

Anna KUBALA¹ i Lucyna PRZYWARA¹

UTLENIE NIE SIARCZKÓW W ŚCIEKACH GARBARSKICH

OXIDATION OF SULPHIDES IN TANNERY WASTEWATER

Abstrakt: Przemysł garbarski charakteryzuje się znaczną uciążliwością dla środowiska naturalnego. Wytwarza duże ilości ścieków zawierających związki organiczne wypłukiwane ze skóry (m.in. tłuszcze i białka), różnorodne substancje nieorganiczne, w tym chrom(III), siarczki. Skład ścieków z przemysłu garbarskiego zależy od rodzaju wyprawy oraz od pochodzenia danej skóry. Obecnie wszystkie garbarnie w procesie przetwarzania skór zwierzęcych na skórę używają siarczków. Zazwyczaj jest to siarczek sodu lub wodorosiarczek sodu. Forma siarczków, w jakiej znajdują się one w ściekach, zależy od odczynu. W roztworze kwaśnym przy $\text{pH} < 6$ dominuje obecność H_2S ; przy $\text{pH} \geq 8$ główną postacią są MeHS, natomiast siarczki występują przy $\text{pH} \geq 10$. Związki te mogą być usuwane w procesach biologicznych, chemicznych i fizycznych. Jedną z metod usuwania siarczków ze ścieków garbarskich może być ich utlenienie. W pracy przedstawiono wyniki laboratoryjnych badań utleniania siarczków w ściekach z garbarni przy zastosowaniu siarczanu(VI) manganu(II). Przedmiotem opisywanych badań w pracy było określenie optymalnej dawki manganu i czasu utlenienia. Badania przeprowadzono przy różnym stosunku Mn:S. Zmiana w czasie zawartości siarczków w ściekach wskazuje, że reakcje chemiczne prowadzące do obniżenia parametrów mają miejsce natychmiast po dodaniu utleniacza.

Słowa kluczowe: ścieki garbarskie, siarczki, utlenianie, siarczan manganu

Wstęp

Garbowanie skóry jest procesem wyprawy skóry, w którym odpowiednio przygotowana skóra surowa zostaje przekształcona w skórę wyprawioną o nowych, lepszych właściwościach użytkowych. Technika garbowania skóry jest procesem złożonym, składającym się z wielu procesów i operacji technologicznych, wśród których należy wymienić: warsztat mokry, garbowanie właściwe oraz wykańczanie. Warsztat mokry obejmuje następujące procesy: moczenie, wapnienie, chemiczne lub mechaniczne usunięcie włosa, mizdrowanie, dwojenie, odwapnienie, wytrawianie, odtłuszczenie i piklowanie. W dalszej kolejności prowadzi się proces garbowania właściwego przy użyciu m.in. związków chromu(III), żelaza(III), cyrkonu(IV), glinu(III), tytanu(IV). Obecnie najczęściej w procesie garbowania używa się brzeczek chromowych czy roztworów soli chromu(III). Ostatnią operacją technologiczną jest proces wykańczania skóry, który składa się z neutralizacji, dogarbowania, barwienia, natłuszczenia, wyżymania, wygładzania, suszenia, nawilżania, zmiękczenia, prasowania, nakładania powłok lakierniczych [1]. Kwasy, zasady, sole chromu(III), siarczki i wiele innych związków, które są używane w procesie przekształcenia surowej skóry, nie są całkowicie wyczerpane (zużyte) i stają się składnikami ścieków [2]. Zatem ścieki garbarskie zawierają nie tylko związki organiczne wypłukiwane ze skóry (m.in. tłuszcze i białka), ale również różnorodne substancje nieorganiczne, w tym chrom(III), siarczki. Jednym z bardzo ważnych zagadnień w przemyśle garbarskim jest usunięcie siarczków ze ścieków. Obecność siarczków w ściekach stanowi zagrożenie ze względu na możliwość emisji siarkowodoru, którego

¹ Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Akademia Techniczna-Humanistyczna w Bielsku-Białej, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, tel. 33 827 91 46, email: kubalaanna@wp.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

toksyczne właściwości stwierdza się już od zawartości w powietrzu powyżej 1 ppm [3]. Usuwanie siarczków z roztworów wodnych może się odbywać z wykorzystaniem procesów fizykochemicznych, takich jak: wytrącanie trudno rozpuszczalnych siarczków metali ciężkich, utlenianie tlenem z powietrza, utlenianie utleniaczami, utlenianie katalityczne tlenem z powietrza, nazywane inaczej utlenianiem tlenem w obecności metali przejściowych, adsorpcja [3, 4] lub biologicznych [5].

