznaczonego „TN”. Stężenie S²⁻ w pozostałym roztworze wynosi poniżej 0,2 mg/dm³. Oznaczenie jonów siarczkowych wykonano metodą spektrofotometryczną z zastosowaniem N,N-dimetylo-para-fenylenodiaminy [6]. Bar i stront zamierzano wydzielić z roztworu siarczanem(VI) sodu. Próba na ich obecność dała jednak wynik negatywny.

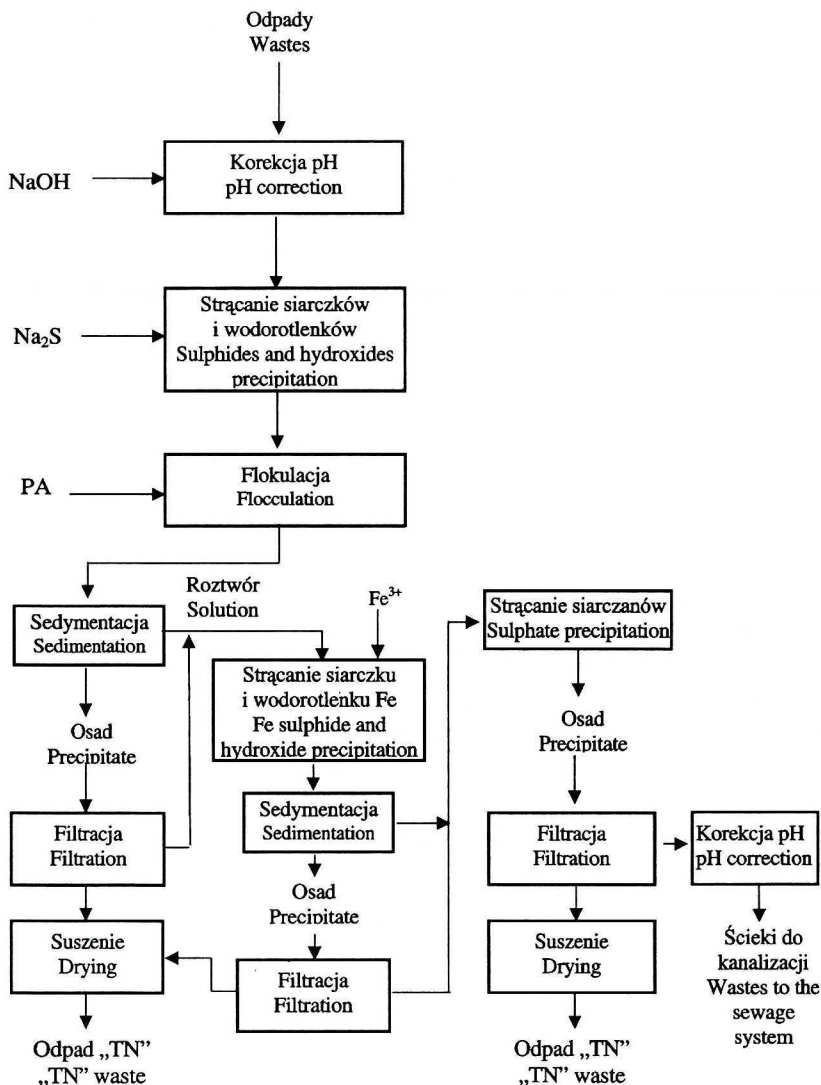
Tabela 3. Iloczyn rozpuszczalności niektórych siarczków i wodorotlenków
Solubility product constants of metals sulphides and hydroxides

| Wzór związku Formula | Iloczyn rozpuszczalności Solubility product constant | Wzór związku Formula | Iloczyn rozpuszczalności Solubility product constant |
|-------------------------|---|--------------------------|---|
| Bi_2S_3 | $1,8 \cdot 10^{-99}$ | $\text{Bi}(\text{OH})_3$ | $3,3 \cdot 10^{-32}$ |
| HgS | $1,6 \cdot 10^{-52}$ | $\text{Hg}(\text{OH})_2$ | $3,0 \cdot 10^{-26}$ |
| Ag_2S | $6,3 \cdot 10^{-50}$ | AgOH | $1,6 \cdot 10^{-8}$ |
| CuS | $1,2 \cdot 10^{-36}$ | $\text{Cu}(\text{OH})_2$ | $2,2 \cdot 10^{-20}$ |
| CdS | $1,4 \cdot 10^{-29}$ | $\text{Cd}(\text{OH})_2$ | $5,2 \cdot 10^{-15}$ |
| PbS | $9,0 \cdot 10^{-29}$ | $\text{Pb}(\text{OH})_2$ | $1,4 \cdot 10^{-20}$ |
| CoS | $2,0 \cdot 10^{-25}$ | $\text{Co}(\text{OH})_2$ | $1,1 \cdot 10^{-15}$ |
| ZnS | $2,9 \cdot 10^{-25}$ | $\text{Zn}(\text{OH})_2$ | $6,8 \cdot 10^{-17}$ |
| NiS | $1,0 \cdot 10^{-21}$ | $\text{Ni}(\text{OH})_2$ | $5,5 \cdot 10^{-16}$ |
| FeS | $1,6 \cdot 10^{-19}$ | $\text{Fe}(\text{OH})_2$ | $4,8 \cdot 10^{-17}$ |
| MnS | $4,6 \cdot 10^{-14}$ | $\text{Mn}(\text{OH})_2$ | $2,0 \cdot 10^{-13}$ |
| | | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | $2,6 \cdot 10^{-39}$ |
| | | $\text{Al}(\text{OH})_3$ | $1,0 \cdot 10^{-32}$ |
| | | $\text{Cr}(\text{OH})_3$ | $6,3 \cdot 10^{-31}$ |

Zawartość metali w roztworze, po ich usuwaniu opisanym wyżej sposobem, przedstawiono w tabeli 2. Dla porównania przedstawiono także dopuszczalną zawartość w ściekach.

Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano i wdrożono sposób usuwania metali z odpadów z laboratorium chemii nieorganicznej. Dla odpadów nie zawierających rtęci sposób postępowania przedstawiono na schemacie (Rys. 1).

Odpady, na które składa się roztwór i zawiesina w ilości ok. 50 dm^3 alkalizuje się, w zbiorniku z szerokim otworem, roztworem wodorotlenku sodu do $\text{pH} = 3$, a następnie wprowadza się porcjami roztwór siarczku sodu (mieszając zawartość zbiornika) przeprowadzając każdorazowo próbę na całkowitość strącenia osadu. Tak otrzymaną zawiesinę poddaje się sedymentacji. W celu poprawy szybkości sedymentacji, zmniejszenia objętości osadu i ułatwienia jego odwadniania stosuje się flokulację zawiesiny. Stosuje się flokulant poliakrylamidowy, słabo anionowy, o dużej masie cząsteczkowej. Przyjmuje się dawkę flokulanta 0,15 % w stosunku do masy osadu suchego (w obrabianej porcji może być ok. 2 kg osadu suchego). Flokulant wprowadza się w postaci roztworu wodnego o stężeniu ok. 0,05 %, przy intensywnym mieszaniu zawartości zbiornika. Po upływie doby roztwór dekantuje się a osad poddaje filtracji. Filtrację można prowadzić zarówno próżniowo na lejku Büchnera jak i w nuczyci o działaniu grawitacyjnym. Osad, zawierający siarczki Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn oraz wodorotlenki Cr i Al, po wysuszeniu, przenosi się do pojemnika oznakowanego „TN”. Do roztworu dodaje się roztwór soli żelaza (III) do $\text{pH} = 5,5$. Otrzymaną zawiesinę poddaje się flokulacji. Wydzielony osad, zawierający wodorotlenek i siarczek Fe, łączy się z wodorotlenkami i siarczkami wcześniej wydzielonych metali i odprowadza do magazynu odpadów. Z pozostałego roztworu strąca się siarczany baru i strontu za pomocą siarczanu sodu. Może się jednak okazać, że próba na ich obecność w roztworze po strąceniu siarczków i wodorotlenków da wynik negatywny. Wynika to z obecności kwasu siarkowego w



Rys. 1. Schemat usuwania metali z odpadów
Scheme of removal of metals from wastes

odpadach. Odwodniony wcześniej osad zawiera więc również siarczany Ba i Sr. Roztwór po wydzieleniu metali i korekcji pH do wartości 6–8 odprowadza się do kanalizacji.

W odniesieniu do odpadów zawierających rtęć stosuje się podobny do opisanego wyżej, sposób postępowania z tym, że przed strącaniem siarczku rtęci nie stosuje się korekcji pH roztworu.

LITERATURA

1. *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry*, Perkin Elmer 1982.
2. Buhl F., J. Ciba, L. Ciba, P. Górka, E. John, S. Rubel: *Poradnik Chemika Analityka*, WNT, Warszawa 1994.
3. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, D.R. Lide-Editor in Chief, 73th edition, Boca Raton 1992–1993.
4. *Instrukcja zbierania, utylizacji i eliminacji odpadów chemicznych*, Wydział Chemiczny Pol. Śl., Gliwice 1998 (praca niepublikowana).
5. Majewski J.: *The organisation of the management of chemicals and wastes at universities-on the example of the faculty of chemistry at Silesian Technical University*, International Seminar on Safety Assurance at University Laboratories According to European Union Standards, Materiały Konferencyjne: International Seminar on Safety Assurance at University Laboratories according to European Union Standards, Ustroń 16–17.11.1999.
6. Marczenko Z.: *Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków*, PWN, Warszawa 1979.
7. Praca Zbiorowa pod red. K. Skalmowskiego, *Poradnik Gospodarowania Odpadami*, Rozdz. IV, Verlag Dashöfer, Warszawa 1998.
8. *Prudent Practices for Disposal of Chemicals from Laboratories*, National Academy Press, Washington, D.C. 1983.
9. Stechman M., D. Różycka, M. Legutko: *Trójtłoweglan sodu skuteczny środek do oczyszczania ścieków od metali ciężkich*, V Sympozjum Naukowo Szkoleniowe Chemia w Służbie Ekologii, Ustroń-Zawodzie 12–13 czerwca 2001.
10. Zawadiak J., B. Sasiadek: *System gospodarowania chemikaliami w wydziałach chemicznych szkół wyższych*, *Chemik*, 51, 29–31, 1998.
11. Zawadiak J.: *The management of chemicals at chemical faculties of academic schools*, International Seminar on Safety Assurance at University Laboratories According to European Union Standards, Materiały Konferencyjne: International Seminar on Safety Assurance at University Laboratories according to European Union Standards, Ustroń 16–17.11.1999.

Wpłynęło: 31 sierpnia 2001, zaakceptowano do druku: 3 grudnia 2001.