

ŹRÓDŁA JONÓW MIEDZI I WYBRANE SPOSOBY ICH USUWANIA ZE ŚCIEKÓW POCHODZĄCYCH Z PRODUKCJI PŁYTEK DRUKOWANYCH

Maciej Thomas¹, Barbara Białecka², Dariusz Zdebik³

- ¹ Śląskie Środowiskowe Studium Doktoranckie, Główny Instytut Górnictwa w Katowicach, Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice, maciej.thomas@yahoo.de
- ² Główny Instytut Górnictwa w Katowicach, Zakład Terenów Poprzemysłowych i Gospodarki Odpadami, Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice, bbialecka@gig.eu
- ³ Główny Instytut Górnictwa w Katowicach, Zakład Ochrony Wód, Pracownia Technologii Wody i Ścieków Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice, dzdebik@gig.eu

STRESZCZENIE

W artykule przedstawiono problematykę związaną z obecnością i usuwaniem związków miedzi ze ścieków przemysłowych z uwzględnieniem specyfiki ścieków pochodzących z zakładów zajmujących się produkcją płytek drukowanych. Scharakteryzowano właściwości toksykologiczne wybranych związków miedzi, przedstawiono zarys stosowanych procesów technologicznych, źródła jonów miedzi w ściekach i wybrane metody ich usuwania.

Słowa kluczowe: toksykologia związków miedzi, związki kompleksowe, produkcja płytek drukowanych, oczyszczanie ścieków, strącanie jonów miedzi.

SOURCES OF COPPER IONS AND SELECTED METHODS OF THEIR REMOVAL FROM WASTEWATER FROM THE PRINTED CIRCUITS BOARD PRODUCTION

ABSTRACT

This paper presents the issues related to the presence and removal of copper compounds from industrial effluents with including wastewater from plants involved in the production of printed circuit boards. Characterized the toxicological properties of selected copper compounds, described the applicable technological processes, sources of copper ions in the effluents and selected methods for their removal.

Key words: toxicology of copper compounds, complex compounds, printed circuit boards production, wastewater treatment, the precipitation of copper ions.

WSTĘP

Jakość wód powierzchniowych zależy w dużej mierze od ilości i jakości wprowadzanych do nich zanieczyszczeń w postaci związków zarówno nieorganicznych,

jak i organicznych. Związki te wprowadzane są do wód razem z oczyszczonymi i nieoczyszczonymi ściekami bytowo – gospodarczymi, przemysłowymi oraz wodami opadowymi. Szczególne zagrożenia związane są z wprowadzaniem ścieków przemysłowych, które nie poddane odpowiednim procesom oczyszczania, mogą zawierać szereg niebezpiecznych substancji chemicznych, wpływających negatywnie na organizmy wodne. Przemysł metalowy, obejmujący również zakłady chemicznej lub elektrochemicznej obróbki metali, wytwarza stosunkowo duże ilości ścieków, których ilość i jakość zależna jest od rodzaju prowadzonych procesów, rodzaju stosowanych kąpieli technologicznych, kształtu elementów na które nakłada się powłoki galwaniczne, zastosowanych systemów płukania, przyjętych technologii oczyszczania ścieków, wód popłucznych i in. Do zakładów chemicznego lub galwanicznego pokrywania metali zaliczane są również zakłady produkujące płytki drukowane, które z racji charakteru stosowanych procesów produkcyjnych oraz jakościowo – ilościowej charakterystyki ścieków zasługują na szczególną uwagę. W zakładach tych, produkowane są płytki jednostronne, dwustronne oraz wielowarstwowe, przy zastosowaniu różnych procesów chemicznych i fotochemicznych, przy czym powstają ścieki o zróżnicowanych składzie, które ze względu na rodzaj zawartych w nich zanieczyszczeń można podzielić następująco:

- zawierające metale lub sole metali (np.: Cu, Sn, Pd, Ni, Au),
- zawierające związki o charakterze kwaśnym (np.: H_2SO_4 , HCl, H_3BO_4),
- zawierające związki o charakterze zasadowym (np.: NaOH, Na_2CO_3),
- zawierające sole i inne związki nieorganiczne (np.: $(NH_4)_2S_2O_8$, $KMnO_4$, MnO_2 , NH_4Cl),
- zawierające związki nieorganiczne (np.: EDTA, HCHO, CH_4N_2S , glikole, stabilizatory, zwilżacze, winiany, trietanolamina) [Michalski 1992].

Szacuje się, że w zależności od stosowanej technologii oraz przyjętych kryteriów płukania, wyprodukowanie jednego metra kwadratowego płytki drukowanej z metalizowanymi otworami związane jest z powstaniem od 2 do 5 m^3 ścieków zawierających m. in. jony miedzi ($2 - 5 \text{ mg/dm}^3$), cyny ($1 - 5 \text{ mg/dm}^3$) i niklu ($0,5 - 2,0 \text{ mg/dm}^3$). W związku z tym, że w procesie produkcji płytek drukowanych stosowane są procesy chemicznego i elektrochemicznego miedziowania oraz trawienia zbędnych warstw miedzi, do ścieków surowych przedostają się jony miedzi (II), które powinny być z nich usuwane. Usuwanie jonów miedzi (II) ze ścieków surowych w oczyszczalniach zakładowych jest często niewystarczające, ze względu na obecność w ściekach związków kompleksotwórczych, takich jak np.: EDTA [Michalski 1992]. Odprowadzanie ścieków do kanalizacji miejskiej, przemysłowej lub cieków wodnych, związane jest z koniecznością spełnienia wymagań prawnych odnośnie składu zrzucanych ścieków, co wiąże się często z koniecznością ich oczyszczenia lub podczyszczenia w instalacji zakładowej. W przypadku wprowadzania oczyszczonych ścieków do wód lub do ziemi, nie mogą zostać przekroczone najwyższe dopuszczalne wartości zanieczyszczeń, które w przypadku miedzi wynoszą odpowiednio:

- $0,1 \text{ mg/dm}^3$ – dla ścieków z przemysłu ceramicznego,
- $0,5 \text{ mg/dm}^3$ – dla pozostałych rodzajów ścieków [Rozp. Min. Środ. 2006].

Zawartość miedzi w ściekach wprowadzanych do cieków wodnych ma również znaczenie dla poboru wody surowej i otrzymywania wody pitnej odpowiedniej jakości, co związane jest również z aspektem ekonomicznym funkcjonowania stacji uzdatniania wody. Wymagania jakościowe stawiane wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi określają, że stężenie jonów miedzi nie może przekroczyć wartości $2,0 \text{ mg/dm}^3$, przy czym jest to wartość dopuszczalna pod warunkiem, że nie powoduje zmiany barwy wody spowodowanej jej agresywnością w stosunku do rur miedzianych [Rozp. Min. Zdrowia 2007]. Jak wspomniano, klasyczne metody oczyszczania ścieków z produkcji płytek drukowanych zawierających skompleksowane jony miedzi (II) oraz innych metali, nie zawsze charakteryzują się wymaganą skutecznością i dlatego konieczne jest poszukiwanie nowych oraz bardziej skutecznych metod oczyszczania.

