

ODZYSK SREBRA ZE ŚCIEKÓW ZAKŁADÓW FOTOCHEMICZNYCH

1. Wstęp

Celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości wykorzystania elektroflotacji do odzysku srebra z wód ściekowych zakładów fotochemicznych. Ścieki te powstają głównie w wyniku mycia urządzeń i instalacji produkcyjnych i zawierają 50-100 mg/l srebra. Obecnie odzyskuje się srebro z tych ścieków przez odwirowanie halogenków srebra i po wysuszeniu wysyła do przerobu hutniczego. Biorąc pod uwagę niską zawartość Ag w tych ściekach, metoda ta nie jest w pełni efektywna, albowiem odzyskuje się w ten sposób tylko 70 % Ag. Straty Ag w ściekach są wysokie, ponieważ po ich odwirowaniu pozostaje jeszcze do 50 mg/l Ag.

Elektroflotacja, którą postanowiono zastosować do odzysku srebra została opatentowana przez Beara [3, 5] w St. Zjedn. w 1963 r. Stosowana jest głównie do oczyszczania ścieków z takich zanieczyszczeń jak; sole metali ciężkich (Ni, Cr, Cd, Cu, Ag, Pb), chlorki, oleje, czynniki chłodzące, emulsje, rozpuszczalniki, fosforany, detergenty i inne zanieczyszczenia.

Na liście zakładów stosujących elektroflotację [3] znajduje się zakład Du Pont de Nemours (RPN), w którym tą metodą odzyskuje się srebro ze ścieków zawierających emulsję fotograficzną. Ilość powstających ścieków wynosi w tym zakładzie 15 m³/h o zawartości ok. 50 mg/l Ag.

W przypadku odzysku Ag ze ścieków wg literatury [2] elektroflotacja jest metodą bardzo efektywną i dlatego postanowiono przeprowadzić badania w celu określenia parametrów i efektywności tego procesu dla zakładów krajowych.

2. Metodyka badań

W badaniach oparto się głównie na opisie procesu podanym w pro-

szybkie wyniesienie sflokulowanego koagulanta na powierzchnię. W wyniku tych prób określono czas na 10 - 15 min., przy natężeniu prądu 3,5 A. Następnie przystąpiono do określenia pozostałych parametrów.

3.1. Dobór rodzaju i ilości koagulanta

Do oczyszczania ścieków oprócz soli glinu stosuje się również siarczan żelazowy i żelazawy [1]. Dla tych koagulantów przeprowadzono trzy serie prób, w których określono ich optymalne ilości. Wyniki tych prób podano w tabl. 1, 2, 3.

Wyniki elektroflotacji przy zmiennej ilości $AlCl_3$ Tablica 1

Lp.	Ilość $AlCl_3$ mg/l	Stężenie mg/l		Odzysk Ag %	Czas elektrofl. min.	Uwagi
		początkowe	końcowe			
1	625	177	0,32	99,8	12	I = 3,5 A U = 18 V pH = 7,3 separan 4 mg/l
2	400	148	0,40	99,7	10	
3	200	149	2,95	98,0	9	I = 2,5 A U = 20 V pH = 8,0

Wyniki elektroflotacji przy zmiennej ilości $Fe_2(SO_4)_3$ Tablica 2

Próba	Ilość $Fe_2(SO_4)_3$ nH_2O mg/l	pocz.	Stęż. Ag mg/l po czasie t(min)				Odzysk Ag %	Natęż. prądu A	Pozostałe warunki
			5	10	15	20			
1	25	79	-	-	-	2,95	96,3	1,8	empikol
2	50	77	-	-	-	4,33	94,4	1,8	0,5 g/l
3	100	84	-	-	0,23	-	99,7	2,6-2,8	separan
4	200	91	-	0,00	-	-	100,0	2,8-3,0	1 mg/l
5	200	80	0,13	0,06	-	-	99,9	2,8-3,0	zaw. Ag
6	400	72	-	0,06	-	-	99,9	3,0	w szlamie
7	600	84	-	0,44	-	-	99,5	3,5	17,7 %

Wyniki elektroflotacji przy zmiennej ilości FeSO_4

Tablica 3

Próba	Ilość $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mg/l	Stężenie Ag mg/l				Odzysk Ag %	Natęż. prądu A	Pozostałe warunki
		pocz.	po czasie t (min)					
			10	15	20			
1	200	80	-	-	1,71	97,9	1,8-2,2	empikol
2	400	87	-	-	11,8	86,4	2,6-2,8	0,5 g/l
3	800	75	1,92	0,12	-	99,8	3,2	WP-2 - 2 mg/l

Przytoczone wyniki wykazują, że oprócz soli glinu można również stosować sole żelaza, przy czym optymalne ilości tych koagulantów różnią się znacznie co pokazano w tabl. 4.

Optymalne ilości koagulantów

Tablica 4

Koagulant	Optymalna ilość mg/l	Uwagi
AlCl_3	400	Określono w badaniach wstępnych
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	2000	przeliczono stechiometrycznie z AlCl_3
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	200	zob. tabl. 2
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	min. 800	zob. tabl. 3

Najskuteczniejszym koagulantem okazał się siarczan żelazowy. O wyborze koagulantu powinna jednak decydować cena, wszystkie nadają się do wytrącania AgBr . W przypadku zastosowania siarczana żelazowego, który jest bardzo tani, można zrezygnować z jego regeneracji, co znacznie uprościłoby proces odzysku srebra ze ścieków.

