

Kazimierz Grabas

Usuwanie jonów metali ciężkich ze ścieków przemysłowych i wód nadosadowych ze stawu „Kowary” (powiat jeleniogórski)

Staw osadowy „Kowary”, będący składowiskiem odpadów technologicznych z procesów przeróbki rudy uranu na koncentrat uranowy [1–4], został wybudowany w miejscowości Kowary-Podgórze (Kotlina Jeleniogórska) na potrzeby Zakładów Przemysłowych R-1, zajmujących się poszukiwaniem, eksploatacją i przeróbką rudy uranu w Polsce. Po ich likwidacji w 1971 r., w części osadnika podwyższono zaporę o ok. 1,5÷2 m, w wyniku czego utworzono niszę o powierzchni ok. 5000 m², tworząc bezodpływowy osadnik, do którego odprowadzano wstępnie oczyszczone ścieki przemysłowe z wytwarzania powłok galwanicznych (bez chromowania), doświadczalnej produkcji koncentratów miedziowych, przeróbki szlamów anodowych, produkcji siarczanu niklu, solnych impregnatów do drewna, a także odpady technologiczne z produkcji katalizatorów, przerobu soli hartowniczych oraz ścieki bytowo-gospodarcze z zakładów Hydromet [3,5]. Gromadzone w osadniku ścieki, ze względu na zawartość jonów metali ciężkich, należały do szczególnie uciążliwych i niebezpiecznych dla środowiska [5–8]. Deponowane przez wiele lat ścieki utworzyły w bezodpływowym osadniku mulistą osad o miąższości 5÷70 cm i zawartości ok. 10% zanieczyszczeń organicznych (w suchej masie) [9–12]. W celu odróżnienia od ścieków przemysłowych z bieżącej produkcji nazwano je wodami nadosadowymi. Ze względu na możliwość przedostania się wód nadosadowych do płynącej u podnóża stawu rzeki Jedlica, podjęto prace rekultywacyjne mające na celu usunięcie zagrożeń dla środowiska [3,4,12,13]. Wymagały one w pierwszej kolejności wyłączenia stawu osadowego z eksploatacji i oczyszczenia zdeponowanych tam ok. 5 tys. m³ wód nadosadowych oraz odcięcia napływu wód powierzchniowych i gruntowych do stawu [3,12,13].

Zróżnicowany skład ścieków przemysłowych, powstałych w różnych procesach technologicznych, wymagał zastosowania różnorodnych metod oczyszczania. Z przeprowadzonego rozpoznania wynika jednak, że stosowano głównie zubożenie pH ścieków i usuwanie z nich jonów metali ciężkich przez strącanie. W praktyce przemysłowej zubożenie strącaniowe należy do metod o stosunkowo dużej skuteczności i szerokim zastosowaniu. Jony metali ciężkich usuwa się przez wytrącenie trudno rozpuszczalnych związków metali, którymi są najczęściej wodorotlenki, siarczki i węglany. Z przeprowadzonych badań [15–18]

wynika, że stopień wytrącenia jonów Cu(II), Fe(III), Cr(III), Zn(II), Ni(II) i Cd(II) w postaci trudno rozpuszczalnych wodorotlenków jest najkorzystniejszy przy pH w przedziale 8,75÷9,25. Wytrącone ze ścieków wodorotlenki metali oddzielane są od roztworu podczas sedymentacji (rzadziej filtracji). W praktyce wytrącanie wodorotlenków metali nie pokrywa się z teoretyczną charakterystyką ich rozpuszczalności oraz zakresem pH określonym w przepisie o roztworów zawierających pojedyncze kationy metali. Skuteczność procesów stosowanych w technologiach usuwania jonów metali ciężkich ze ścieków przemysłowych jest zróżnicowana, a rozpiętość wyników świadczy o wpływie wielu czynników na ich przebieg [16–19].