ZWIĄZKI MIEDZI W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM – ASPEKTY TOKSYKOLOGICZNE

Spśród miedziowców tworzących 11 grupę układu okresowego, miedź wykazuje największe rozpowszechnienie w przyrodzie, gdyż zajmuje 26 miejsce wśród wszystkich pierwiastków stanowiąc 0,0055% składu skorupy ziemskiej. Miedź występuje w postaci minerałów siarczkowych (chalkozyn – Cu_2S , kowelin – CuS , chalkopiryt – CuFeS_2), tlenkowych (kupryt – Cu_2O), węglanowych (malachit – $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, azuryt – $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$) oraz rzadziej krzemianowych [Bielański 1987]. Około 1% ogólnej ilości miedzi, stanowi jej forma rodzima, która występuje zwłaszcza w okolicy Jeziora Górniego w USA, niekiedy w postaci brył o masie dochodzącej do 100 ton [Kolditz 1994; Sienko, Plane 1992]. W czystych wodach naturalnych związki miedzi występują stosunkowo rzadko, przy czym wody pochodzące z terenów bagiennych lub torfowych, mogą zawierać śladowe ilości miedzi – do około $0,01 \text{ mg/dm}^3$. Stwierdzono możliwość przenikania miedzi do wody (w wyniku jej korozyjnego działania) z instalacji wykonanych z miedzi, mosiądzu lub brązu. W wodach powierzchniowych, stwierdza się niekiedy większe ilości związków miedzi, ale pochodzą one zazwyczaj ze ścieków przemysłu metalurgicznego, maszynowego lub chemicznego (synteza i oczyszczanie związków miedzi) zrzuconych do wód powierzchniowych. W stanie równowagi, w wodach natlenionych „wolna” miedź występuje zwykle w postaci jonowej, słabo związanej z cząsteczkami wody, przy czym stanowi ona zwykle niewielki procent „miedzi całkowitej”. Większość rozpuszczonej miedzi związana jest w silniejsze kompleksy z różnymi ligandami w tym rozpuszczonymi związkami organicznymi. W wodach naturalnych mogą występować również nierozpuszczalne związki miedzi takie jak siarczki, wodorotlenki czy węglany [Hermanowicz i in. 1976, EPA 2007]. Ścieki komunalne

i przemysłowe stanowią istotne źródło zanieczyszczenia wód powierzchniowych (rzek i zbiorników wodnych), przy czym jak podają dane literaturowe, ścieki te mogą zawierać jony miedzi o stężeniu $0,5 - 2,8 \text{ g/dm}^3$ [Seńczuk 2012]. Zawartość miedzi i innych metali pochodzenia antropogenicznego w wodach i osadach przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Koncentracja wybranych metali śladowych w wodzie i osadach wód słodkich środowiska morskiego [Rand, Petrocelli 1985]

Tabela 1. Concentration of selected trace metals in water and sediments of freshwater marine environment [Rand, Petrocelli 1985]

Lp.	Metal	Woda morska [$\mu\text{g/dm}^3$]	Osady morskie [mg/kg]	Woda słodka [$\mu\text{g/dm}^3$]	Osady z wód słodkich [mg/kg]	Źródła antropogeniczne
1	Miedź	0,2 – 500	2 – 700	0,3 – 900	<5 – 2000	górnictwo i wytopianie miedzi, produkcja stali, spalanie paliw kopalnych
2	Rtęć	0,001 – 07	0,01 – 800	0,01 – 30	0,02 – 10	spalanie węgla, produkcja acetaldehydu i chloroalkalii, stosowanie fungicydów
3	Ołów	0,005 – 0,4	10 – 20	0,2 – 900	3 – 20 000	wytop ołowiu, produkcja alkilopochodnych ołowiu
4	Cynk	0,01 – 20	5 – 100 000	0,1 – 50 000	<10 – 10 000	kanalizacja miejska, górnictwo

Większość danych literaturowych wskazuje na koncentrację miedzi w wodzie morskiej w zakresie $1-5 \mu\text{g/dm}^3$. W rzekach amerykańskich notowano stężenia z zakresu $0,83$ do $105 \mu\text{g/dm}^3$, natomiast w wodzie pitnej stwierdzono występowanie bardzo dużych różnic w stężeniach miedzi, zależne od twardości wody, jej odczynu oraz rodzaju rur i zaworów – od kilku $\mu\text{g/dm}^3$ do ponad 1 mg/dm^3 [Friberg i in. 1979]. Jak wspomniano, miedź w wodzie i ściekach może występować w postaci związków organicznym i nieorganicznych, przy czym należy zaznaczyć, że metaliczna miedź w zasadzie nie jest toksyczna, natomiast jej związki wykazują zróżnicowane działanie toksyczne, zarówno na organizm człowieka, jak również na organizmy bytujące w ciekach wodnych. Toksyczne oddziaływanie związków miedzi, ujawnia się również w przypadku mikroorganizmów, stanowiących mikroflorę osadu czynnego, na które mogą one działać hamująco i tym samym zaburzać procesy biologicznego oczyszczania ścieków. Z tego powodu dopuszczalne stężenia miedzi w ściekach oczyszczonych (max. $0,1 \text{ mg/dm}^3$ lub $0,5 \text{ mg/dm}^3$ – zależnie od gałęzi przemysłu) są niższe aniżeli w wodzie pitnej, gdzie zawartość miedzi nie może przekroczyć wartości $2,0 \text{ mg/dm}^3$ [Hermanowicz i in. 1976]. W toku produkcji płytek drukowanych stosowany jest najczęściej siarczan (VI) miedzi (II), jako składnik kąpieli do chemicznego i elektrochemicznego miedziowania, natomiast w procesach trawienia kwaśnego, powstają chlorek miedzi (I) i chlorek miedzi (II), a w procesie trawienia alkalicznego – dichlorek tetraaminamiedzi (II) – $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ [Michalski 1992]. Szczegółowe dane toksykologiczne dla wybranych związków miedzi stosowanych w procesie produkcji

plytek drukowanych i wpływie na różne organizmy wodne (wartości LC_{50}/EC_{50}), przedstawiono w Tab. 2.

Tabela 2. Toksyczność wybranych związków miedzi

Tabela 2. Toxicity of selected compounds of copper

Nazwa systematyczna	Klasyfikacja	LD ₅₀	LC ₅₀ /EC ₅₀	Źródło
Siarczan (VI) miedzi (II) bezwodny	Toksyczność ostra: doustnie, kategoria 3 Ostre zagrożenie dla środowiska wodnego: kategoria 1 Przewlekłe zagrożenie dla środowiska wodnego: kategoria 3 Poważne uszkodzenia oczu/działanie drażniące na oczy: kategoria 2	Doustnie, szczur 300 mg/kg	EC ₅₀ : 1,4 µg/dm ³ (Skorupiaki – <i>Bosmina longirostris</i> – Neonate, 48 h) LC ₅₀ : 0,01 µg/dm ³ (Rozwielitka – <i>Daphnia magna</i> – Neonate, 48 h) LC ₅₀ : 0,057 µg/dm ³ (Ryba – <i>Cirrhinus mrigala</i> , 4,5 cm – 3 g, 96 h)	[Starek, Jakubowski 2011, APM, Karta charakterystyki Miedzi (II) siarczan bezwodny 2013]
Chlorek miedzi (I)	Toksyczność ostra: doustnie, kategoria 3 Ostre zagrożenie dla środowiska wodnego: kategoria 1 Przewlekłe zagrożenie dla środowiska wodnego: kategoria 1	Doustnie, szczur 140 mg/kg	LC ₅₀ : 3,73 µg/dm ³ (Rozwielitka – <i>Daphnia pulex</i> – Adult, 48 h) LC ₅₀ : 3,73 µg/dm ³ (Ryba – <i>Oncorhynchus clarki</i> – 8,9 cm – 5,7 g, 96 h)	[Starek, Jakubowski 2011, APM, Karta charakterystyki Miedzi (I) chlorek 2013]
Chlorek miedzi (II)	Toksyczność ostra: doustnie, kategoria 3 Ostre zagrożenie dla środowiska wodnego: kategoria 1	Doustnie, szczur 140 mg/kg	LC ₅₀ : 3,73 µg/dm ³ (Skorupiaki – <i>Moina irritata</i> – Neonate, 48 h) LC ₅₀ : 0,8478 µg/dm ³ (Rozwielitka – <i>Ceriodaphnia dubia</i> , 48 h)	[APM, Karta charakterystyki Miedzi (II) chlorek 2013]

Objaśnienia: LD₅₀ – średnia dawka śmiertelna, *ang.*: *median lethal dose*, LC₅₀ – średnie stężenie śmiertelne, *ang.*: *median lethal concentration*, EC₅₀ – średnie stężenie efektywne, *ang.*: *median effective concentration*

U ludzi obserwowano zaburzenia przewodu pokarmowego (nudności, bóle brzucha, wymioty, biegunki) w warunkach wielokrotnego spożywania wody do picia o podwyższonej zawartości miedzi. Wykazano, że woda do picia o zawartości miedzi powyżej 1,3 mg/dm³ może być przyczyną zaburzeń żołądkowo – jelitowych u dzieci oraz dorosłych. Stwierdzono, że związki miedzi nie działają mutagenie w testach bakteryjnych, jednak mogą działać mutagenie na komórki ssaków. Należy tutaj podkreślić, że miedź i jej związki nie zostały sklasyfikowane jako rakotwórcze, a kilka badań wskazało na ich działanie przeciwnowotworowe [Starek, Jakubowski 2011]. Z jednej strony, miedź jest konieczna do prawidłowego funkcjonowania organizmu człowieka (np.: jest bowiem koenzymem licznych reakcji enzymatycznych, reguluje metabolizm i transport żelaza), z drugiej strony, nadmiar miedzi w diecie wywołuje niekorzystne skutki zdrowotne, jak np.: zmniejszenie stężenia hemoglobiny, uszkodzenie wątroby i nerek. Zatrucia solami miedzi należą do rzadkich – dawka toksyczna siarczanu (VI) miedzi (II) dla człowieka wynosi ok. 20 g, przy czym przy podaniu już ok. 500 mg tego związku obserwuje się działanie niepożądane w postaci wymiotów. Najczęściej stwierdza się toksyczność przewlekłą na skutek dłuższego narażenia na

działanie związków miedzi, np.: odczynny zapalne skóry, spojówek czy błon śluzowych [Seńczuk 2012].

