

ZASTOSOWANIE KOAGULANTÓW ZAWIERAJĄCYCH ŻELAZO DWU- I TRÓJWARTOŚCIOWE DO WSPOMAGANIA WYTRĄCANIA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH ORAZ SKOMPLEKSOWANYCH JONÓW MIEDZI I CYNY ZE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH

Maciej Thomas¹, Barbara Białecka², Dariusz Zdebik³

¹ Śląskie Środowiskowe Studium Doktoranckie, Główny Instytut Górnictwa w Katowicach, Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice, e-mail: maciej.thomas@yahoo.de

² Główny Instytut Górnictwa w Katowicach, Zakład Terenów Poprzemysłowych i Gospodarki Odpadami, Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice, e-mail: bbialecka@gig.eu

³ Główny Instytut Górnictwa w Katowicach, Zakład Ochrony Wód, Pracownia Technologii Wody i Ścieków Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice, e-mail: dzdebik@gig.eu

STRESZCZENIE

W artykule przedstawiono problematykę dotyczącą parametrów fizyko-chemicznych ścieków surowych pochodzących z produkcji płytek drukowanych. Omówiono skład stosowanych kąpeli technologicznych w aspekcie spełnienia wymagań odnośnie wprowadzania ścieków oczyszczonych do wód, ziemi lub kanalizacji miejskiej. Przedstawiono wyniki prób usuwania związków organicznych oraz skompleksowanych jonów miedzi (II) i cyny (II) i (IV) przy zastosowaniu koagulantów zawierających jony Fe (II) i Fe(III). Na podstawie wyników badań wykazano wysoką skuteczność usuwania związków organicznych oraz związków cyny. Wyjaśniono możliwe przyczyny niskiej skuteczności wytrącaniem skompleksowanych jonów miedzi (II).

Słowa kluczowe: produkcja płytek drukowanych, oczyszczanie ścieków, związki kompleksowe, strącanie jonów miedzi i cyny.

EVALUATION OF APPLICATION OF COAGULANTS CONTAINING DIVALENT AND TRIVALENT IRON TO ENHANCE REMOVAL OF ORGANIC COMPOUNDS AND COMPLEXED COPPER AND TIN IONS FROM INDUSTRIAL EFFLUENTS

ABSTRACT

The article presents the issues concerning physical and chemical parameters of raw sewage from the production of printed circuit boards and the composition of the bath used technology in terms of meeting the requirements for the introduction of treated wastewater into surface waters, ground or the municipal sewage system. Showed test results for the removal of organic compounds and ions complexed copper (II) and tin (II) and (IV) using coagulants containing ions of Fe (II) and Fe (III). The studies showed the high efficiency of removal of

organic compounds and tin compounds. Explained the possible causes of the difficulties of precipitation complexed copper ions (II).

Keywords: printed circuits board production, wastewater treatment, complex compounds, removal of copper and tin ions.

WSTĘP

Wymagania stawiane wskaźnikom zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych wprowadzanych do wód lub do ziemi lub urządzeń kanalizacyjnych, wymuszają na zakładach stosujących chemiczne lub elektrochemiczne pokrywanie metali, a więc również na zakładach produkujących płytki drukowane, prowadzenie skutecznych i sprawdzonych technologii oczyszczania ścieków. Racjonalna gospodarka wodno-ściekowa w zakładach elektrochemicznych, związana jest z właściwym gospodarowaniem wodą, stosowaniem odpowiednich technologii płukania (płuczki stałe – odzyskowe, kaskadowe, natryskowe) oraz ścisłym przestrzeganiem rozdziału ścieków na kwaśne, alkaliczne i wody popłuczne, które mogą być oczyszczane i zawracane do procesów. Należy zaznaczyć, że prowadzenie racjonalnej gospodarki wodno-ściekowej w tego typu zakładach, jest często warunkiem niezbędnym prawidłowego funkcjonowania zakładowych oczyszczalni ścieków, czego efektem powinno być spełnienie przez zakład produkcyjny odpowiednich wskaźników zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych wprowadzanych do wód, ziemi lub urządzeń kanalizacyjnych. Warunki wprowadzania ścieków oczyszczonych do wód lub do ziemi regulują zapisy Rozporządzenia Ministra Środowiska z dn. 24 lipca 2006 r. z późn. zm., natomiast wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych, Rozporządzenia Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 r. W tabeli 1 podano wartości niektórych wskaźników zanieczyszczeń ścieków oczyszczonych istotnych z punktu widzenia produkcji płytek drukowanych.

Uzyskanie normatywnych wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do środowiska, jest możliwe przy zastosowaniu odpowiednich technologii oczyszczania. Należy zwrócić uwagę, że produkcja jednostronnych, dwustronnych i wielowarstwowych płytek drukowanych związana jest z powstawaniem stosunkowo dużej ilości ścieków, o zróżnicowanym składzie chemicznym zależnym m.in. od rodzaju procesu i przyjętej technologii płukania. W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań wybranych parametrów ścieków surowych w jednym z zakładów produkujących płytki drukowane.

Biorąc pod uwagę najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń przedstawione w tabeli 1, i określone w Rozp. Min. Bud. lub Rozp. Min. Środ. (dla wartości $ChZT_{(Cr)}$), oraz porównując je ze wskaźnikami zanieczyszczeń oznaczonych w ściekach surowych (por. tab. 2), należy oczekiwać, że przyjęta technologia oczyszczania ścieków w oczyszczalni zakładowej powinna zapewnić redukcję siarczanów o 17,8%, $ChZT_{(Cr)}$ o 99,5%, a miedzi o 99,9%. Dane literaturowe wskazują, że 93,7% miedzi obecnej w ściekach przedostaje się do nich w procesie trawienia amoniakalnego,

Tabela 1. Wybrane, najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń**Table 1.** Selected maximum values of indicators of pollutions