3.2. Określenie rodzaju i ilości flokulanta

Wykonano dwie serie prób, których wyniki ilustrują tabl. 5 i 6. W pierwszej serii starano się określić optymalną ilość separanu, natomiast w drugiej badano możliwość zastąpienia go flokulantem krajowym rokrysol WP-2.

Z wyników zamieszczonych w tabl. 5 i 6 można wyciągnąć dwa wnioski; 1. Rokrysol z powodzeniem zastępuje separan, z tym że zużycie jego jest nieco wyższe i wynosi ok. 5 mg/l (separanu 2 mg/l).

Tablica 7

Wpływ stężenia empikolu na wyniki elektroflotacji AgBr

Próba	Stężenie empikolu	Zawartość Ag mg/l				Odzysk Ag %	Stężenie flokul. mg/l	Pozostałe warunki
		pocz.	w czasie t (min)					
			10	15	20			
1	-	83	0,44 (12 min)			99,5	1	AlCl ₃ - 600 mg/l
2	0,5	103	-	-	0,87	99,2	0,8	pH - 7,5
3	0,6	65	3,05	-	0,50	99,2	0,8	I = 3,5 A
4	1,0	107	3,86	-	0,31	99,7	0,8	
5	1,0	76	4,35		0,10	99,9	2,0	
6	1,0	80	0,30	0,16	0,98	99,4	4,0	

Empikol w stężeniach do 1 g/l, jakie są możliwe w ściekach, w zasadzie nie ma niekorzystnego wpływu na wydzielanie srebra. Nieznacznie niekorzystny wpływ jaki ujawnił się przy stężeniu 1 g/l, można zlikwidować przez zwiększenie ilości flokulanta do ok. 4 mg/l. W tym przypadku do flokulacji używano separanu.

Obecność empikolu w ściekach zwiększa dwukrotnie grubość kożucha zbierającego się na powierzchni, na skutek wytwarzania się obfitszej piany wpływającej wraz z kłaczkami koagulanta.

4. Jakość otrzymanych koncentratów

Zawartość Ag w koncentraty wahala się w granicach 10-20 %, w zależności od rodzaju i ilości koagulanta. Zawartość Al, przy stosowaniu soli glinu jako koagulanta, wynosiła ok. 15 %, w przypadku soli żelaza koncentraty zawierały ok. 15 % Fe.

Przeprowadzono również próby regeneracji koagulanta przez rozpuszczenie odpowiedniego wodorotlenku w kwasie solnym lub siarkowym w zależności od rodzaju koagulanta. Wówczas zawartość Ag wzrastała, lecz zauważono znaczne zróżnicowanie od 20 do 60 %. Zawartość żelaza w tym produkcie, przy koagulacji solami żelaza, spada do ok. 1,5 % a glinu do ok. 2 %, przy koagulacji solami glinu.

5. Wnioski

1. Badania laboratoryjne wykazały pełną przydatność elektroflotacji do odzysku srebra z wód ściekowych zakładów fotochemicznych. Metodą tą

można oczyścić ścieki zawierające 70-80 mg/l srebra do zawartości poniżej 0,5 mg/l. Uzysk srebra wynosi wówczas ponad 99 %.

2. Określono optymalne warunki procesu, które przedstawiają się następująco;

czas elektroflotacji 10-15 min.,

natężenie prądu 3,5 A, przy gęstości prądu 1,25 A/dm² katody,

optymalne ilości koagulantów, z których można stosować następujące sole żelaza i glinu;

AlCl_3 - 400 mg/l,

$\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ minimum 21 % Fe^3 - 200 mg/l,

$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ minimum 800 mg/l

3. Stwierdzono, że przy stosowaniu soli glinu jako koagulanta można zrezygnować z dodatku flokulantu, przedłużając nieco czas elektroflotacji. Stosując jako koagulant sole żelaza zaleca się użycie roksolu WF-2 do flokulacji wodorotlenków żelaza.
4. Zawarty w ściekach środek powierzchniowo czynny (empikol) do stężenia 1 g/l nie ma istotnego wpływu na przebieg elektroflotacji.
5. Zawartość srebra w koncentracie uzyskanym przy oczyszczaniu ścieku wynosi 10-20 %.

LITERATURA

- [1] J. Kucharski, A. Moniuszko, Oczyszczanie wód i ścieków przemysłowych metodą koagulacji, WZF, Warszawa 1967.
- [2] H.J. Bieder, Projekt instalacji oczyszczania wód ściekowych ATO - 060908.
- [3] E.H. Bear, Neuere Verfahren der Emulsionstrennung, Sonderdruck aus VDI Berichte 185/1972.
- [4] H.P. Roth, P.V. Ferguson, Integrated Industrial Waste Water Treatment System Using Electroflotation and Reverse Osmosis, Desalination, 23/1977/49-63. Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam.
- [5] Prospekty instalacji Bear Verfahrenstechnik GmbH - Frankfurt/M, RFN.

SILVER RECOVERY FROM PHOTOCHEMICAL PLANT WASTES

Possibility of electroflotation process application for silver recovery from photochemical plant wastes has been investigated. The optimal conditions of process have been determinad. A very high desilvering degree under 0,5 mg/l from approx. 70-80 mg/l in the wastes has been obtained. The silver recovery is 99 percent.