JONY MIEDZI W WODZIE I ŚCIEKACH – STRUKTURA I TWORZENIE SIĘ KOMPLEKSÓW

Miedź tworzy szereg związków kompleksowych, przy czym jony miedzi (I) nie mogą samodzielnie występować w środowisku wodnym ponieważ utleniają się i redukują zgodnie z następującą reakcją:



Związki miedzi (I) mogą być jednak stabilizowane, przez tworzenie związków kompleksowych typu: CuCl_2^- , $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ lub $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$. Uwodnione sole miedzi i ich roztwory wodne, charakteryzuje niebieska barwa, związana z obecnością jonów heksaakwamiedzi (II) – $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ i odczyn kwaśny na skutek przebiegającej hydrolizy:



Wskutek alkalizacji środowiska, już przy pH ok. 5, zaczyna strącać się wodorotlenek miedzi (II), który nie wykazuje właściwości amfoterycznych. Miedź (II) tworzy szereg kompleksów m.in. aminokompleksy, chlorokompleksy, kompleksy winianowe oraz z EDTA [Marczenko 1979; Sienko, Plane 1992]. W wyniku alkalizacji roztworu siarczanu (VI) miedzi (II) amoniakiem, zachodzie w pierwszej kolejności wytrącanie zasadowego siarczanu miedzi, który rozpuszczając się w nadmiarze amoniaku tworzy jon diakwatraaminamiedzi (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ o barwie lazurowej [Bielański 1987]. Powyższa reakcja, może zachodzić w przypadku połączenia ścieków pochodzących z miedziowania chemicznego i elektrochemicznego (jony Cu^{2+}), ze ściekami pochodzącymi z trawienia alkalicznego, zawierającymi jony amonowe. W toku produkcji płytek drukowanych wykorzystuje się zdolność miedzi do tworzenia związków koordynacyjnych, przy czym jako związki kompleksujące stosuje się najczęściej:

- sól disodową kwasu etylenodiaminotetraoctowego – $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, oznaczaną niekiedy podobnie jak czysty kwas skrótem EDTA lub poprawniej Na-EDTA
- winian sodowo – potasowy (sól Seignette’a, sól z Rochelle) – $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
- jony chlorkowe, Cl^- ,
- amoniak, $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ [Michalski 1992].

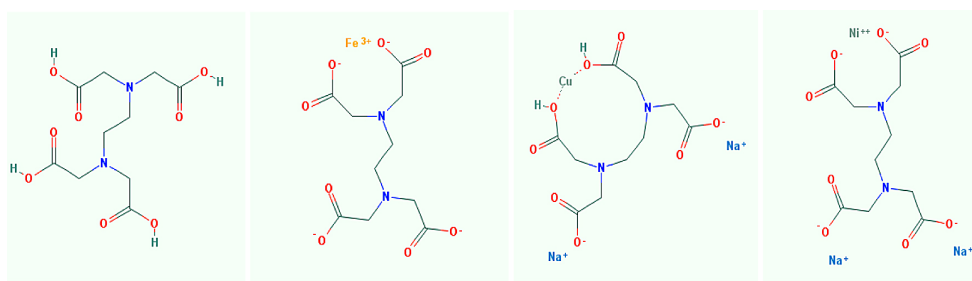
Kwas etylenodiaminotetraoctowy (kwas wersenowy, oznaczany skrótem H_4Y), jest kwasem czterozasadowym, a kontrolowane zobojętnienie go wodorotlenkiem sodu prowadzi do otrzymania soli sodowych w tym wersenianu disodu, który dysocjuje w wodzie zgodnie z równaniem:



Ze względu na słabą rozpuszczalność czystego kwasu wersenowego, stosuje się go zazwyczaj w postaci dwuwodnej soli disodowej. Jony H_2Y^{2-} , tworzą kompleksy chelatowe z wielowartościowymi jonami metali, zawsze w stosunku 1:1 bez względu na wartościowość tych kationów np.:



Tworzenie kompleksów wersenianowych odbywa się zazwyczaj szybko, przy czym przy czym są one dobrze rozpuszczalne w wodzie. Oprócz kompleksów typu MeEDTA, w zależności od odczynu środowiska mogą powstawać wodorokompleksy typu MeHY oraz hydroksokompleksy typu $MeY(OH)_n$. Kwas wersenowy tworzy związki chelatowe z szeregiem kationów metali, z których z punktu widzenia omawianej gospodarki wodno-ściekowej najważniejsze są kompleksy z miedzią (II), żelazem (II), żelazem (III) i niklem (II). Ich trwałość zależy m.in. od siły jonowej roztworu (elektrolitu), obecności w roztworze rozpuszczalników organicznych, a przede wszystkim od odczynu środowiska, przy czym wzrost pH zwiększa trwałość wersenianów metali, co jest zjawiskiem niekorzystnym podczas oczyszczania ścieków [Szał, Lipiec 1988; Marczenko 1959, Minczewski 1987]. Kwas winowy, stosowany najczęściej w postaci winianu sodowo – potasowego, w wyniku tworzenia związku kompleksowego z miedzią, umożliwia pracę w środowisku silnie alkalicznym zapobiegając wytrącaniu się miedzi w postaci wodorotlenku miedzi (II), co ma praktyczne zastosowanie podczas sporządzania i eksploatacji kąpieli do chemicznego miedziowania. Podobne właściwości wykazuje w stosunku do żelaza trójwartościowego [Marczenko 1959]. Budowę kwasu wersenowego oraz wybranych związków kompleksowych (z żelazem (III), miedzią (II) i niklem), przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1 Budowa chemiczna EDTA i wybranych związków kompleksowych [NCBI 2014]

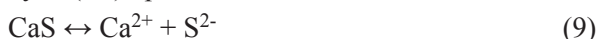
Fig. 1 Chemical structure of EDTA and selected metal complexes [NCBI 2014]

Obecność związków kompleksowych w ściekach przemysłowych, stwarza liczne problemy z wytrącaniem jonów metali, w przypadku zastosowania klasycznej metody ich usuwania przy użyciu zawiesiny wodorotlenku wapnia lub roztworu wodorotlenku sodu.