Lp.	Parametr	Jednostka	Wprowadzanie do urządzeń kanalizacyjnych [Rozp. Min. Bud. z dn. 14.07.2006, Dz.U. 2006, Nr 136, poz. 964]	Wprowadzanie do wód lub do ziemi [Rozp. Min. Środ. z dn. 28.01.2009, Dz.U.2009, Nr 27, poz. 169]
1	Odczyn	pH	6,5 – 9,5	6,5 – 9,0
2	ChZT _(Cr)	mg O ₂ /dm ³	*	125
3	Azot amonowy	mg N _{NH₄} /dm ³	100** lub 200***	10
4	Chlorki	mg Cl ⁻ /dm ³	1000	1000
5	Siarczany	mg SO ₄ ²⁻ /dm ³	500	500
6	Cyna	mg Sn/dm ³	2	2
7	Miedź	mg Cu/dm ³	1	0,5
8	Nikiel	mg Ni/dm ³	1	0,5

Objaśnienia:

- * wartości wskaźników ustala się na podstawie dopuszczalnego obciążenia oczyszczalni ładunkiem tych zanieczyszczeń.
- ** dotyczy ścieków odprowadzanych do oczyszczalni dla aglomeracji o równoważnej liczbie mieszkańców <5000.
- *** dotyczy ścieków odprowadzanych do oczyszczalni dla aglomeracji o równoważnej liczbie mieszkańców ≥ 5000.

Tabela 2. Wybrane średnie wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach surowych pochodzących z produkcji płytek drukowanych [Projekt 2006]**Table 2.** Selected average values of pollutants in the raw wastewater from the printed circuit boards production [Projekt 2006]

Lp.	Parametr	Jednostka	Ścieki po miedziowaniu chemicznym i galwanicznym	Ścieki po trawieniu kwaśnym	Ścieki po wywoływaniu i stripowaniu	Ścieki po szczotkowaniu
1	Odczyn	pH	2,4 – 9,6	1,8 – 2,5	10,2 – 13,0	7,6 – 7,8
2	ChZT _(Cr)	mg O ₂ /dm ³	11,5 – 280,0	73,6 – 577,2	10 858,0 – 25 678,0	113,0 – 363,7
3	Siarczany	mg SO ₄ ²⁻ /dm ³	71,4 – 608,0	–	18,1 – 54,9	–
4	Miedź	mg Cu/dm ³	8,9 – 91,0	405,0 – 918,8	10,8 – 146,8	72,0 – 230,0

kolejne 3% w procesie trawienia w nadtlendiosiarczanie (VI) diamonu, 2,3% pochodzi z płuczek zawierających jony miedzi, 0,6% z kąpeli do miedziowania chemicznego, 0,3% z innych kąpeli zawierających niskie stężenia miedzi i 0,1% z płuczek po procesie miedziowania elektrolitycznego [Coombs 1996].

W procesie wytrącania miedzi ze ścieków surowych występuje wiele czynników i problemów technologicznych związanych z obecnością licznych związków kompleksowych wpływających na skuteczność prowadzonego procesu, wśród których można

wymienić takie jak np.: kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA) i jego sól disodowa (Na – EDTA), trietanolamina (TEA), kwas nitrylotrioctowy (NTA), tiomocznik (TU), glukoniany, cytryniany, winiany i inne [Michalski 1992, Kieszkowski 1992]. W tabeli 3 przedstawiono skład kąpiele procesowych oraz stosowane związki kompleksowe.

Tabela 3. Skład kąpiele stosowanych w produkcji płytek drukowanych – procesy mokre
Table 3. The bath composition used in the production of printed circuit boards – wet processes

Lp.	Rodzaj kąpiele/ procesu	Skład kąpiele/możliwe składniki	Źródło
1	Kąpiel kondycjonująca	etoksylogowane alkohole tłuszczowe (C6-C12), <i>etanoloamina</i> , <i>trietanolamina</i>	[Dow 2013]
2	Kąpiel do miedziowania chemicznego	siarczan (VI) miedzi (II), chlorek miedzi (II), <i>winian sodu i potasu</i> , metanal, wodorotlenek sodu, węglan sodu, <i>wersenian tetrasodu</i> , <i>wersenian disodu</i> , stabilizatory, zwilżacze, <i>2,2'-bipirydyl</i> , amid kwasu sulfonowego, imid kwasu o-sulfobenzoesowago, <i>heksacyjanożelazian (II) potasu</i>	[Dow 2013, Michalski 1992, Poradnik 2002, Alfachemici 1997, Żenkiewicz i in. 2011]
3	Kąpiel do niklowania chemicznego	siarczan (VI) niklu (II), chlorek niklu (II), dodatki blaskotwórcze pierwszego rodzaju (naftalen, <i>naftyloamina</i> , toluidyna, kwas sulfonowy, sulfoniany, sulfonilamidy, sulfony), dodatki blaskotwórcze drugiego rodzaju (estry alkilenowe, acetyloalkohole, barwniki azynowe, kumaryna, pirazole, <i>tiomocznik</i>), <i>woda amoniakalna</i> , kwas borowy, aminosulfonian niklu, zwilżacze, chlorek amonu, <i>diwodorocytrynian amonu</i> , podfosforyn sodu, <i>kwas cytrynowy</i>	[Dow 2013, Michalski, 1992]
4	Kąpiel do złocenia chemicznego	cyjanozłocin (I) potasu, <i>woda amoniakalna</i> , sole niklu, kobaltu, <i>cytrynian amonu</i> , <i>kwas wersenowy</i> , <i>kwas cytrynowy</i> , <i>cytrynian sodu</i> , chlorek amonu	[Dow 2013, Poradnik 2002]
5	Kąpiel do cynowania chemicznego	chlorek cyny (II), <i>tiomocznik</i> , kwas solny, kwas siarkowy(VI), podfosforyn sodu, kwas fenolosulfonowy,	[Alfachemici 2006, US Patent 1980]
6	Kąpiel do trawienia amoniakalnego	<i>woda amoniakalna</i> , chlorek amonu, węglan amonu, fosforan amonu, azotan amonu	[Michalski 1992, Alfachemici 1988]

Duża ilość związków chemicznych, stosowanych w kąpielach galwanicznych do produkcji płytek drukowanych, ma zdolność tworzenia rozpuszczalnych związków kompleksowych głównie z miedzią (II), cyną (II) i niklem (II). W związku z tym, w ściekach surowych oprócz uwodnionych jonów typu $[Me(H_2O)_n]^{m+}$, występują również związki kompleksowe tych metali o zróżnicowanej trwałości. W tabeli 4 przedstawiono związki kompleksowe miedzi (I) i (II) z wybranymi ligandami oraz ich stałe tworzenia.