Stosując tradycyjne metody unieszkodliwiania ścieków garbarskich, coraz trudniejsze jest ich oczyszczanie do poziomu obowiązujących wymagań odnośnie do jakości ścieków odprowadzanych do środowiska [6]. Z tego względu ciągle ulepsza się znane metody oczyszczania ścieków lub poszukuje nowych rozwiązań. Jedną z efektywniejszych metod usuwania siarczków ze ścieków jest utlenianie. Polega ono na utlenianiu siarczków do produktów o mniejszej toksyczności (uciążliwości), głównie do siarki elementarnej i siarczanów. Do utleniania siarczków wykorzystywane są klasyczne utleniacze, takie jak: tlen, ozon, nadtlenek wodoru oraz chlor i jego związki. Chemizm procesów utleniania i rodzaj powstających produktów jest złożony i uzależniony głównie od stosunku molowego reagentów, pH środowiska. Wiadomo, że utlenianie siarczków przebiega stopniowo, a powstającymi produktami mogą być m.in. siarka elementarna, siarczany(IV), tiosiarczany oraz siarczany(VI) [4].

Inną metodą usuwania siarczków jest utlenianie tlenem w obecności metali przejściowych, np. manganu. Metoda ta została opisana m.in. przez Valeika i in. [5], gdzie wykorzystano do katalitycznego utlenienia siarczków tlenek manganu(IV).

W pracy przedstawiono wyniki laboratoryjnych badań utleniania siarczków w ściekach z garbarni przy zastosowaniu siarczanu(VI) manganu(II). Przedmiotem opisywanych badań w pracy było określenie optymalnej dawki manganu i czasu utlenienia. Badania przeprowadzono przy różnym stosunku Mn:S.

Materiał i metodyka badań

W badaniach wykorzystano ścieki ogólne powstające podczas produkcji skór z garbarni zlokalizowanej w południowej części Polski. Próbkę do badań pobrano trzykrotnie i wszystkie doświadczenia prowadzono w trzech niezależnych seriach. Ogólna charakterystyka fizykochemiczna materiału badawczego została przedstawiona w tabeli 1.

Tabela 1
Charakterystyka fizykochemiczna ścieków z przemysłu garbarskiego

Tabela 1

Table 1

Characteristics of the tannery wastewater

Parametr	Jednostka	Seria 1	Seria 2	Seria 3	Zakres wartości
pH	-	8,60	9,42	9,27	8,60-9,42
ORP	[mV]	-370	-385	-375	-385-370
Przewodność	[μ S/cm]	17 800	10 240	10 550	10 240-17 800
Siarczki	[mg S ²⁻ /dm ³]	55,40	59,60	56,30	55,40-59,60
ChZT	[mg O ₂ / dm ³]	14 000	6320	8100	6320-14 000

Proces utleniania katalitycznego prowadzono w naczyniach szklanych o pojemności 2 dm³ przy wykorzystaniu siarczanu(VI) manganu(II) dozowanego w postaci 1% roztworu

dla następujących stosunków Mn:S: w serii pierwszej 2:1, 3:1 i 3,5:1, w serii drugiej 2:1, 2,5:1 i 3:1, a w serii trzeciej 0,7:1 i 1:1. Podczas eksperymentu prowadzono analizy fizykochemiczne ścieków utlenionych. Wszystkie oznaczenia fizykochemiczne wykonano zgodnie z metodyką przedstawioną w Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater [7].