Na podstawie wyników badań usuwania jonów metali ciężkich ze ścieków przemysłowych zasilających staw osadowy „Kowary” wykonanych w skali wielkolaboratoryjnej [20] przedłożono koncepcję oczyszczania mieszaniny ścieków i wód nadosadowych w oparciu o stosowane w zakładzie procesy zubożania i oczyszczania ścieków galwanizerskich z wykorzystaniem istniejącej aparatury i urządzeń, przy czym poszerzono ją o procesy gwarantujące spełnienie wymogów przewidzianych przepisami prawa [7,8]. W końcowym etapie oczyszczania ścieków i wód nadosadowych zastosowano proces sorpcji jonów metali ciężkich na zmodyfikowanym sorbencie mineralno-węglowym [21]. Sorpcja z roztworów obejmuje wiele równocześnie zachodzących procesów, takich jak adsorpcja fizyczna i chemisorpcja, wymiana jonowa oraz wytrącanie i współstrącanie [22]. Na podstawie opracowanej koncepcji oczyszczania ścieków [20], Zakład Badawczo-Wdrożeniowy Inżynierii Ochrony Środowiska w Jeleniej Górze zaprojektował technologię [23], której wykonawcą był PRO-MONT sp. z o.o. w Gliwicach, przy czym automatykę i aparaturę kontrolno-pomiarową zrealizowała firma LYNX sp. z o.o. we Wrocławiu.

Założenia technologiczne

Przedmiotem badań były ścieki przemysłowe (głównie galwanizerskie) oraz zgromadzone w osadniku „Kowary” wody nadosadowe, powstające w produkcji doświadczalnej testowanych technologii i procesów galwanicznego powlekania powierzchni stalowych (ścieki z obróbki wstępnej oraz zneutralizowane zużyte roztwory procesowe). Zakres wartości wybranych wskaźników składu fizyczno-chemicznego ścieków przemysłowych i wód nadosadowych podczas trzech miesięcy badań podano w tabelach 1 i 2.

Tabela 1. Skład ścieków przemysłowych
Table 1. Composition of industrial wastewater

Wskaźnik, jednostka	I miesiąc		II miesiąc		III miesiąc	
	min.	maks.	min.	maks.	min.	maks.
pH	6,8	7,6	6,2	7,2	6,0	7,0
Cynk, gZn/m ³	4,7	7,1	6,0	12,6	6,2	17,0
Chrom, gCr/m ³	0,06	0,10	0,10	0,22	0,6	1,1
Nikiel, gNi/m ³	10,4	13,2	16,5	32,7	14,9	28,9
Miedź, gCu/m ³	2,6	5,0	3,5	5,9	6,4	2,0
Ołów, gPb/m ³	2,3	3,9	4,7	3,5	3,6	6,0
Żelazo ogólne, gFe/m ³	3,3	7,2	4,0	5,0	1,6	3,2
Wapń, gCa/m ³	14,4	36,8	12,2	17,2	8,2	16,4

Tabela 2. Skład wód nadosadowych
Table 2. Composition of clarified water

Wskaźnik, jednostka	I miesiąc		II miesiąc		III miesiąc	
	min.	maks.	min.	maks.	min.	maks.
pH	5,8	6,3	7,0	7,7	9,7	10,6
ChZT, gO ₂ /m ³	167,9	252,1	81,1	162,1	364,3	428,5
Chlorki, gCl ⁻ /m ³	110,9	169,1	155,8	252,2	434,8	465,2
Azot amonowy, gNH ₄ ⁺ /m ³	9,3	18,7	10,9	15,1	2,4	3,2
Azotany, gNO ₃ ⁻ /m ³	1,0	2,8	–	–	18,6	28,8
Azot ogólny, gN/m ³	12,5	23,3	16,7	26,1	29,3	39,9
Fosfor ogólny, gP/m ³	0,06	0,14	2,9	5,1	2,2	5,2
Siarczany, gSO ₄ ²⁻ /m ³	–	–	–	–	184,1	239,9
Substancje rozpuszczone, g/m ³	1698,7	2417,3	1213,0	1823,0	1433,9	1652,1
Sód, gNa/m ³	123,5	242,5	191,8	218,2	426,5	553,5
Potas, gK/m ³	16,2	27,0	21,8	25,2	16,5	27,7
Cynk, gZn/m ³	6,5	8,7	5,8	8,0	1,7	1,9
Chrom, gCr/m ³	0,24	0,63	0,13	0,31	0,05	0,07
Nikiel, gNi/m ³	15,1	17,3	13,9	17,7	5,4	7,2
Miedź, gCu/m ³	8,5	9,3	3,8	5,6	3,3	3,5
Ołów, gPb/m ³	–	–	–	–	0,04	0,04
Żelazo ogólne, gFe/m ³	2,14	4,42	–	–	1,2	3,6
Wapń, gCa/m ³	0,12	0,22	–	–	–	–