Z punktu widzenia gospodarki wodno-ściekowej, największe znaczenia mają związki kompleksowe miedzi z EDTA, amoniakiem, winianami oraz cytrynianami, ze względu na ich dużą trwałość, która zależy m.in. od siły jonowej roztworu, obecności w ściekach rozpuszczalników organicznych oraz odczynu ścieków, przy

Tabela 4. Wybrane związki kompleksowe miedzi (I) i (II) [Richardson 1997]**Table 4.** Selected complexes of copper (I) and (II) [Richardson 1997]

Lp.	Nazwa/symbol ligandu	Wzór sumaryczny jonu kompleksowego	Stała tworzenia kompleksu
1	Cl ⁻	[CuL] ⁺	1,0•10 ¹
2	Cl ⁻	[CuL ₂] ⁻	5,0•10 ⁴
3	Br ⁻	[CuL ₂] ⁻	1,0•10 ⁵
4	CN ⁻	[CuL ₂] ⁺	1,0•10 ¹⁶
5	NH ₃	[CuL ₂] ⁺	6,3•10 ¹⁰
6	NH ₃	[CuL] ²⁺	1,2•10 ⁴
7	NH ₃	[CuL ₂] ²⁺	3,2•10 ³
8	NH ₃	[CuL ₃] ²⁺	7,9•10 ²
9	NH ₃	[CuL ₄] ²⁺	1,3•10 ²
10	NH ₃	[CuL ₅] ²⁺	3,1•10 ⁻¹
11	OH ⁻	[CuL] ⁺	1,0•10 ⁶
12	cytrynian	[CuL] ⁻	1,0•10 ¹⁸
13	cytrynian	[CuHL]	2,0•10 ²²
14	cytrynian	[CuH ₂ L] ⁺	2,0•10 ²⁸
15	EDTA	[CuL] ²⁻	6,3•10 ¹⁸
16	EDTA	[CuHL] ⁻	6,3•10 ²¹
17	EDTA	[CuOHL] ³⁻	1,6•10 ²¹
18	glukonian	[CuL] ⁺	7,1•10 ⁷
19	glukonian	[CuL ₂]	2,5•10 ¹⁴
20	winian	[CuL]	1,6•10 ³
21	winian	[CuL ₂] ²⁻	1,3•10 ⁵
22	winian	[CuL ₂] ²⁻	6,3•10 ⁵
23	HEDTA	[CuL]	2,5•10 ¹⁷
24	NTA	[CuL]	1,3•10 ¹³

czym obserwuje się tutaj wzrost trwałości kompleksów metali wraz ze wzrostem pH, co jest zjawiskiem niekorzystnym z punktu widzenia prowadzenia procesów oczyszczania ścieków [Thomas i in. 2014]. Jony cyny (II) skompleksowane tiomocznikiem, przedostają się do ścieków z kąpeli do cynowania chemicznego, gdzie tiomocznik pełni rolę reduktora oraz odtleniacza, zapobiegając utlenianiu się cyny (II) do cyny (IV) [Michalski 1992]. Dane literaturowe wskazują na istnienie złożonych kompleksów typu: jon cyny (II) – tiomocznik (TU) – anion, jak np.: SnTUCl₂, SnTU₂SO₄, SnTU₂SO₄ i innych [Cassidy i in. 1970].

Celem przedstawionych w artykule badań była ocena możliwości zastosowania wybranych koagulantów do oczyszczania ścieków z fotochemicznej i chemicznej obróbki płytek drukowanych, zawierających głównie związki kompleksowe miedzi

(II) i cyny (II) z EDTA oraz zbadanie ich skuteczności polegającej na współstrącaniu jonów metali zawartych w ściekach.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Do badań wykorzystano ścieki surowe z zakładu produkującego płytki drukowane jednostronne, dwustronne i wielowarstwowe. W toku produkcji prowadzona jest fotochemiczna i chemiczna obróbka płytek drukowanych. Wywoływanie natryskowe naświetlonych fotopolimerów prowadzi się w 1% roztworze węgla sodu z dodatkiem środka przeciwpiennego. W trakcie obróbki chemicznej prowadzone są następujące procesy:

- miedziowanie chemiczne w kąpeli zawierającej Na_4 – EDTA i HCHO ,
- miedziowanie elektrolityczne w kąpeli zawierającej CuSO_4 i H_2SO_4 ,
- cynowanie elektrochemiczne w kąpeli zawierającej $(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{Sn}$ i $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$,
- niklowanie chemiczne i elektrochemiczne,
- złocenie chemiczne i elektrochemiczne,
- cynowanie chemiczne w kąpeli z tiomocznikiem,
- procesy trawienia kwaśnego: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2, \text{HNO}_3$,
- procesy trawienia alkalicznego w kąpeli zawierającej NH_4Cl i $\text{NH}_{3\text{aq}}$.