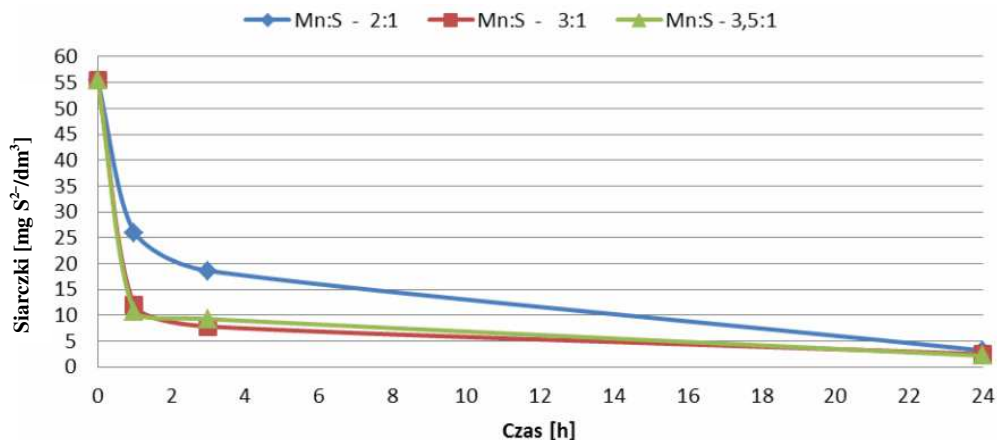
Omówienie wyników badań

Nie tylko stężenie siarczków w ściekach garbarskich, ale również zawartość związków organicznych wyrażonych jako ChZT przekracza zamieszczone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska dopuszczalne stężenia tych zanieczyszczeń [6]. Porównanie z danymi literaturowymi zawartości siarczków w badanych ściekach w zakresie od 55 do 60 mg S²⁻/dm³ dowodzi, iż są w nich obecne w stosunkowo niewielkich ilościach. Stężenie siarczków w ściekach garbarskich może wynosić 100 mg S²⁻/dm³ [8, 9], a nawet od 250 do 3300 mg S²⁻/dm³ [10, 11]. Wartości ChZT w badanych ściekach garbarskich kształtowały się w zakresie od 6320 do 14 000 mg O₂/dm³, co koresponduje z wynikami przedstawionymi przez Lofrano i in. [12].

Seria I

Podczas pierwszej serii badań dawka katalizatora - siarczanu(VI) manganu(II) została określona na podstawie zawartości siarczków w ściekach i wyznaczona stosunkiem manganu do siarki (Mn:S) na poziomie 2:1, 3:1 i 3,5:1.

Proces utleniania prowadzono dla każdej dawki katalizatora przez 24 godziny, a analizy wykonano kolejno po 1, 3 i 24 godzinie. Podczas procesu utleniania siarczków tlenem z powietrza wspomaganym manganem stężenie siarczków szybko zmniejsza się już w ciągu 1 godziny. Podobne rezultaty uzyskali Valeika i in. [5], stosując tlenek manganu(IV).



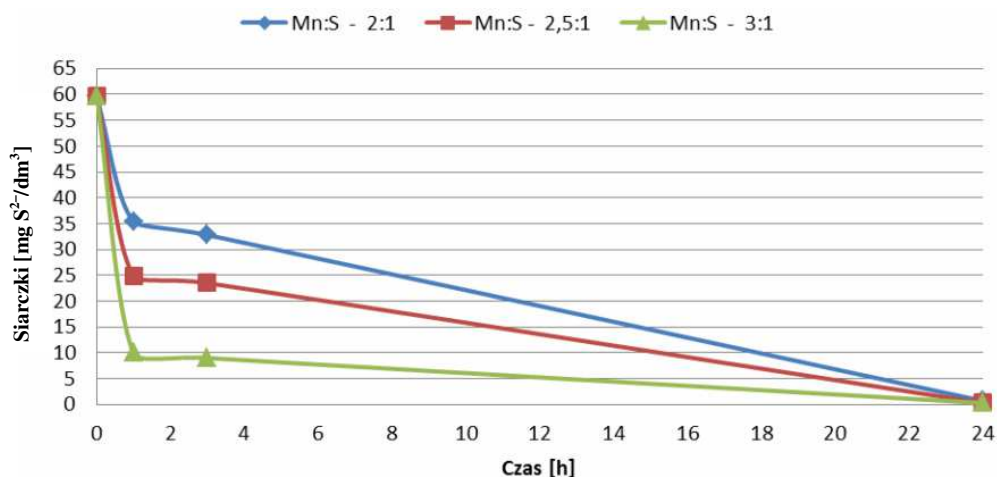
Rys. 1. Zawartość siarczków w trakcie trwania eksperymentu - seria I