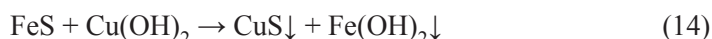
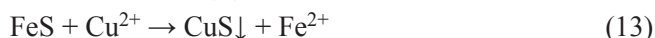
METODY USUWANIA JONÓW MIEDZI ZE ŚCIEKÓW I KĄPIELI POPROCESOWYCH

Stosowanie niestandardowych rozwiązań jeśli chodzi o metody oczyszczania ścieków z produkcji płytek drukowanych, wynika z ich specyficznego składu, zdeterminowanego przez stosowane procesy technologiczne, znaczną ilość kąpeli technologicznych, zawierających szereg związków o właściwościach kompleksotwórczych. Wydaje się zatem konieczne, przedstawienie wybranych sposobów usuwania jonów miedzi ze ścieków przemysłowych, które mogłyby być zastosowane w odniesieniu do ścieków z przemysłu elektrochemicznego. Najczęściej stosowanymi metodami usuwania metali ze ścieków przemysłowych, są metody oparte na reakcjach strącania wodorotlenków lub siarczków metali, wymianie jonowej na jonitach chelatujących, odparowaniu w wyparkach próżniowych, metodach odwróconej osmozy, adsorpcji na różnych materiałach, współstrącaniu z ferrytem, czy też zastosowaniu ksantogenu skrobi lub borowodorków celem redukcji jonów metalu do postaci metalicznej. Strącanie wodorotlenków metali, jest zarówno efektywną, jak i ekonomiczną metodą oczyszczania ścieków, przy czym rozpuszczone jony metali przechodzą w nierozpuszczalne lub słabo rozpuszczalne wodorotlenki metali, a jako czynnik strącający stosuje się zazwyczaj zawiesinę wapna hydratyzowanego lub roztwór wodorotlenku sodu. Całkowite wytrącenie jonów metalu ze ścieków warunkowane jest osiągnięciem odpowiedniego pH, charakterystycznego dla danego metalu, a proces złożony jest zazwyczaj z alkalizowania ścieków, flokulacji, sedymentacji, filtracji i ewentualnej regulacji pH celem dostosowania go do lokalnych wymagań, odnośnie jakości ścieków wprowadzanych do kanalizacji [US EPA 1980, US EPA 1981]. W przypadku jonów miedzi (II) strącanych z roztworu zawierającego siarczan w wyniku alkalizowania środowiska dochodzi do strącania osadów o składzie: $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ przy pH = 6,5, $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{Cu}(\text{OH})_2$ przy pH 8,5 – 9,0 oraz $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{Cu}(\text{OH})_2$ przy pH 10,5. Przez podniesienie odczynu ścieków do pH = 8,5 można w znacznym stopniu usunąć jony miedzi (II), przy czym proces strącania przebiega efektywnie i szybko, gdy w roztworze obecnych jest kilka metali. W obecności amoniaku powstają związki kompleksowe i całkowite strącenie miedzi jest niemożliwe, a stopień negatywnego oddziaływania amoniaku zależy od pH ścieków i jego stężenia [Cywiński i in. 1983]. Dane literaturowe wskazują, że zastosowanie wapienia o składzie 95% CaCO_3 , 3,5% MgCO_3 oraz 1,5% innych składników umożliwia usunięcie ok. 90% miedzi przy początkowym jej stężeniu wynoszącym 50 mg/dm^3 , przy czym ilość usuniętej miedzi nie zależy tylko od pH środowiska, ale również od procesów adsorpcji i absorpcji [Aziz i in. 2001]. Zwiększenie efektywności usuwania jonów miedzi można uzyskać na skutek współstrącania z jonami żelaza (III). Wykazano, że przy dodatku $100 \text{ mg/dm}^3 \text{ Fe (III)}$ do roztworu zawierającego jony miedzi o stężeniu 10 mg/dm^3 i po zwiększeniu pH do powyżej 7 za pomocą roztworu wodorotlenku sodu, stężenie jonów miedzi (II) i żelaza (III) zmniejsza się do poniżej $0,05 \text{ mg/dm}^3$ [Kang i in. 2003]. Wytrącanie jonów miedzi może być

także realizowane przez zastosowanie syntetycznego minerału (*ang. Nesquehonite*) o wzorze $Mg(HCO_3)(OH) \cdot 2H_2O$, otrzymanego w wyniku kalcynacji mieszaniny magnezytu, tj.: $(CaMg(CO_3)_2)$ i $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ w stosunku 100:1, w temperaturze $650\text{ }^\circ\text{C}$ przez 2 godziny, a następnie w reakcji produktu kalcynacji z NH_4Cl i $(NH_4)_2CO_3$ w środowisku wodnym. Przy dawce minerału wynoszącej 459 mg na jeden gram miedzi stwierdzono końcowe stężenie miedzi równe $0,1\text{ mg/dm}^3$ przy końcowym odczynie równym 6,8. Produkty strącania były bogate w miedź, która skumulowana była w następujących związkach: $Cu(OH)_2$, $CuCO_3$, $Cu_2(OH)_2CO_3$, $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$ i $Cu_4(OH)_6SO_4 \cdot H_2O$ [Shan i in. 2013]. Alternatywą dla strącania dla wodorotlenków, czy węglanów metali jest strącanie ich siarczków przy użyciu siarczku sodu (Na_2S), wodorosiarczku sodu ($NaHS$), siarczku wapnia (CaS), siarczku baru (BaS) lub siarczku żelaza (FeS). Reakcje strącania jonów miedzi zachodzą w środowisku lekko kwaśnym po uprzedniej dysocjacji czynnika strącającego z wytworzeniem jonów siarczkowych (S^{2-}) np.:



a w przypadku zastosowania siarczku żelaza (II):

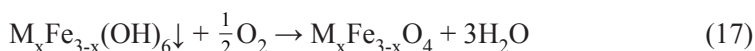
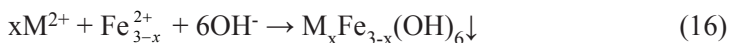


Zazwyczaj do strącania, stosuje się nadmiar jonów siarczkowych, które należy w końcowym etapie usunąć przez utlenienie (napowietrzanie ścieków) lub zastosowanie ditlenku diwodoru (H_2O_2):



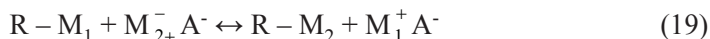
Z porównania teoretycznych wartości rozpuszczalności wodorotlenku miedzi(II) i siarczku miedzi(II) – odpowiednio $2,2 \cdot 10^{-2}\text{ mg/dm}^3$ i $5,8 \cdot 10^{-18}\text{ mg/dm}^3$, wynika, że proces strącania siarczku będzie bardziej efektywny niż wodorotlenku [US EPA 1980, US EPA 1981]. Strącanie siarczku miedzi(II) jest możliwe również przy pH lekko alkalicznym (7,5 – 8,5), przy czym istotny jest stosunek $C_{Na_2S} : C_{Cu} = 2$, przy którym stężenie pozostałej miedzi wynosiło $0,01\text{ mg/dm}^3$ [Wencan i in. 2010]. Bardzo dobrą skuteczność strącającą siarczku sodu wykazano również dla kompleksu $Cu(NH_3)_4^{2+}$ [Wen-song i in. 2011]. Zagrożenia związane z emisją siarkowodoru podczas procesu strącania wymusiły poszukiwanie nowych i skutecznych związków strącających. Wykazano, że 1,3,5-heksahydroditiokarbaminian triazyny (HTDC) skutecznie strąca skompleksowane jony miedzi ($CuEDTA$) przy pH 3 – 9, zarówno ze ścieków syntetycznych, jak i przemysłowych z utworzeniem $[Cu_3(HTDC)_2]_n$, a końcowe stężenie miedzi jest mniejsze niż $0,5\text{ mg/dm}^3$ [Fu i in. 2007]. Skutecznym środkiem

strącającym okazał się również dimetyloditiokarbaminian sodu (DDTC), który zastosowano do oczyszczania ścieków galwanicznych zawierających kompleksy miedzi i przy stosunku molowym DDTC:Cu wynoszącym 0,8:1,2, uzyskano efektywność usuwania jonów miedzi powyżej 99,6% [Li i in. 2003]. Możliwe jest również zastosowanie ksantogenianów, jak np.: etyloksantogenianu potasu oraz nierozpuszczalnych ksantogenianów skrobiowych (ISX), przy czym jeden gram ISX wiąże 120 mg Cu [Chang i in. 2007, Chang i in. 2002, US EPA 1980]. Interesującą i skuteczną metodą jest również współstrącanie z ferrytem, który powstaje na skutek alkalizowania i napowietrzania ścieków zawierających dodatek siarczanu (VI) żelaza (II) zgodnie z przedstawionymi reakcjami:



Produkt wytrącania jest ferromagnetykiem, charakteryzuje się relatywnie dużą powierzchnią kłaczków i nie ma tendencji do ponownego rozpuszczania się [US EPA 1980].