Ścieki surowe oraz popłuczyny spływają wydzielonymi rurociągami do zbiorników magazynowych oczyszczalni ścieków, gdzie następuje ich uśrednianie i tłoczenie pompami do reaktorów, w których prowadzone są procesy oczyszczania. Próbkę ścieków surowych, pobierano ze zbiornika magazynowego ścieków kwaśnych w ilości 10 dm^3 przez dziesięć kolejnych dni. Próbkę laboratoryjną do testów technologicznych w skali laboratoryjnej, przygotowano przez uśrednienie pobranych ścieków. W czasie poboru próbek prowadzone były głównie procesy miedziowania chemicznego i elektrochemicznego oraz cynowania elektrochemicznego. W ściekach przeznaczonych do badań wykonano oznaczenia następujących parametrów:

- odczyn – wg PN – EN ISO 10523:2012 Jakość wody – oznaczanie pH,
- $\text{ChZT}_{(\text{Cr})}$ – wg PN – ISO 15705:2005 Jakość wody – oznaczanie indeksu chemicznego zapotrzebowania tlenu (SP – ChZT) – metoda zminiaturyzowana z zastosowaniem szczelnych probówek,
- miedź całkowita – metoda spektrofotometryczna z kupryzonem, poprzedzona mineralizacją w termoreaktorze ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{H}_2\text{SO}_4, 120 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ godzina}$),
- cyna całkowita – metoda spektrofotometryczna z 9 – fenylo – 3 – fluoronem, poprzedzona mineralizacją w termoreaktorze ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{H}_2\text{SO}_4, 120 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ godzina}$),

W tabeli 5 przedstawiono wartości oznaczonych parametrów fizyko-chemicznych ścieków surowych oraz wartości dopuszczalne tych parametrów, wg posiadanego przez zakład pozwolenia wodno-prawnego.

Tabela 5. Parametry fizyko-chemiczne ścieków surowych oraz ich wartości dopuszczalne
Table 5. Physical and chemical parameters of raw sewage and their limits

Lp.	Parametr	Jednostka	Wartość dla uśrednionej próby (10 – dobowa zbiórka ścieków)	Wartość dopuszczalna wg pozwolenia wodno-prawnego
1	Odczyn	pH	2,96	6,5-9,5
2	ChZT _(Cr)	mg O ₂ /dm ³	725,0	500
3	Miedź	mg Cu/dm ³	34,5	1,0
4	Cyna	mg Sn/dm ³	6,9	2,0

Do prób technologicznych zastosowano dwa koagulanty o zróżnicowanym składzie chemicznym tj.: Donau Klar_{flex} i Donau Klar_{smart} dostarczonych przez firmę Donauchem Polska Sp. z o.o. oraz 20% roztwór kwasu solnego cz.d.a. i 20% roztwór wodorotlenku sodu cz.d.a. do korygowania odczynu. Charakterystykę fizyko-chemiczną zastosowanych koagulantów przedstawiono w tabeli 6.

Przyjęto następującą metodykę wykonania prób laboratoryjnych:

- do zlewki umieszczonej na mieszadle magnetycznym (ES21H) odmierzano 1000 ml ścieków i dodawano określoną ilość Donau Klar_{flex} lub Donau Klar_{smart},
- pod kontrolą pH – metru (CPC – 401), korygowano wartość pH do $2,00 \pm 0,05$ za pomocą 20% roztworu HCl cz.d.a., jeżeli nie udało się tego osiągnąć poprzez dodatek koagulantu i mieszano 15 min z prędkością ok. 250 RPM,
- dodawano 20% roztwór NaOH cz.d.a. w celu podwyższenia pH do $9,25 \pm 0,05$ w przypadku gdy stosowano Donau Klar_{flex} oraz $8,75 \pm 0,05$ w przypadku gdy stosowano Donau Klar_{smart},
- wykonano próby dla następujących dawek obu koagulantów: 0,5 cm³/dm³, 0,75 cm³/dm³, 1,00 cm³/dm³, 1,25 cm³/dm³, 1,50 cm³/dm³ i 1,75 cm³/dm³,
- próby poddawano 15 minutowej sedymentacji po czym sączono oczyszczone ścieki przez twardy sączek (dwukrotnie) celem wykonania oznaczenia pH, ChZT_(Cr), stężenia miedzi i cyny,
- w przeprowadzonych próbach nie stosowano flokulantów organicznych.

Tabela 6. Charakterystyka fizyko-chemiczna koagulantów [Atesty 2013]

Table 6. Physico-chemical characteristics of coagulants [Certificates 2013]

Lp.	Parametr	Jednostka	Donau Klar _{flex}	Donau Klar _{smart}
1	Gęstość w 20 °C	g/cm ³	1,35	1,42
2	Żelazo ogólne	% m/m	13,8	13,8
3	Żelazo (II)	% m/m	10,0	< 0,5
4	Chrom	ppm	< 150	< 69
5	Nikiel	ppm	< 150	< 69
6	Ołów	ppm	< 55	< 55
7	Kadm	ppm	< 7	< 7
8	Rtęć	ppm	< 1	< 1

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Badania usuwania związków organicznych oraz jonów miedzi (II) i cyny (II) ze ścieków przeprowadzone dla dwóch koagulantów zawierających związki żelaza (II) lub (III) wykazały zróżnicowaną efektywność zastosowanych dawek. Wyniki badań przeprowadzonych dla koagulantu Donau Klar_{flex} zawierającego jony żelaza (II) przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Wyniki badań ścieków oczyszczonych przy użyciu koagulantu Donau Klar_{flex} – Fe (II)
Table 7. The results of treated wastewater using a coagulant Donau Klar_{flex} – Fe (II)