Celem badań było określenie skuteczności usuwania jonów metali ciężkich z rzeczywistych ścieków przemysłowych i wód nadosadowych według zaproponowanej koncepcji technologicznej. Jako podstawę rozwiązania przyjęto stosowaną w zakładach Hydromet technologię oczyszczania ścieków oraz jej modernizację polegającą na adsorpcji i trwałym wiązaniu jonów metali ciężkich na sorbencie Hydrosorb G, a także wykorzystanie aparatury i urządzeń stosowanych do zubożniania i oczyszczania ścieków galwanizerskich [12,20].

Modyfikacja usuwania jonów metali ciężkich ze ścieków przemysłowych i wód nadosadowych została opracowana z uwzględnieniem sumarycznej objętości oczyszczanych ścieków w ilości 50 m³/d. Technologię oczyszczania ścieków w stosunku do stanu istniejącego (zobojętnianie strącaniowe) rozszerzono o następujące procesy:

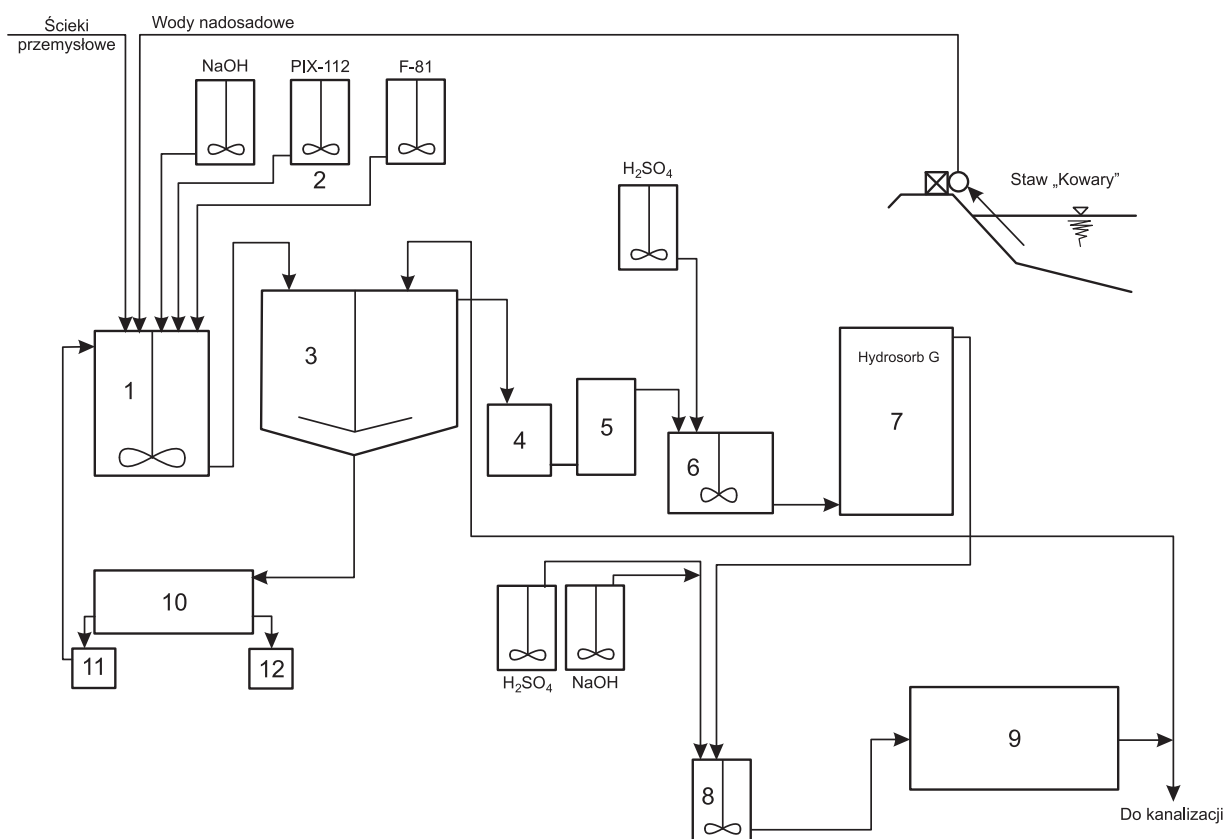
- koagulacja i flokulacja wytrąconych osadów koagulantem PIX 112 oraz polielektrolitem F-81,
- usuwanie pozostałej ilości jonów metali ciężkich na złożu sorbentu Hydrosorb G,
- wprowadzenie precyzyjnego dawkowania reagentów przy pomocy pomp,