Alternatywną metodą usuwania metali ciężkich ze ścieków jest metoda wymiany jonowej, w której stosuje się jonity – substancje wielkocząsteczkowe, które charakteryzuje zdolność do wymiany własnych jonów na jony znajdujące się w ściekach. W zależności od rodzaju wymienianych jonów jonity nazywane są kationitami lub anionitami, a wymiana jonowa przebiega według reakcji:

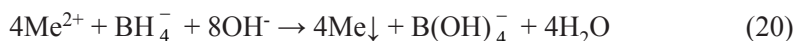


gdzie: R – strukturalna jednostka jonitu, A, A₁, A₂ – aniony, M, M₁, M₂ – kationy.

Proces wymiany jonowej jest odwracalny, a wymiana zachodzi w ilościach równoważnych. Jonity mogą być klasyfikowane ze względu na pochodzenie i sposób otrzymywania oraz rodzaj grup jonowymiennych [Anielak 2002]. Jonity charakteryzują się ponadto różną selektywnością przy czym kationity chelatujące są selektywne w stosunku do kationów metali ciężkich i tworzą z nimi kompleksy, dzięki czemu możliwe jest ich usuwanie z roztworów wodnych. Selektywność kationitu chelatującego Dowex A – 1 przedstawia się następująco: Pd²⁺ > Cu²⁺ > Fe²⁺ > Ni²⁺ > Pb²⁺ > Mn²⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ > Na⁺ [US EPA 1980].

Procesy membranowe polegają na rozdzielaniu składników mieszaniny w wyniku jej przepływu przez warstwę porowatą stanowiącą membranę, przy czym wielkość porów decyduje o wielkości zatrzymywanych lub przepuszczanych cząstek. W przypadku odwróconej osmozy różnica ciśnień wynosi od 1 do 20 MPa, stosowane są asymetryczne membrany organiczne lub nieorganiczne, a podstawowym zastosowaniem jest usuwanie małocząsteczkowych związków metali ciężkich [Anielak 2002]. Do procesów membranowych zaliczana jest także ul-

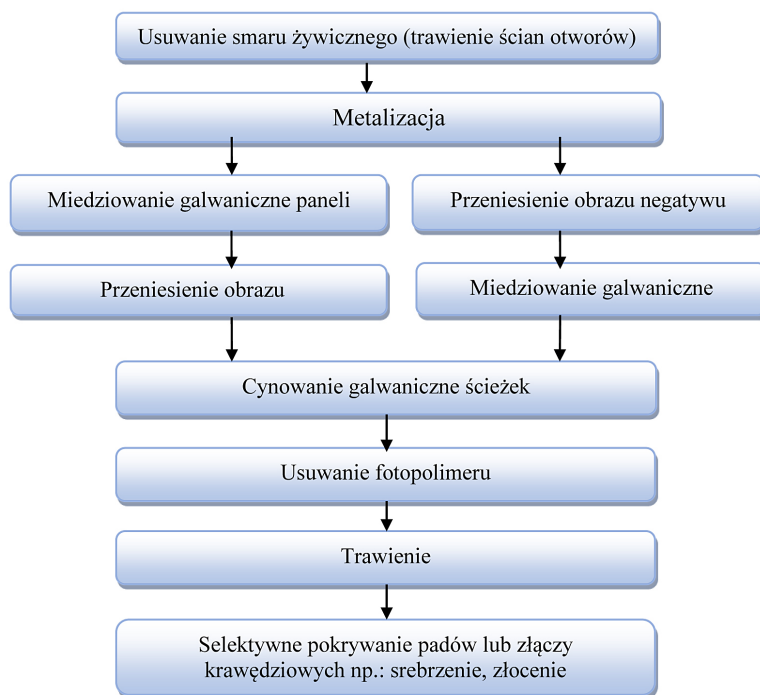
trafiltracja, w której różnica ciśnień wynosi od 0,2 do 1 MPa. Karboksymetylocelulozę w połączeniu z ultrafiltracją, zastosowano do separacji jonów miedzi, które usunięte zostały w 99% [Petrov, Nenov 2004]. Dość powszechne jest stosowanie do oczyszczania ścieków różnorodnych materiałów adsorpcyjnych, które w wyniku zagęszczania substancji (np. metali ciężkich) na swojej powierzchni lub w objętości mikroporów i wskutek działania sił przyciągających, prowadzą do usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych. Stosuje się tutaj szereg materiałów adsorpcyjnych, jak np.: węgiel aktywny, aktywny tlenek glinu, zeolity naturalne i syntetyczne, bentonity i inne [Anielak 2002]. Do usuwania miedzi ze skutecznością 69,9%, przy pH niższym niż 2,1, zastosowano nanorurki węglowe immobilizowane alginianem wapnia, które charakteryzowała zdolność adsorpcji miedzi równa 67,9 mg/g materiału [Yanhui i in. 2010], a także pył drzewny, który adsorbuje jony miedzi (II) z roztworu siarczanu (VI) miedzi (II) w zakresie pH 2 – 8 [Larous i in. 2005]. Właściwości adsorpcyjne wykazywał również osad z oczyszczalni ścieków odpowiednio rozdrobniony (0,063 – 0,125 mm), przepłukany wodą destylowaną i suszony w temp. 103°C przez 24 godziny, przy czym wiązanie jonów miedzi następowało przez tworzenie nierozpuszczalnych kompleksów miedzy Cu^{2+} a CO_3^{2-} , SO_4^{2-} oraz OH^- w strukturze osadu, dzięki czemu możliwe było zaadsorbowanie ponad 98% jonów miedzi z roztworu [Sarioglu i in. 2009]. Dane literaturowe wskazują na możliwość zastosowania także alkalicznego, aktywowanego, czerwonego szlamu stanowiącego odpad przy produkcji tlenku glinu, przy czym maksymalną, wzrastającą adsorpcję jonów miedzi stwierdzono w ciągu pierwszych 30 min i przy 30°C [Nadaroglu i in. 2010]. Optymalne właściwości, jeśli chodzi o adsorpcję jonów miedzi (II) wykazuje także bentonit modyfikowany chlorkiem manganu (II), przy czym zwiększenie ilości zaadsorbowanej miedzi wynika ze zwiększenia powierzchni aktywnej oraz ładunku dostarczonego przez tlenki manganu obecne na powierzchni bentonitu, a przy obecności jonów SO_4^{2-} i HPO_4^{2-} , może wynikać z tworzenia się powierzchniowych, mostkowych kompleksów [Eren 2008]. Zastosowanie jako adsorbentów węgla aktywnych pochodzących z różnych surowców [Khan, Wahab 2007, Chang i in. 2003, Badmus 2007] jest szeroko opisywane w literaturze, przy czym oprócz skuteczności adsorpcji miedzi, podkreśla się korzystną stronę ekonomiczną procesu, związaną z pozyskaniem taniego surowca. Stosunkowo kosztowną metodą jest zastosowanie borowodorku sodu jako reduktora w środowisku alkalicznym, co prowadzi do wydzielenia wolnego metalu zgodnie z ogólną reakcją:



Obniżenie odczynu poniżej 8,0 prowadzi do rozkładu borowodorku sodu, zwiększenia jego zużycia oraz wyzwolenia się gazowego wodoru, stąd konieczne jest ściśle przestrzeganie warunków redukcji metalu w ściekach [US EPA 1980].

ZARYS PROCESÓW CHEMICZNYCH STOSOWANYCH W PRODUKCJI PŁYTEK DRUKOWANYCH – ŹRÓDŁA I FORMY JONÓW MIEDZI W ŚCIEKACH

Głównym źródłem powstawania ścieków (w tym zużytych, stężonych kąpiele technologicznych), są procesy fotochemiczne oraz chemiczne (metalizacja i trawienia), stosowane w trakcie produkcji płytek drukowanych. W procesach fotochemicznych, następuje przeniesienie obrazu mozaiki z kliszy na płytkę, które może odbywać się w sposób bezpośredni (metodą sitodruku) lub pośredni (metodą fotodruku). Stosuje się tutaj fotopolimery stałe lub ciekłe, które po naświetleniu promieniami UV, poddawane są procesowi wywoływania, celem usunięcia niespolimeryzowanego fotopolimeru w alkalicznych kąpielach zawierających węglan sodu. W metodach sitodruku, nakłada się farbę ochronną na odpowiednio przygotowane podłoże płytki drukowanej, za pomocą wykonanej matrycy, która odwzorowuje mozaikę płytki. Obróbka chemiczna płytek drukowanych, to głównie procesy metalizacji otworów i całej mozaiki przewodzącej (miedziowanie chemiczne i elektrochemiczne), procesy obróbki otworów płytek wielowarstwowych (alkaliczne kąpiele zawierające manganian (VII) potasu), procesy trawienia warstw (kąpiele kwaśne, alkaliczne, zawierające układ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$



Rys. 2. Procesy fotochemiczne i chemiczne w produkcji płytek drukowanych [Coombs 1996]

Fig. 2. Photochemical and chemical processes in the production of printed circuit boards [Coombs 1996]

+ H_2O_2 + H_2SO_4) oraz procesy osadzania innych powłok metalicznych takich jak np.: cynowych, niklowych lub złotych nanoszonych metodą chemiczną i elektrochemiczną [Michalski 1992]. Uproszczony schemat przebiegu procesów chemicznych podczas produkcji płytek drukowanych przedstawiono na rysunku 2.