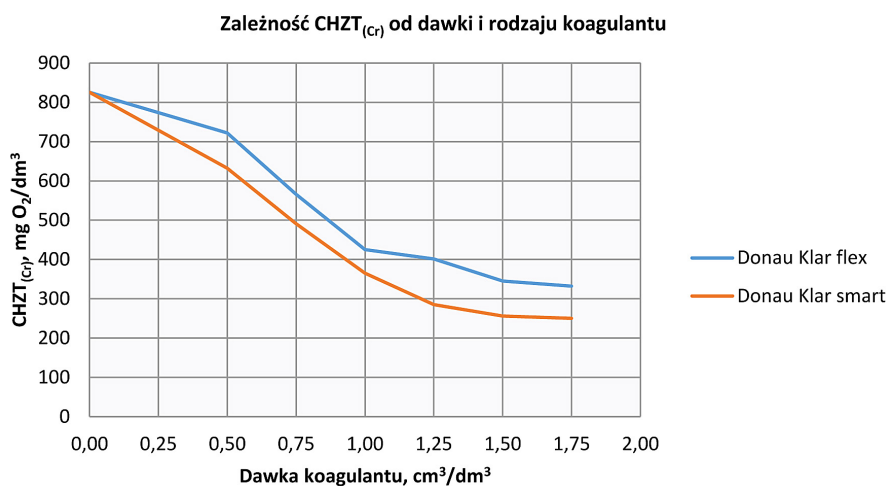
Lp.	Parametr	Jednostka	Ścieki surowe	Dawka Donau Klar _{flex} – Fe (II) [cm ³ /dm ³]					
				0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75
1.	Odczyn	pH	2,52	9,29	9,23	9,25	9,26	9,30	9,30
2.	ChZT _(Cr)	mg O ₂ /dm ³	825,0	722,0	566,0	425,0	401,0	345,0	332,0
3.	Miedź	mg Cu/dm ³	34,5	5,9	5,7	4,0	3,9	2,7	2,8
4.	Cyna	mg Sn/dm ³	10,9	0,4	0,4	0,4	0,3	0,2	0,2

Ścieki miały odczyn końcowy na poziomie $9,25 \pm 0,05$, co związane było z koniecznością wytrącenia maksymalnej ilości jonów żelaza (II) wprowadzonych jako koagulant [Stefanowicz 2001]. Koagulant Donau Klar_{flex} w zakresie zastosowanych dawek 1,00 do 1,75 cm³/dm³ ścieków i w warunkach prowadzenia eksperymentu, wykazał zadowalającą skuteczność jeśli chodzi o stopień redukcji związków organicznych wyrażony poprzez CHZT_(Cr), oraz związków cyny (II) i (IV). Procent redukcji wyżej wymienionych parametrów wyniósł 63,8% w przypadku CHZT_(Cr) oraz 98,2% w przypadku związków cyny (II) i (IV). Wartości tych parametrów są niższe od ich wartości określonych w pozwoleniu wodnoprawnym dla zakładu i przedstawionych w tabeli 5. Mniejszą skuteczność zaobserwowano w przypadku związków miedzi (II) – skuteczność współstrącania jonów miedzi (II) wyniosła 92,2%, co można wiązać z obecnością w ściekach skompleksowanych jonów miedzi. W tabeli 8 przedstawiono wyniki badań ścieków przy użyciu Donau Klar_{smart} zawierającego jony żelaza (III).

Tabela 8. Wyniki badań ścieków oczyszczonych przy użyciu koagulantu Donau Klar_{smart} – Fe (III)
Table 8. The results of treated wastewater using a coagulant Donau Klar_{smart} – Fe (III)

Lp.	Parametr	Jednostka	Ścieki surowe	Dawka Donau Klar _{smart} – Fe (III) [cm ³ /dm ³]					
				0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75
1.	Odczyn	pH	2,52	8,70	8,71	8,71	8,79	8,80	8,75
2.	ChZT _(Cr)	mg O ₂ /dm ³	825,0	632,0	491,0	365,0	285,0	256,0	250,0
3.	Miedź	mg Cu/dm ³	34,5	2,0	2,1	1,4	1,2	1,2	1,3
4.	Cyna	mg Sn/dm ³	10,9	0,9	0,8	0,4	0,2	0,2	0,2

W przypadku zastosowania Donau Klar_{smart}, odczyn końcowy ścieków wyniósł $8,75 \pm 0,05$, gdyż taka wartość pH jest wystarczająca do wytrącenia żelaza (III) [Stefanowicz 2001]. Koagulant Donau Klar_{smart} w zakresie zastosowanych dawek tj.: od $0,75$ do $1,75 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ oraz w warunkach prowadzenie eksperymentu, wykazał dużą skuteczność w usuwaniu związków organicznych oznaczanych jako $\text{CHZT}_{(\text{Cr})}$ oraz związków cyny (II) i (IV). Procent redukcji $\text{CHZT}_{(\text{Cr})}$ wyniósł 69,7%, a w przypadku związków cyny (II) i (IV) – 98,2%. Można stwierdzić, że dawka $1,0 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ koagulantu pozwala na osiągnięcie parametrów ścieków oczyszczonych poniżej wartości wymaganych w pozwoleniu wodnoprawnym. Zwiększenie dawki koagulantu przyczynia się do dalszego obniżania stężeń w ściekach. Na rysunku 1 przedstawiono zależność wartości $\text{CHZT}_{(\text{Cr})}$ od dawki i rodzaju zastosowanego koagulantu.



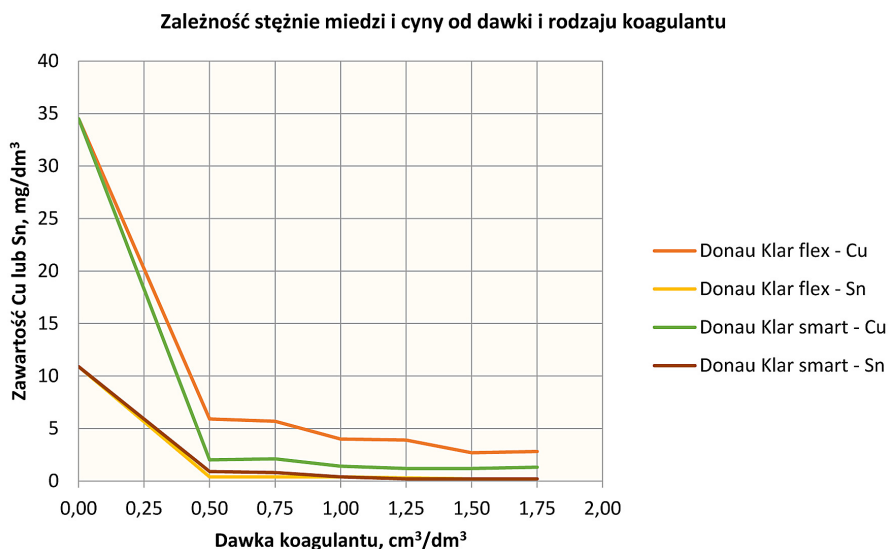
Rys. 1. Zależność wartości $\text{CHZT}_{(\text{Cr})}$ od dawki i rodzaju koagulantu