- uzbrojenie aparatów w niezbędne urządzenia kontrolno-pomiarowe i sterujące procesem,
- filtracja ciśnieniowa wytrąconych osadów na prasie filtracyjnej.

Schemat technologiczny oczyszczania mieszaniny ścieków przemysłowych i wód nadosadowych przedstawiono na rysunku 1.

Wody nadosadowe pobierano bezpośrednio ze stawu osadowego, natomiast ścieki ze zbiornika magazynowego i po zmieszaniu poddawano je oczyszczaniu w instalacji doświadczalnej. W procesie sorpcji wykorzystano sorbent Hydrosorb G, otrzymany na bazie glinokrzemianów modyfikowanych dodatkami poprawiającymi strukturę ziaren i wprowadzającymi jonowymienne i reaktywne grupy funkcyjne [21]. Charakterystykę sorbentu Hydrosorb G przedstawiono w tabeli 3. Znamiennej jego cechą jest nieselektywne i nieodwracalne wiązanie jonów metali.

Oznaczenia zawartości jonów metali ciężkich wykonano techniką AAS (Perkin-Elmer), natomiast oznaczenia wartości poszczególnych wskaźników fizyczno-chemicznych wykonano zgodnie z PN.



Rys. 1. Schemat technologiczny oczyszczania ścieków przemysłowych i wód nadosadowych (1 – neutralizator, 2 – zbiorniki reagentów, 3 – odстойnik, 4 – zbiornik pośredni, 5 – filtr wstępny, 6 – mieszalnik, 7 – kolumna filtracyjno-sorpcyjna, 8 – zbiornik pośredni, 9 – zbiornik kontrolno-pomiarowy, 10 – prasa filtracyjna, 11 – zbiornik osadu, 12 – zbiornik filtratu)

Fig. 1. Flow diagram for the treatment of industrial wastewater and clarified water (1 – neutralizing unit, 2 – reagents, 3 – sedimentation tank, 4 – intermediate tank, 5 – preliminary filter, 6 – mixing tank, 7 – filtration-sorption column, 8 – intermediate tank, 9 – control system, 10 – filter-press, 11 – sludge tank, 12 – filtrate receiver)

Ścieki przemysłowe i wody nadosadowe kierowano do neutralizatora (1) o czasie przetrzymania ok. 1 h, gdzie poddawano je zobojętnianiu strącaniowemu, dawkując potrzebne reagenty (korekta pH, koagulant, polielektrolit) ze zbiorników (2). Neutralizację ścieków i wód nadosadowych prowadzono 10% roztworem NaOH. Sedymentację trudno opadających zawiesin wodorotlenków metali prowadzono

Tabela 3. Charakterystyka sorbentu mineralno-węglowego Hydrosorb G

Table 3. Characteristics of the mineral-carbon sorbent Hydrosorb G

Parametr, jednostka	Wartość
Granulacja, mm	2,5+3,5
Gęstość nasypowa, kg/m ³	690
Wilgotność, % mas.	2,7
Liczba metylenowa, cm ³	1,2
Części mineralne, % mas.	88
Części lotne, % mas.	5,1
Porowatość, cm ³ /kg	0,55
Powierzchnia właściwa BET, m ² /g	122
Objętość porów przejściowych, cm ³ /g	0,18
Objętość mikroporów, cm ³ /g	0,03
Średni promień porów, nm	5,2