Duża złożoność procesów chemicznych, różnorodność stosowanych związków chemicznych oraz duża ilość operacji technologicznych, z którymi związane są procesy wynoszenia poszczególnych składników z kąpeli technologicznych do płuczek, powoduje powstawanie ścieków o zróżnicowanym składzie i właściwościach fizyko-chemicznych. Stosowanie miedzi ma podstawowe znaczenie przy produkcji płytek drukowanych, a źródłem miedzi w zakładach produkujących płytki drukowane są: laminat (pokryty folią miedzianą), anody miedziane oraz surowce do procesów

Tabela 3. Zawartość i rodzaj jonów miedzi w ściekach w standardowych warunkach pracy [Goosey, Kellner 1999]

Tabela 3. The content and kind of copper ions in the waste water during standard operating conditions [Goosey, Kellner 1999]

Źródło jonów miedzi/ nazwa procesu	Zawartość miedzi w roztworze procesowym g/dm ³	Zawartość miedzi w wodach popłucznych mg/dm ³	Rodzaj związków miedzi	Technika obróbki	Miejsce obróbki	Zawartość miedzi w ściekach oczyszczonych mg/dm ³
Kąpiel do trawienia amoniakalnego	100 – 150	3 – 20	K	1, 2, 3, 4, 5	Z, E	1 – 4; 2 – 0,1
Kąpiel do trawienia kwaśnego	100 – 150	3 – 20	J	1, 2, 3, 4, 5	Z, E	1 – 4; 2 – 0,1
Kąpiel do miedziowania chemicznego	2 – 4	0,1 – 0,5	K	3, 4, 5, 6	Z, E	< 0,01
Kąpiel do miedziowania elektrolitycznego	15 – 25	0,5 – 3	J	3, 5, 6	Z, E	< 0,05
Kąpiel do mikrotrawienia ▪ $(NH_4)_2S_2O_8$ ▪ H_2O_2	0 – 30 0 – 60	0 – 4 0 – 8	J	3, 5, 6	Z, E	< 0,05
Kąpiel do neutralizacji H_2SO_4/H_2O_2	0 – 4	0 – 0,5	J	3, 5, 6	Z, E	< 0,05
Katalizator, „Pre – Dip”	0 – 2	0 – 0,3	J	2, 5	Z, E	–
Stripper cyna – ołów	10 – 40	0,3 – 1,2	J	3, 2, 5	Z, E	< 0,05
Kąpiele do kwaśnego odtłuszczenia	0 – 15	0 – 2	J	5	E	–
Szczotkowanie	8/μm/m ²	10 – 60	M	filtracja i recykulacja	Z	0
Kąpiele trawiące na bazie żelaza (III)	0 – 15	0 – 2	J	5	E	–

Objaśnienia: K – forma skompleksowana, J – forma jonowa, M – postać metaliczna, 1 – płukanie w przeciwnym kierunku z zawracaniem popłuczyn do procesu, 2 – wymiana jonowa, 3 – regeneracja elektrolityczna, 4 – rozkład kompleksów, 5 – wytrącanie, 6 – płukanie w płuczce przelewowej lub stałej, Z – w źródle powstawania, E – w oczyszczalni ścieków

chemicznych (preparaty zawierające miedź). Tylko ok. 30% miedzi wprowadzonej do procesu produkcji znajduje się w gotowych produkcie, ok. 40% rozpuszczane jest w roztworach trawiących (amoniakalnych lub kwaśnych), ok. 20% przechodzi do szlamów i zużytych kąpielii, ok. 5% usuwane jest w postaci ścinek i wiór, a kolejne 5% jako inne odpady [Goosey, Kellner 1999]. W tabeli 3 przedstawiono wybrane źródła jonów miedzi w ściekowych wodach popłucznych w standardowych warunkach pracy.

Sposób obróbki ścieków poprocesowych zależy od formy występowania miedzi (jonowa, skompleksowana, metaliczna), jej stężenia oraz dostępności i kosztochłonności zastosowanego procesu. Przedstawione w tabeli 3, stosowane dotychczas techniki oczyszczania przedmiotowych ścieków, jak strącanie metali, czy techniki oparte na wymianie jonowej stosowane są powszechnie w praktyce przemysłowej, inne jak np.: regeneracja elektrolityczna bądź katalityczna są rozwiązaniami rzadko stosowanym.

W toku produkcji płytek drukowanych oprócz zanieczyszczonych popłuczyn, powstają także zużyte, stężone kąpiele procesowe, które ze względu na zawarte w nich składniki niebezpieczne muszą zostać poddane specjalnym technikom oczyszczania lub utylizacji, przy czym niektóre z nich ze względu na dużą zawartość miedzi mogą stanowić cenny surowiec miedzionośny. W tabeli 4 przedstawiono zawartość i rodzaje związków miedzi pozostałe w zużytych kąpielach procesowych.

W przypadku niektórych kąpielii stosowanych do trawienia warstw miedzi, odzysk kąpeli najczęściej poprzez jej regenerację, może być prowadzony w miejscu powstawania zużytej kąpeli, przy czym nie są to rozwiązanie standardowe. Najczęściej zużyte kąpiele potrawienne, będące cennym źródłem miedzi przekazywane są firmom specjalistycznym, które zajmują się odzyskiem miedzi na drodze strącania lub elektrolizy. W przypadku innych, zużytych roztworów poprocesowych zawierających składniki aktywne w postaci skoncentrowanej możliwe jest przeprowadzenie utylizacji w zakładowych oczyszczalniach ścieków, poprzez dozowanie/dodawanie ich w niewielkich ilościach do ścieków procesowych. Dzięki temu, proces unieszkodliwiania charakteryzuje się niskim nakładem kosztów, przy jednoczesnym braku zaburzeń w prawidłowym funkcjonowaniu zakładowej oczyszczalni ścieków. Zazwyczaj zawartość miedzi w ściekach oczyszczonych lub roztworach poprocesowych nie przekracza 1 mg/dm^3 , pod warunkiem zastosowanie odpowiednich metod obróbki.

Stosuje się wiele metod usuwania metali ciężkich, w tym miedzi z roztworów wodnych. Metody strąceniowe, związane są zazwyczaj z zastosowaniem „czynników strącających” w postaci wodorotlenków metali alkalicznych, wodorotlenku wapnia, rozpuszczalnego siarczku czy też ksantogenianów. Metody oparte na współstrącaniu, wymagają z kolei zastosowania soli Fe (II) oraz czynnika alkalizującego celem wytrącenia ferrytu. W tabeli 5 przedstawiono skuteczność wybranych metod usuwania jonów miedzi z roztworów wodnych

Przedstawione metody usuwania jonów miedzi charakteryzuje zróżnicowana skuteczność, jeśli przyjąć za kryterium końcowe stężenie metalu w ściekach oczyszczonych. Ponadto, ze względu na specyfikę roztworów siarczków i związane z tym zagrożenie uwalniania się gazowego siarkowodoru, konieczne jest zapewnienie od-

Tabela 4. Zawartość i rodzaj jonów miedzi w zużytych kąpielach chemicznych [Goosey, Kellner 1999]**Tabela 4.** The content and kind of copper ions in the spent chemistry [Goosey, Kellner 1999]