Fig. 1. Concentration of sulphides during experiment time - serie I

Zawartość siarczków w ściekach po procesie utleniania w ciągu jednej godziny zależy od ilości zadozowanego katalizatora i wynosiła od 10 do 26 mg S^{2-}/dm^3 (rys. 1). Oznaczenia wskaźników zanieczyszczeń, głównie siarczków, wykazały, że proces utleniania ścieków garbarskich prowadzony w ciągu jednej godziny przyczynił się do uzyskania najlepszych rezultatów dla dawki siarczanu manganu odpowiadającej stosunkowi Mn:S jak 3,5:1 - 80% efektywność usunięcia siarczków. Po 24 godzinach prowadzenia procesu uzyskano dla wszystkich analizowanych próbek ok. 95% usunięcie siarczków.

Seria II

Na podstawie uzyskanych wyników badań serii pierwszej podczas wykonywania drugiej serii badań dawkę siarczanu(VI) manganu(II) wyznaczono w następujących stosunkach Mn:S jak 2:1, 2,5:1 oraz 3:1. Nie wykonano badań dla stosunku Mn:S jak 3,5:1, ponieważ w serii I uzyskano nieznacznie różniące się rezultaty - stężenie siarczków prawie na tym samym poziomie co dla stosunku Mn:S jak 3:1. Analogicznie jak w serii pierwszej w ciągu pierwszej godziny zmniejsza się w największym stopniu stężenie siarczków w ściekach utlenianych. Uzyskano stężenie siarczków w zakresie od 10 do 35 mg S^{2-}/dm^3 (rys. 2) w zależności od ilości zadozowanego manganu. Również przeprowadzenie procesu przez okres 24 godzin przyczynia się do uzyskania ok. 99% efektywności usunięcia siarczków.



Rys. 2. Zawartość siarczków w trakcie trwania eksperymentu - seria II

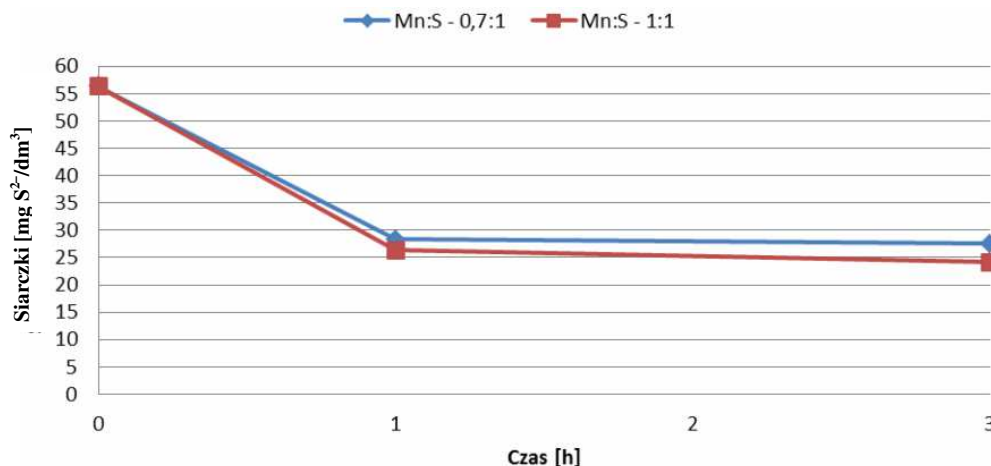
Fig. 2. Concentration of sulphides during experiment time - serie II

Zauważyć można, że czas odgrywa kluczową rolę, gdyż najlepsze wyniki usunięcia siarczków zarówno w serii I, jak i drugiej uzyskano po 24-godzinnym czasie procesu. Jednak prowadzenie procesu przez tak długi okres jest ekonomicznie nieuzasadnione.

Seria III

Podczas wykonywania trzeciej serii badań kierowano się nie tylko chęcią obniżenia dawek katalizatora, ale przede wszystkim seria ta była zainspirowana informacją o dawce katalizatora stosowanej w jednej z polskich garbarni. Zastosowana dawka katalizatora odpowiadała stosunkowi Mn:S jak 0,7:1 i 1:1.