Fig. 1. The dependence of the value of $\text{COD}_{(\text{Cr})}$ on dose and type of coagulant

W przypadku zastosowanych koagulantów znaczącą redukcję stężenia $\text{CHZT}_{(\text{Cr})}$ obserwuje się w zakresie dawek od $0,50$ do $1,25 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ oczyszczanych ścieków. Zwiększanie dawki do $1,75 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ powoduje dalsze, nieznaczne zmniejszenie się $\text{CHZT}_{(\text{Cr})}$. W przyjętych warunkach eksperymentu, większą skuteczność usuwania $\text{CHZT}_{(\text{Cr})}$ stwierdzono w podczas zastosowania koagulantu Donau Klar_{smart}, zawierającego jony żelaza (III), (końcowe $\text{CHZT}_{(\text{Cr})} = 250,0 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$), niż koagulantu Donau Klar_{flex}, (końcowe $\text{CHZT}_{(\text{Cr})} = 332,0 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$). W innych badaniach przy zastosowaniu chlorku żelaza (III) do oczyszczania ścieków petrochemicznych, otrzymano wartość redukcji $\text{CHZT}_{(\text{Cr})}$ w zakresie 44–67% [Farajnezhad, Gharbani 2012], a w przypadku ścieków miejskich 60%, przy czym okazał się on skuteczniejszy niż siarczan glinu [Sarparastzadeh i in. 2007]. W innych badaniach poddawano oczyszczaniu ścieki z garbarni i uzyskano 30–37% redukcji $\text{CHZT}_{(\text{Cr})}$, również przy zastosowaniu chlorku żelaza (III), natomiast w niniejszych badaniach wartość redukcji

powyższego wskaźnika wyniosła 69,7% [Song i in. 2003]. Należy tutaj zaznaczyć, że zwiększanie dawki koagulantów związane było ze zwiększaniem się ilości wytwarzanych osadów, które muszą być odwodnione i poddane utylizacji.

Na rysunku 2 przedstawiono skuteczność usuwania związków miedzi (II) oraz cyny (II) i (IV) oznaczonych jako miedź całkowita i cyna całkowita przy zastosowaniu obu badanych koagulantów.



Rys. 2. Zależność stężenia Cu i Sn od dawki i rodzaju koagulantu

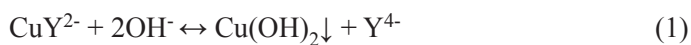
Fig. 2. The dependence of the value of Cu and Sn on dose and type of coagulant

Skuteczność usuwania związków cyny, przy zastosowaniu badanych koagulantów w obu przypadkach jest wystarczająca i oczyszczone ścieki spełniają pod tym względem wymagania zakładowego pozwolenia wodnoprawnego. W obu przypadkach wytrącane jest 98,2% początkowej ilości związków cyny zawartych w ściekach surowych przy czym wpływ pH jest w tym przypadku pomijalny, gdyż przy pH = 9,30 jak i pH = 8,80 stwierdzono identyczne stężenie cyny całkowitej w ściekach oczyszczonych. Wydaje się tutaj istotna ilość dodanego koagulantu, gdyż w miarę zwiększania dawki, stężenie cyny całkowitej w obu przypadkach zmniejsza się do wartości końcowej 0,2 mg/dm³. Podniesienie odczynu ścieków do pH 8,75 ± 0,05 jest zatem wystarczające do wytrącenia związków cyny ze ścieków pod warunkiem, że przedmiotowe ścieki nie zawierają innych metali oraz związki cyny występują w postaci uwodnionych jonów. Dane literaturowe wskazują, że ilościowe wydzielenie jonów cyny (II) zachodzi przy pH = 4,3 [Hartinger, 1991].

W przypadku usuwania miedzi (II) uwidaczniają się kompleksujące właściwości Na₄ – EDTA, a ściślej anionów kwasu EDTA, który był obecny w badanych ściekach i pochodził z kąpieli do chemicznego miedziowania. Przeprowadzone próby labo-

ratoryjne wykazały brak możliwości całkowitego wytrącenia skompleksowanych związków miedzi zarówno w $\text{pH} = 8,75 \pm 0,05$, $\text{pH} = 9,25 \pm 0,05$, jak i również przy zastosowaniu stosunkowo dużych dawek testowanych koagulantów. Można jednak zauważyć tendencję do skuteczniejszego wytrącania się jonów miedzi (II) przy zastosowaniu koagulantu Donau Klar_{smart} w dawkach od $1,25 - 1,75 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ zawierającego Fe (III). Końcowe stężenie miedzi całkowitej w badanych próbkach, przy zadanych dawkach koagulantów, waha się w granicach od $1,2 - 1,3 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (Donau Klar_{smart}) oraz w zakresie $2,8 - 3,9 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (Donau Klar_{flex}). Zastosowanie wspomnianych dawek (lub większych) nie zawsze jest uzasadnione technologicznie, ponieważ powoduje powstawanie nadmiernej ilości osadów poneutralizacyjnych.