Źródło jonów miedzi, nazwa procesu	Zawartość miedzi w roztworze procesowym g/dm ³	Rodzaj związków miedzi	Technika obróbki	Miejsce obróbki	Zawartość miedzi po oczyszczeniu mg/dm ³
Kąpiel do trawienia amoniakalnego	100 – 150	K	1, 2	Z, PZ	–
Kąpiel do trawienia kwaśnego	100 – 150	J	1, 2	Z, PZ	–
Kąpiel do miedziowania chemicznego	2 – 4	K	3, 4, 5, 6	B (<i>in situ</i>), PZ	< 1
Kąpiel do miedziowania elektrolitycznego	15 – 25	J	1, 5, 6	B, E, PZ	< 1
Kąpiel do mikrotrawienia neutralizacji H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	4 – 60	J	1, 5, 6	B, E, PZ	< 1
Katalizator, „Pre – Dip”	0 – 2	J	1, 5	B, E	< 1
Stripper cyna – ołów	10 – 40	J	1, 5, 6	B, E, PZ	< 1
Kąpiele do kwaśnego odtłuszczenia	0 – 15	J	5	E	< 1
Szczotkowanie	filtr osadów	M, mokry osad	rozpuszczanie + 1, 6	B, PZ	–
Kąpiele trawiące na bazie żelaza (III)	0 – 15	J	5	E	–
Wywoływacz	0,0002 – 0,003	J	5, 6	E, PZ	–
Stripper rezystu	0,07 – 0,35	K	4, 5, 6	B/E, PZ	–
Kwaśny „Pre – Dip”	0 – 2	J	1, 5	B, E	< 1
Alkaliczny „Pre – Dip”	0 – 1	K	4, 5	B/E	–
Anti Tarnish	0,3 – 0,5	J	5	B/E	–
Conditioner	0 – 1	K	4, 5, 6	B/E	–
Solder Conditioner	2 – 3	K	4, 5	B/E	–
Eluaty po regeneracji jonitów	do 10	J	1, 5	B,E	–

Objaśnienia: K – forma skompleksowana, J – forma jonowa, M – postać metaliczna, 1 – regeneracja elektrolityczna, 2 – zwrot do dostawcy, 3 – elektrolityczny moduł katalityczny, 4 – rozkład kompleksów, 5 – wytrącanie, 6 – przekazanie jako odpad, Z – w źródle powstawania, PZ – poza miejscem powstawania/poza zakładem, B – obróbka okresowa/partiami, E – w oczyszczalni ścieków

powodniej konstrukcji reaktorów, wyposażonych w odciągi miejscowe. Nie jest zatem możliwe zastosowanie dowolnie wybranej metody strącania miedzi w każdej oczyszczalni ścieków. Najbezpieczniejsze, jeśli chodzi o warunki bezpieczeństwa i higieny pracy jest zastosowanie strącania wodorotlenków metali, przy użyciu wodorotlenku sodu lub wapnia, jednak w tym przypadku końcowe stężenia miedzi w ściekach oczyszczonych rzadko odpowiadają lokalnym wytycznym.

Tabela 5. Skuteczność wybranych metod usuwania miedzi [US EPA 1980]**Tabela 5.** The effectiveness of selected methods for removing of copper [US EPA 1980]

Metoda oczyszczania	Początkowa zawartość miedzi	Końcowa zawartość miedzi	Produkt odpadowy	Charakterystyka docelowego odbiorcy/wady/zalety/ograniczenia metody
Strącanie wodorotlenków metali	204 – 385 mg/dm ³	0,2 – 2,3 mg/dm ³	Wodorotlenki metali w postaci stałej, które mogą rozpuszczać się w kwaśnym środowisku	Możliwe zastosowanie w podczyszczalniach lub oczyszczalniach ścieków, jako proces ciągły lub okresowy, przy zróżnicowanej ilości ścieków surowych. W obecności związków kompleksujących końcowe stężenia metali są zazwyczaj zbyt wysokie w odniesieniu do odpowiednich norm.
Strącanie siarczków metali	50 – 115 mg/dm ³ 120 mg/dm ³	0,5 mg/dm ³ 0,05 mg/dm ³ (przy użyciu NaHS)	Siarczki metali w postaci stałej, które w większości są nierozpuszczalne w kwaśnym środowisku, mogą być poddawane recyklingowi w procesach hutniczych, rozpuszczalność jest możliwa po utlenieniu do siarczianów	Proces stosowany zazwyczaj do obróbki ścieków zawierających metale w formie skompleksowanej. Odpowiednia metoda dla lakierni, trawalni, galwanizerni i zakładów produkcji płytek drukowanych. Niskie końcowe stężenia metali, konieczna wentylacja reaktorów, zbiornika Na ₂ S, zachowanie wszelkich zasad BHP ze względu na ryzyko wydzielania się trującego H ₂ S.
Wymiana jonowa	1,02 mg/dm ³	0,03 mg/dm ³	Roztwory po regeneracji zawierające wysokie stężenie metalu, niska objętość strumienia odpadów może wpływać na lepszą ekonomikę dalszej obróbki	Proces stosowany zazwyczaj do usuwania metali reszkowych po procesach wytrącania oraz w przypadku stosowania zamkniętych obiegów wodnych. Konieczność budowy instalacji, zastosowania odpowiedniej jakości membran, dozowania antyskalantów, biocydów, odpowiednia dla zakładów, które muszą spełnić wysokie wymagania odnośnie jakości ścieków oczyszczonych.
Współstrącanie z ferrytem	10 mg/dm ³ 23 mg/dm ³	0,01 mg/dm ³ 0,08 mg/dm ³	Stały ferryt ze współstrąconym metalem	Możliwe zastosowanie w podczyszczalniach lub oczyszczalniach ścieków, jako proces ciągły lub okresowy, przy zróżnicowanej ilości ścieków surowych. W obecności związków kompleksujących końcowe stężenia metali są zazwyczaj zbyt wysokie w porównaniu do odpowiednich norm, w przypadku braku odpowiedniego natleniania oraz przy pH poniżej 9,5, zbyt duże stężenie Fe (II) w ściekach oczyszczonych.
Zastosowanie ksantogenianów skrobiowych	31,7 mg/dm ³ 31,8 mg/dm ³	0,02 mg/dm ³ 0,007 mg/dm ³	Skoncentrowane kwaśne ścieki żelazi ksantogeniany poddawane są regeneracji, wyczerpane ksantogeniany skrobiowe rozkładają się, gdy nie są właściwie przechowywane	Problem z przechowywaniem ksantogenianów w związku z ich brakiem odporności na działanie mikroorganizmów, metoda kłopotliwa jeśli chodzi o jej aplikację w przemyśle.

PODSUMOWANIE

1. Woda występująca w przyrodzie w zależności od jej pochodzenia oraz obecności innych wód lub ścieków pochodzenia antropogenicznego może charakteryzować się zmienną zawartością miedzi, która tworzy szereg związków kompleksowych, m.in. ze stosowanymi powszechnie w przemyśle związkami kompleksotwórczymi typu EDTA, kwas winowy i in. Obecność związków kompleksowych pochodzących z procesów przemysłowych, uniemożliwia całkowite strącanie jonów miedzi ze ścieków przy zastosowaniu konwencjonalnych metod polegających na ich alkalizacji.
2. Alternatywą dla metod polegających na alkalizacji ścieków jest strącanie siarczków metali. Metoda ta, stosowana w praktyce przemysłowej charakteryzuje się dużą skutecznością, ale ze względu na możliwość wydzielania się trującego siarkowodoru, konieczne jest stosowanie skutecznej wentylacji miejscowej i ogólnej oraz ścisłe przestrzeganie zasad bezpiecznej pracy.
3. Zastosowanie metod membranowych lub jonitowych związane jest z koniecznością projektowania i budowy odpowiednich instalacji, zazwyczaj sterowanych automatycznie oraz z zastosowania reagentów do regeneracji złóż jonitowych lub zapewnienia dobrej sprawności membran. W toku eksploatacji powstają także zużyte roztwory poregeneracyjne.
4. Dobór technologii oczyszczania ścieków/usuwania jonów miedzi, w przypadku istniejących zakładów, powinien być poprzedzony wykonaniem analizy zastosowanych technologii, składu kąpeli technologicznych oraz przeprowadzeniem badań fizyko-chemicznych ścieków surowych.
5. Zastosowana technologia oczyszczania ścieków/usuwania jonów miedzi powinna charakteryzować się wysoką skutecznością, możliwością zastosowania do ścieków o zmiennym składzie i zmiennej ilości, łatwością aplikacji również w zakładach nie posiadających nowoczesnych oczyszczalni ścieków, w ciągłych i okresowych procesach oczyszczania oraz nie powinna negatywnie oddziaływać na środowisko.
6. Konieczne są badania nad syntezą i badaniem właściwości nowych związków, które mogą być zastosowane jako potencjalne środki do usuwania metali ciężkich z wód i ścieków, przy czym powinny one charakteryzować się wysoką skutecznością, szczególnie w stosunku do jonów metali obecnych w ściekach, w postaci skompleksowanej. Związki te, zastosowane do obróbki ścieków powinny zapewniać niskie, końcowe stężenia metali w ściekach oczyszczonych, a także powinny być bezpieczne dla środowiska naturalnego.