w odстойniku (3) o pojemności 50 m³ wyposażonym w zgarniacz. Po sedymentacji części stałych składowane ścieki spływały grawitacyjnie przelewem do zbiornika pośredniego (4), skąd tłoczono je na wstępną kolumnę filtracyjno-sorpcyjną (5) wypełnioną złożem piaskowym oraz sorbentem Hydrosorb G. Po przejściu przez kolumnę ścieki spływały do mieszalnika (6), gdzie prowadzono korektę pH do 8,75. Ścieki po kolumnie wstępnej kierowano na zasadniczą kolumnę filtracyjno-sorpcyjną (7), gdzie następowo końcowe usuwanie kationów metali ciężkich przy pH w zakresie 8,0÷8,5 i średnim czasie kontaktu 6÷12 min. Oczyszczone ścieki spływały do zbiornika pośredniego (8) w celu ewentualnej korekty pH kwasem siarkowym i poprzez zbiornik kontrolno-pomiarowy (9) z automatyczną rejestracją pH, zapewniającą jego właściwą wartość, kierowano je do kanalizacji. W przypadku niespełnienia wymaganego stopnia oczyszczania, ścieki były zawracane ze zbiornika (9) okresowo do odстойnika (3). Wytrącone w odстойniku (3) osady zgromadzone w jego stożkowej części kierowano na prasę filtracyjną (10). Osad gromadzono w zbiorniku (12), a filtrat w zbiorniku (11), skąd przepompowywano go do mieszalnika (1).

Dyskusja wyników badań

Skład ścieków przemysłowych i wód nadosadowych w czasie badań ulegał znacznym wahaniom. Wpływała na to specyfika gospodarki wodno-ściekowej galwanizerni.

Tabela 4. Skład ścieków po zubożeniu strącaniowym i sedymentacji
 Table 4. Composition of wastewater after precipitation with NaOH and sedimentation

Wskaźnik, jednostka	I miesiąc		II miesiąc		III miesiąc	
	min.	maks.	min.	maks.	min.	maks.
pH	9,5	10,9	9,2	11,0	9,6	11,0
ChZT, gO ₂ /m ³	373,1	497,3	356,7	436,1	395,3	428,7
Chlorki, gCl ⁻ /m ³	401,3	438,7	396,7	503,3	613,3	636,7
Azot amonowy, gNH ₄ ⁺ /m ³	0,9	2,1	2,1	3,5	0,9	3,1
Azotany, gNO ₃ ⁻ /m ³	25,0	20,2	20,2	27,2	17,7	28,7
Azot ogólny, gN/m ³	31,2	44,6	32,2	37,0	30,5	35,9
Fosfor ogólny, gP/m ³	4,1	5,1	3,3	4,1	5,5	7,1
Siarczany, gSO ₄ ²⁻ /m ³	220,7	240,9	202,7	221,3	231,7	256,7
Substancje rozpuszczone, g/m ³	1356,2	1505,8	1376,2	1709,8	754,5	1353,5
Sód, gNa/m ³	467,7	602,3	444,7	535,3	491,0	585,0
Potas, gK/m ³	17,7	23,3	17,8	26,4	29,3	33,7
Cynk, gZn/m ³	0,30	0,42	0,25	0,45	0,20	0,38
Chrom, gCr/m ³	0,02	0,04	0,01	0,03	–	–
Nikiel, gNi/m ³	1,6	1,9	1,0	1,6	0,8	3,2
Miedź, gCu/m ³	0,33	0,47	0,30	0,44	0,30	0,36
Ołów, gPb/m ³	0,08	0,12	0,04	0,04	–	–
Żelazo ogólne, gFe/m ³	4,6	5,9	4,1	4,9	0,7	4,1
Wapń, gCa/m ³	9,9	14,7	12,9	16,5	23,4	27,8

Tabela 5. Skład ścieków oczyszczonych
 Table 5. Composition of treated wastewater