Jak podają źródła literaturowe, ilościowe wydzielenie wodorotlenku miedzi (II) zachodzi przy $\text{pH} 7,6$ [Hartinger 1991]. Wyjaśnienie braku skuteczności strącania skompleksowanych jonów miedzi (II) poprzez alkalizację środowiska roztworem wodorotlenku sodu, związane jest z chemicznymi właściwościami EDTA oraz odczynem roztworu. Stężenie jonów bezpośrednio kompleksujących miedź (II) tj.: anionu etylenodiaminatetraoctowego zależne jest od pH roztworu – zwiększenie stężenia jonów H_3O^+ powoduje zmniejszenie stężenia anionów Y^{4-} i dlatego obniżenie pH roztworu powoduje zmniejszenie trwałości kompleksów, które charakteryzują się znaczną trwałością w środowisku alkalicznym. W przypadku jonów miedzi (II), przy $\text{pH} = 2$ są one skompleksowane w ok. 50%, podczas gdy przy $\text{pH} = 3,5$ prawie w 100% [Welcher 1963]. W miarę alkalizowania środowiska zwiększa się także tendencja do wytrącania się nierozpuszczalnego wodorotlenku miedzi (II), co można przedstawić następująco:



Po zastosowaniu do reakcji (1) prawa działania mas, otrzymuje się wyrażenie na stałą hydrolizy CuY^{2-} :

$$K_h = \frac{[\text{Cu}(\text{OH})_2][\text{Y}^{4-}]}{[\text{CuY}^{2-}][\text{OH}^-]^2} \quad (2)$$

Wpływ zjawiska hydrolizy na trwałość CuY^{2-} lub $[\text{CuOHY}]^{3-}$ można określić na podstawie wartości stałej tworzenia kompleksu – K oraz iloczynu rozpuszczalności K_{SO} $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zgodnie z zależnością:

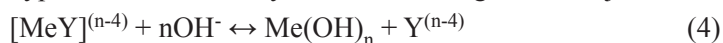
$$K_h = \frac{1}{KK_{SO}} \quad (3)$$

Jeżeli $K_h > 1$, to reakcja (1) będzie przebiegać na prawo, gdy $K_h < 1$, reakcja (1) będzie przebiegać na lewo [Welcher 1963]. Iloczyn rozpuszczalności wodorotlenku żelaza (II) wynosi $3,16 \cdot 10^{-14}$, wodorotlenku żelaza (III) – $3,98 \cdot 10^{-38}$, a wodorotlenku miedzi (II) – $1,58 \cdot 10^{-20}$ [Minczewski, Marczenko 1987]. Wartości stałej tworzenia kompleksów z EDTA dla żelaza (II) wynosi $1,58 \cdot 10^{14}$, żelaza (III) – $1,26 \cdot 10^{25}$, $[\text{CuY}]^{2-}$ – $6,31 \cdot 10^{18}$, oraz $[\text{CuOHY}]^{3-}$ – $1,60 \cdot 10^{21}$ [Welcher 1963, Richardson 1997].

Odpowiednie stałe hydrolizy (K_h) wynoszą:

- dla kompleksu $[\text{CuY}]^{2-}$: 10,03,
- dla kompleksu $[\text{CuOHY}]^{3-}$: 0,04,
- dla kompleksu Fe(II) – EDTA: 0,20,
- dla układu Fe(III) – EDTA: $1,99 \cdot 10^{12}$.

Z przedstawionych obliczeń K_h wynika, że w roztworze wodnym na skutek alkalizacji środowiska będzie następowała szybka hydroliza jonów kompleksowych Fe(III) – EDTA oraz $[\text{CuY}]^{2-}$, co będzie związane z wytrącaniem się wodorotlenków tych metali, przy czym w przypadku Fe (III) - EDTA proces ten będzie zachodził zdecydowanie szybciej niż w przypadku $[\text{CuY}]^{2-}$. Zdecydowanie większą trwałością charakteryzują się kompleksy Fe (II) – EDTA oraz $[\text{CuOHY}]^{3-}$ obecne w środowisku zasadowym. W obu przypadkach mimo odczynu środowiska ogólna reakcja:



będzie przebiegała na lewo. W związku ze zmniejszeniem się trwałości kompleksów miedzi (II) w środowisku silnie kwaśnym i większą trwałością kompleksów Fe(II) – EDTA niż $[\text{CuY}]^{2-}$ w środowisku zasadowym, przy $\text{pH} = 2$ powinna zajść częściowa reakcja wymiany jonu centralnego i utworzenie $[\text{FeY}]^{2-}$ w miejsce $[\text{CuY}]^{2-}$ z wydzielaniem wolnych jonów Cu^{2+} , utworzeniem $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ i w konsekwencji alkalizacji środowiska – wydzieleniem $\text{Cu}(\text{OH})_2$ w postaci osadu. W literaturze podawany jest również następujący przebieg reakcji:



W praktyce Cu^+ wydziela się jako tlenek miedzi (I) Cu_2O [US Patent 2013]. W badaniach nie stwierdzono znaczącego wpływu jonów żelaza (II) na efektywność strącania jonów miedzi (II), natomiast większą skuteczność uzyskano przy zastosowaniu koagulantu Donau Klar_{smart} zawierającego jony żelaza (III). W tym przypadku, stężenie miedzi całkowitej w oczyszczonych ściekach było mniejsze ($1,2\text{--}1,3 \text{ mg/dm}^3$) niż w przypadku zastosowania jonów żelaza (II) w postaci Donau Klar_{flex} gdzie wynosiło $2,7\text{--}3,9 \text{ mg/dm}^3$ dla dawek koagulantu w zakresie $1,25\text{--}1,75 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$. Dane literaturowe wskazują, że zastosowaniu związków żelaza (III) powoduje w przypadku ścieków komunalnych zawierających EDTA, zwiększenie usuwania miedzi (II) o 20% w stosunku do procesu konwencjonalnego, dzięki tworzeniu kompleksu Fe(III) – EDTA. Dodatek Fe (III) polepszał również usuwanie metali na drodze adsorpcji [Christianne, Sedlak 2004].

WNIOSKI

1. W zakładach produkujących płytki drukowane, wytwarzane są ścieki o bardzo zróżnicowanym składzie fizyko-chemicznym, zależnym m.in. od przyjętych roz-

wiązań technologicznych w zakresie rodzaju prowadzonych procesów, składu kąpieli technologicznych oraz zastosowanych technologii płukania międzyoperacyjnego, co ma wpływ na zmienność stężeń poszczególnych zanieczyszczeń w ściekach surowych.