PIŚMIENNICTWO

1. Anielak A.M. 2002. Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków. PWN Warszawa, 1–336.

2. APM. 2013. Karta charakterystyki Miedzi (II) chlorek. Avantor Performance Materials. 13.11.2013. 1–9.
3. APM. 2013. Karta charakterystyki Miedzi (II) siarczan bezwodny. Avantor Performance Materials. 13.11.2013. 1–10.
4. APM. 2013. Karta charakterystyki Miedzi (I) chlorek. Avantor Performance Materials. 13.11.2013. 1–10.
5. Aziz H.A. Othman N. Yusuff M.S. Basri D.R.H. Ashari F.A.H. Adlan M.N. Othman F. Johari M. Perwira M. 2001. Removal of copper from water using limestone filtration technique. Determination of mechanism of removal. *Environ. Int.* 26: 395–399.
6. Badmus M.O.A. Audu T.O.K. Anyata B. 2007. Removal of copper from industrial wastewaters by activated carbon prepared from periwinkle shells. *Korean J. Chem. Eng.* 24 (2): 246–252.
7. Bielański A. 1987. *Podstawy chemii nieorganicznej*. PWN Warszawa, 1–1026.
8. Coombs C.F. 1996. *Printed Circuits Handbook*. Fourth Edition. New York. McGraw – Hill, 1-950
9. Cywiński B. Gdula S. Kempa E. Kurbiel J. Płoszański H. 1983. *Oczyszczanie ścieków. Oczyszczanie mechaniczne i chemiczne*. Arkady Warszawa, 1–572.
10. Chang P.Y. Wei Y.L. Yang Y.W. Lee J.F. 2003. Removal copper from water by activated carbon. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 71: 791–797.
11. Chang Y.K. Leu M.H. Chang J.E. Lin T.F. Chiang L.C. Shih P.H. Chen T.C. 2007. Combined Two-Stage Xanthate Processes for the Treatment of Copper Containing Wastewater. *Eng. Life. Sci.* (7) 1: 75–80.
12. Chang Y.-K. Chang J. Lin T.-T. Hsu Y.M. 2002. Integrated copper-containing wastewater treatment using xanthate process. *J. Hazard. Mater.* B94: 89–99.
13. Erdal E. 2008. Removal of copper ions by Unye clay, Turkey. *Journal Hazard. Mater.* 159: 235–244.
14. Friberg L. Nordberg G.F. Vouk V.B. 1979. *Handbook of the Toxicology of Metals*. Amsterdam. Elsevier/North - Holland Biomedical Press. 1–709.
15. Fu F. Zeng H. Cai Q. Qiu R. Yu J. Xiong Y. 2007. Effective removal of coordinated copper from wastewater using a dithiocarbamate – type supramolecular heavy metal precipitant. *Chemosphere* 69: 1783–1789.
16. Goosey M. Kellner R. 1999. *The Printed Circuits Board Industry – An Environmental Best Practice Guide*. PCIF London, 1–108.
17. Hermanowicz W. Dożańska W. Dojlido J. Kozirowski B. 1976. *Fizyko-chemiczne badanie wody i ścieków*. Arkady Warszawa, 1–847.
18. Kang C.D. Sim S.J. Cho Y.S. Kim W.S. 2003. Process Development for the Removal of Copper from Wastewater using Ferric/Limestone Treatment. *Korean J. Chem. Eng.* 20(3): 482–486.
19. Khan M.N. Wahab M.F. 2007. Charakterization of chemically modified corncobs and its application in the removal of metal ions from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 141: 237–244.
20. Kolditz L. 1994. *Chemia nieorganiczna*. Warszawa. PWN. T. 2. 625–1076.
21. Larous S. Meniai A.-H. Lehocine M.B. 2005. Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorptions using sawdust. *Desalination*. 185: 483–490.
22. Li Y. Liu F. Xia B. Du Q. Zhang P. Wang D. Wang Z. Xia Y. 2010. Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites. *J. Hazard. Mater.* 177: 876–880.

23. Li Y. Zeng X. Liu Y. Yan S. Hu Z. Ni Y. 2003. Study on the treatment of copper – electroplating wastewater by chemical trapping and flocculation. *Sep. Purif. Technol.* 31: 91 – 95.
24. Marczenko Z. 1959. *Odczynniki organiczne w analizie nieorganicznej*. PWN Warszawa, 1–503.
25. Marczenko Z. 1979. *Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków*. PWN Warszawa, 1–757.
26. Michalski J. 1992. *Technologia i montaż płytek drukowanych*. Warszawa. WNT. 1 – 358.
27. Minczewski J. Marczenko Z. 1987. *Chemia analityczna. Analiza ilościowa. T. 2*. PWN Warszawa, 1–186.
28. Nadaroglu H. Kalkan E. Demir N. 2010. Removal of copper from aqueous solution using red mud. *Desalination*. 251: 90-95.
29. NCBI. 2014. National Center for Biotechnology Information PubChem Compound. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov>. 08.02.2014.
30. Petrov S. Nenov V. 2004. Removal and recovery of copper from wastewater by a complexation - ultrafiltration process. *Desalination*. 162: 201–209.
31. Rand G.M. Petrocelli S.R. 1985. *Fundamentals of Aquatic Toxicology – methods and applications*. Washington. Hemisphere Publishing Corporation. 1–666.
32. Rozp. Min. Środ. z dn. 24.07.2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Dz.U. 2006 nr 137 poz. 984.
33. Rozp. Min. Zdrowia z dnia 29.03.2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. nr 61, poz. 417 z późn. zm.
34. Sarioglu M. Gueler U.A. Beyazit N. 2009. Removal of copper from aqueous solution using biosolids. *Desalination*. 239: 167–174.
35. Seńczuk W. 2012. *Toksykologia współczesna*. PZWL Warszawa, 1-996.
36. Shan Q. Zhang Y. Xue X. 2013. Removal of copper from wastewater by using the synthetic nesquehonite. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. (32) 3: 543-546.
37. Sienko M.J. Plane R.A. 1992. *Chemia – podstawy i zastosowania*. WNT Warszawa, 1–716.
38. Starek S. Jakubowski M. 2011. Miedź i jej związki nieorganiczne – w przeliczeniu na Cu – dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy*. 2(68): 117–144
39. Szmaj Z. Lipiec T. 1988. *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej. Podręcznik dla studentów farmacji*. PZWL Warszawa, 1–622.
40. US Environmental Protection Agency. 1980. *Sources and Treatment of Wastewater in the Nonferrous Metal Industry*. EPA - 600/2 - 80 - 074: 1–173.
41. US Environmental Protection Agency. 1981. *Treatability Manual Technologies for Control/Removal of Pollutants*. EPA – 600/2 – 82 – 001c: 1–677.
42. US. Environmental Protection Agency. 2007. *Aquatic Life Ambient Freshwater Quality Criteria - Copper. 2007 Revision*. EPA – 822 – R – 07 – 001.
43. Wencan D. Shuiyu S. Tao Ch. 2010. Experimental Study on Using Precipitation Flotation Process to Treat Electroplating Wastewater. *Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE)*. 2010 4th International Conference. 18 – 20 June 2010: 1-4.
44. Wen-song Ch. Hua-shi L. Jian-feng L. 2011. Study on treatment technology of waste water with copper in complex system. *Advanced Materials Research*. Vol. 317–319: 1847–1851.