Wskaźnik, jednostka	I miesiąc		II miesiąc		III miesiąc	
	min.	maks.	min.	maks.	min.	maks.
pH	8,0	8,9	7,9	8,3	7,8	8,2
ChZT, gO ₂ /m ³	93,1	127,3	96,7	116,1	97,4	118,4
Sód, gNa/m ³	350,4	360,2	344,4	353,6	349,2	385,0
Cynk, gZn/m ³	0,20	0,22	0,20	0,30	0,22	0,28
Chrom, gCr/m ³	0,01	0,02	0,01	0,02	–	–
Nikiel, gNi/m ³	0,3	0,4	0,2	0,3	0,1	0,2
Miedź, gCu/m ³	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,4
Ołów, gPb/m ³	0,01	0,02	0,01	0,01	–	–

Ścieki powstawały zarówno podczas wstępnej obróbki detali przygotowującej ich powierzchnię do elektrolitycznego osadzania powłok, jak i w wyniku płukania międzyoperacyjnego, mycia posadzek, z nieszczelności pomp, rurociągów i armatury oraz w wyniku awaryjnych zrzutów i okresowej wymiany roztworów zużytych kąpieli trawiennych i galwanicznych. Skład wód nadosadowych zgromadzonych w osadniku także ulegał zmianie po opadach deszczu. Wody nadosadowe w I i II miesiącu oczyszczania charakteryzowały się obniżonym pH i zwiększoną zawartością jonów Zn(II), Ni(II), Cu(II), co wiązało się z wprowadzeniem do osadnika kwaśnych ścieków z przeróbki i neutralizacji odpadowego kwasu siarkowego.

Neutralizacja ścieków polegała na przeprowadzeniu reakcji chemicznych, w wyniku których kationy metali ciężkich tworzą związki dające się wydzielić w postaci zawiesiny. Zużycie 10% roztworu NaOH na 1 m³ ścieków

wynosiło średnio 0,44 dm³ (maks. 1,1 dm³), a koagulantu PIX-112 – średnio 90 g/m³ [24]. Flokulację wytrącających się osadów wspomagano polielektrolitem F-81, co poprawiło skuteczność usuwania trudno opadających zawiesin. Zużycie 0,1% roztworu polielektrolitu wynosiło średnio 5 dm³ na 1 m³ ścieków [24]. Po zubożeniu strącaniowym i sedymentacji pobrano próbki ścieków podczyszczonych na odpływie z odstojnika (1). Wyniki analiz przedstawiono w tabeli 4. Podczyszczone ścieki zawierały jony metali ciężkich w ilości 1,5÷3,0 g/m³.

Ścieki po usunięciu głównego ładunku jonów metali ciężkich poddano następnie dwustopniowej sorpcji – wstępnej w kolumnie filtracyjno-sorpcyjnej o objętości roboczej złoża Hydrosorb G 1 m³, a po korekcie pH – końcowej w kolumnie sorpcyjnej o objętości roboczej złoża 4 m³. Ścieki podczas kontaktu ze złożem ulegały alkalizacji, dlatego poddano je po każdym stopniu korekcie pH kwasem

siarkowym. Skład ścieków odprowadzanych z zasadniczej kolumny filtracyjno-sorpcyjnej (7) przedstawiono w tabeli 5. Sumaryczna zawartość jonów metali ciężkich wynosiła $<1,0 \text{ g/m}^3$. Złoże sorbentu Hydrosorb G przy maksymalnym natężeniu przepływu ścieków $8 \text{ m}^3/\text{h}$ nie wykazywało zaburzeń hydrauliki związanych z oporami przepływu.

Wnioski

◆ Przeprowadzone badania oczyszczania mieszaniny ścieków przemysłowych i wód nadosadowych zgromadzonych w stawie osadowym „Kowary” były rzeczywistą weryfikacją opracowanej koncepcji technologii usuwania jonów metali ciężkich.

◆ Zastosowanie prototypowych rozwiązań technologicznych umożliwiło usunięcie jonów metali ciężkich z wód nadosadowych, pozwalając tym samym na podjęcie dalszych prac związanych z wyłączeniem stawu osadowego „Kowary” z eksploatacji. Dzięki wprowadzonej modyfikacji usuwania zanieczyszczeń zwiększono skuteczność usuwania jonów metali ciężkich w stosunku do stosowanego wcześniej zobojętniania strąceniowego. Poprawa skuteczności technologii oczyszczania ścieków była możliwa dzięki wprowadzeniu do układu technologicznego procesów koagulacji i flokulacji oraz dwustopniowej sorpcji kationów metali ciężkich na złożu sorbentu mineralno-węglowego Hydrosorb G.