2. W produkcji stosowane są różne związki kompleksujące, których zadaniem jest utrzymanie właściwego stężenia i formy metali w eksploatowanych kąpielach. Związki te przedostają się do ścieków surowych i wód popłucznych, powodując zakłócenia w pracy zakładowych oczyszczalni ścieków, poprzez uniemożliwienie ilościowego wytrącania jonów metali przy zastosowaniu konwencjonalnych metod ich oczyszczania.
3. W badaniach stwierdzono, że koagulant Donau Klar_{smart} zawierający związki Fe (III) wykazał dużą skuteczność, wynoszącą 69,7%, w usuwaniu związków organicznych ze ścieków pochodzących z produkcji płytek drukowanych niż koagulant Donau Klar_{flex} zawierający związki Fe (II).
4. Stwierdzono, że związki cyny w ściekach oczyszczonych wytrącane są na poziomie 98,2%, w stosunku do początkowego stężenia w ściekach surowych. Stężenie cyny całkowitej w ściekach oczyszczonych nie zależy od odczynu końcowego ścieków przyjętego w toku badań. W miarę zwiększania dawek testowanych koagulantów, stężenie cyny całkowitej w obu przypadkach zmniejsza się do wartości końcowej 0,2 mg/dm³.
5. Większą efektywność strącania skompleksowanych jonów miedzi (II) uzyskano stosując koagulant Donau Klar_{smart} zawierający Fe (III), niż w przypadku Donau Klar_{flex} zawierającego Fe (II). Efekt ten mógł być spowodowany obecnością EDTA, jak również innych związków kompleksujących, wpływających na przebieg reakcji chemicznych.

PIŚMIENNICTWO

1. Alfachemici SPA, 1997. Karty techniczne procesu CUPROTHICK84 high yield electroless copper. 05.02.1997. REV. 3.
2. Alfachemici SPA, 2006. Karty techniczne procesu TIPLATE SOLO immersion tin process. 07.09.2006. REV. 1.
3. Alfachemici SPA, 1988. Karty techniczne procesu ULTRAINCIDE 35/35 high speed etching process for PCBs. 29.06.1988. REV. 0.
4. Atesty jakościowe koagulantów Donau Klarflex i Donau Klarsmart. Donauchem Polska Sp. z o.o. 2013.
5. Cassidy J.E., Moser W., Donaldson J.D., Jelen A., Nicholson D.G., 1970. Thiourea complexes of tin(II) compounds. J. Chem. Soc. A, 73–175.
6. Christianne A.R., Sedlak D.L., 2004. Effect of ferric chloride addition on the removal of Cu and Zn complexes with EDTA during municipal wastewater treatment. Water Res. 38(4), 921–932.

7. Coombs C.F., 1996. Printed Circuits Handbook. Fourth Edition. McGraw - Hill. New York, pp. 960.
8. Dow Europe GmbH, 2013. Karty charakterystyki procesów CIRCUPOSIT, RONAMERSE SMT, AUROLECTROLES SMT.
9. Farajnezhad H., Gharbani P., 2012. Coagulation treatment of wastewater in petroleum industry using polyaluminium chloride and ferric chloride. *IJRRAS* (13)1, 306–310.
10. Hartinger L., 1991, *Handbuch der Abwasser und Recyclingtechnik fuer die metallverarbeitende Industrie*. Carl Hanser Verlag Muenchen, Wien. pp. 681.
11. Kieszkowski M., 1992. *Oczyszczanie ścieków i odzysk surowców w obróbce powierzchniowej metali*. IMP. Warszawa, ss. 72.
12. Michalski J., 1992. *Technologia i montaż płytek drukowanych*. WNT. Warszawa, ss. 358.
13. Minczewski J., Marczenko Z., 1987. *Chemia analityczna. Analiza ilościowa*. Tom 1, PWN. Warszawa, ss. 186.
14. *Poradnik galwanotechnika. Praca zbiorowa*, 2002. WNT, Warszawa, ss. 799.
15. Projekt procesowy podczyszczania ścieków zakładowych ZEG - PCB Sp. z o.o. w Tychach, 2006. *Przedsiębiorstwo Wdrożeniowo-Usługowe INSTER Sp. z o.o.*, ss. 30.
16. Richardson H.W., 1997. *Handbook of copper compounds and applications*. Marcel Dekker Inc. New York, pp. 421.
17. Rozp. Min. Bud. z dn. 14.07.2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych. *Dz.U. Nr 136, poz. 964 z dnia 28.11.2006 r.*
18. 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. Nr 137 poz. 984 z 2006 r.*
19. Rozp. Min. Środ. z dn. 28.01.2009 r. zmieniające rozporządzenie 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. Nr 27, poz. 169 z 2009 r.*
20. Sarparastzadeh H., Saeedi M., Naeimpoor F., Aminzadeh B., 2007. Pretreatment of municipal wastewater by enhanced chemical coagulation. *Int. J. Environ. Res* 1(2), 104–113.
21. Song Z., Williams C.J., Edyvean R.G.J., 2003. Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation. *Desalination* 164, 249–259.
22. Stefanowicz T., 2001. *Gospodarka wodno-ściekowa i odpadowa w przemyśle elektrochemicznym*. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej. Poznań, ss. 171.
23. Szmaj Z., Lipiec T., 1988. *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*. Podręcznik dla studentów farmacji. PZWL, Warszawa, ss. 622.
24. Thomas M., Białecka B., Zdebik D., 2014. Źródła jonów miedzi i wybrane sposoby ich usuwania ze ścieków pochodzących z produkcji płytek drukowanych. *Ecol. Eng.* 37, 31–49.
25. US Patent 4511403A, 1980. Immersion tin composition and process for using.
26. US Patent 168314A1, 2013. Method for treating wastewater containing copper complex.
27. Welcher F.J. 1963. *Analityczne zastosowanie kwasu wersenowego*. WNT, Warszawa, ss. 345.
28. Żenkiewicz M., Moraczewski K., Rytlewski P., 2011. Autokatalityczne metalizowanie materiałów polimerowych. *Polimery* 56 (7–8), 541–548.