◆ Koagulant żelazowy PIX-112 poprawił stopień oczyszczania ścieków, przy czym flokulacja i sedymentacja wytrącającego się osadu wymagała zastosowania polielektrolitu F-81, co skróciło czas zagęszczania wodorotlenków metali ciężkich powstałych w wyniku zobojętniania strąceniowego i koagulacji.

◆ Zawartość jonów metali ciężkich w wodach nadosadowych ulegała w czasie badań znacznym wahaniom, głównie z powodu opadów deszczu i parowania wody, natomiast w ściekach ze względu na okresową pracę instalacji do powierzchniowej obróbki metali w galwanizerni. Opracowana technologia umożliwiła skuteczne usunięcie jonów metali ciężkich i doprowadzenie składu ścieków do stanu umożliwiającego ich odprowadzanie do kanalizacji.

LITERATURA

1. K. GRABAS: Likwidacja zagrożeń na obszarze eksploatacji i przeróbki rud uranowych w Kowarach. *Inżynieria Ekologiczna* 2002, nr 7, ss. 97–106.
2. M. ZDULSKI: Źródła do dziejów kopalnictwa uranowego w Polsce. Naczelna Dyrekcja Archiwów Państwowych, Wyd. DiG, Warszawa 2000.
3. M. ZDULSKI: Działalność Zakładów Przemysłowych R-1 w Kowarach – próba oceny. *Post. Tech. Jądrowej* 1999, vol 42, z. 1, ss. 24–33.
4. W. BRZAKAŁA, K. GRABAS, J. KOSZELA: Problemy i cele rekultywacji stawu osadowego w Kowarach. W: *Geotechnika w budownictwie i górnictwie* [red. W. BRZAKAŁA, J. BUTRA, S. GAŁCZYŃSKI]. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2002, ss. 216–228.
5. E. ZAWADA: Ocena oddziaływania Zakładu „Hydromet” sp. z o.o. Politechniki Wrocławskiej w Kowarach na stan czystości wód powierzchniowych i podziemnych. Wrocław 1995 (praca niepublikowana).
6. Ocena oddziaływania na środowisko stawu osadowego w zakładzie Hydromet w Kowarach. Praca zbiorowa. Politechnika Wrocławska, Raporty Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska, Seria SPR nr18, Wrocław 1998 (praca niepublikowana).
7. Rozporządzenie Ministra Budownictwa z 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych. DzU nr 136, poz. 964.
8. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. DzU nr 137, poz. 984.
9. J. KOSZELA, K. DZIDOWSKA, E. KOSZELA-MAREK, J. OSSOWSKI: Ocena warunków geologiczno-inżynierskich osadnika odpadów po przeróbce rud uranowych w aspekcie rekultywacji. *Mat. konf. „Tereny zdegradowane – możliwości ich rekultywacji”*, Akademia Rolnicza w Szczecinie, Szczecin 2000, ss. 117–124.
10. K. GRABAS, B. KOŁWZAN, A. PAWEŁCZYK, M. STEININGER: Staw osadowy Kowary – charakterystyka stopnia skażenia i zagrożenia środowiska. *Mat. konf. "Problems of Environment Engineering at the Threshold of the New Millennium"*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2000, ss. 197–203.
11. K. GRABAS, B. KOŁWZAN, M. STEININGER: Usuwanie zanieczyszczeń węglowodorowych z osadów dennych stawu osadowego „Kowary” przez bioremediację *in situ*. *Przem. Chem.* 2005, vol. 84, nr 10, ss. 740–744.
12. K. GRABAS: Zagrożenia środowiska na terenach poeksploatacyjnych rud uranu oraz ich likwidacja. Politechnika Wrocławska, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska nr 79, Seria Monografie nr 46, Wrocław 2006.
13. K. GRABAS, J. KOSZELA: Remediation of the low-level radioactive waste tailing pond in Kowary (Poland). In: *Environmental Contamination from Uranium Production Facilities and Their Remediation*, International Atomic Agency, Vienna 2005, pp. 91–100.
14. H. RÜFFER, K.-H. ROSENWINKEL: Oczyszczanie ścieków przemysłowych. *Projprzem-EKO*, Bydgoszcz 1998.
15. I. BOJANOWSKA, A. ŚNIEGOCKA, M. ORMIŃSKA, K. DEMBŃSKA: Oczyszczanie ścieków i zagospodarowanie odpadów stałych pochodzących z chemicznej obróbki powierzchni metali. *Chemia i Inż. Ekol.* 2001, vol. 8, nr 2–3, ss. 279–287.
16. A. KOCHANOWSKI, E. WITEK, B. SINIARSKA, E. BORTTEL: Utylizacja ścieków pogalwanicznych z zastosowaniem materiałów polimerowych i mineralnych. *Przem. Chem.* 2003, vol. 82, ss. 38–39.
17. T. STEFANOWICZ: Otrzymywanie i odzysk metali oraz innych surowców ze ścieków i odpadów pogalwanicznych. Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 1992.
18. B. BARTKIEWICZ: Oczyszczanie ścieków przemysłowych. PWN, Warszawa 2002.
19. A. ANIELAK: Oczyszczanie ścieków pogalwanicznych. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 1994, nr 7, ss. 218–220.
20. K. GRABAS, M. STEININGER: Usuwanie metali ciężkich ze ścieków przemysłowych z wykorzystaniem modyfikowanych adsorbentów mineralno-węglowych „Hydrosorb”. *Przem. Chem.* 2005, vol. 84, nr 3, ss. 179–183.
21. Patent Polski nr 185 648, 2003.
22. W.S. SIKORA: Sorpcja metali ciężkich przez minerały i skały ilaste. W: *Metodyka badań kopalni ilastych* [red. H. KOŚCIÓWKA, R. WYRWICKI]. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa 1996.
23. J. WŁODYGA i in.: Projekt technologiczny oczyszczalni ścieków zgromadzonych w stawie osadowym oraz bieżących ścieków technologicznych w zakładzie „Hydromet” sp. z o.o. Politechniki Wrocławskiej, ZBW Jelenia Góra 1998 (praca niepublikowana).
24. M. PNIĄK i in.: Sprawozdanie z rozruchu technologicznego chemicznej oczyszczalni ścieków przemysłowych w zakładzie „Hydromet” sp. z o.o. Politechniki Wrocławskiej w Kowarach, ZBW Jelenia Góra 2001.

Grabas, K. Removal of Heavy Metal Ions from an Electroplating Effluent and the Clarified Water of the "Kowary" Tailing Pond (Jelenia Gora District, Lower Silesia). *Ochrona Srodowiska* 2009, Vol. 31, No. 2, pp. 49–54.

Abstract: The objective of the study was the removal of heavy metal ions from the wastewater that originates during manufacture of electroplated coatings, and from the clarified water that accumulated in the "Kowary" tailing pond for many years in the past. The tailing pond acted as a settling tank and, at the same time, received technological wastes from uranium ore dressing with the aim to obtain uranium concentrates. The wastewater being analyzed contained predominantly heavy metal cations (Cu(II), Fe(III), Cr(III), Zn(II), Ni(II) and Cd(II): 20–55 g/m³) occurring in such quantities that did not permit a direct discharge into the sewerage system. The study was conducted on

a technical scale, using the method of precipitation with NaOH. The use of prototype technological solutions to the problem in question made it possible to remove the heavy metal ions from the clarified water and, more importantly, to take further measures aimed at closing down the "Kowary" tailing pond. A treatment train was proposed and the desired removal efficiency was achieved upon inclusion of such unit processes as coagulation (PIX-112), flocculation (polyelectrolyte F-81) and two-stage sorption of heavy metal cations on the mineral-carbon sorbent Hydrosorb G. In this way the efficiency of heavy metal ion removal (total content, $Me < 1.0 \text{ g/m}^3$) and the quality of the wastewaters have been upgraded to such an extent that they can be discharged directly into the sewerage system.

Keywords: Industrial wastewater, clarified water, heavy metals, neutralization, precipitation, mineral-carbon sorbent.