W tej serii badań postępowano analogicznie jak w seriach poprzednich, jedynie skrócono czas procesu do 3 godzin. W procesie utleniania wspomaganym manganem uzyskano po pierwszej godzinie reakcji zmniejszenie zawartości siarczków do poziomu ok. 28 mg S²⁻/dm³ dla Mn:S jak 0,7:1 oraz do poziomu 26 mg S²⁻/dm³ (rys. 3). Prowadzenie procesu przez kolejne trzy godziny nie wpłynęło znacząco na zmniejszenie stężenia siarczków w ściekach garbarskich, zaledwie do ok. 25 mg S²⁻/dm³.



Rys. 3. Zawartość siarczków w trakcie trwania eksperymentu - seria III

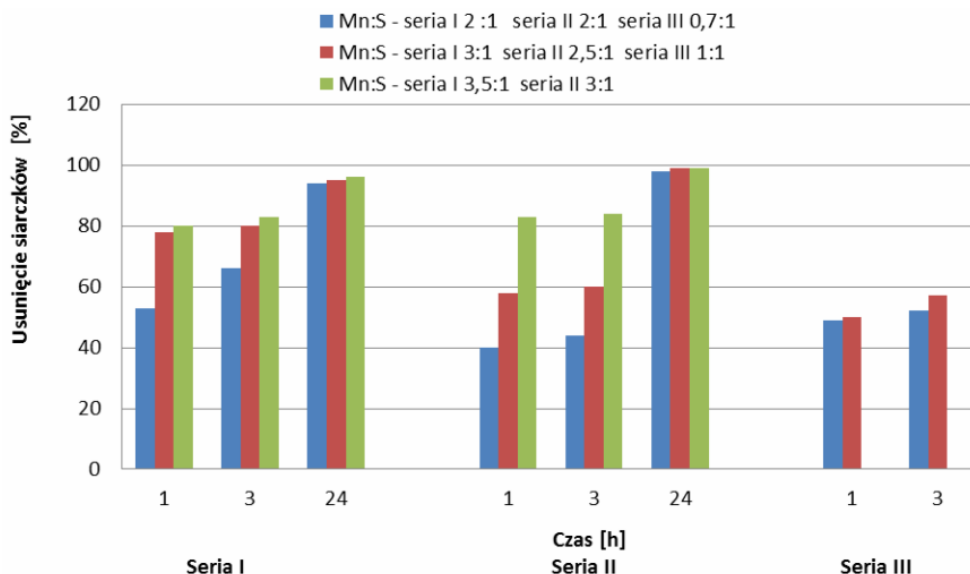
Fig. 3. Concentration of sulphides during experiment time - series III

Na podstawie uzyskanych analiz zawartości siarczków w ściekach utlenionych można stwierdzić, że działanie siarczanu(VI) manganu(II) jako katalizatora wspomaga usuwanie siarczków ze ścieków garbarskich. O skuteczności procesu w największym stopniu decyduje czas reakcji, ale również ilość dodanego manganu, co pokazuje rysunek 4.

Zastosowany proces utleniania w obecności manganu(II) w bardzo dużym stopniu przyczynia się do usunięcia siarczków ze ścieków garbarskich. Jednak efektywność procesu zależy od czasu prowadzenia i dawki manganu. Stosowanie dużych dawek (na poziomie stosunku Mn: S jak 2:1 i powyżej) i prowadzenie procesu przez 24 h jest kosztowne i ekonomicznie nieuzasadnione.

Pomimo uzyskanych rezultatów nie można traktować omawianego procesu jako możliwości usunięcia siarczków do poziomu wymaganego przy odprowadzaniu ścieków bezpośrednio do odbiornika czy oczyszczalni ścieków. Proces ten może być wykorzystany jako proces wspomagający oczyszczanie ścieków garbarskich, a ze względu na to, że

siarczki są bardzo uciążliwym parametrem badanych ścieków, ich nawet częściowe usunięcie jest wskazane.



Rys. 4. Skuteczność utleniania siarczków

Fig. 4. Sulphides oxidation efficiency

Wnioski

1. Na efektywność utleniania siarczków w ściekach garbarskich istotny wpływ ma dawka manganu oraz czas prowadzenia procesu.
2. Zastosowany proces katalitycznego utleniania prowadzony w ciągu trzech godzin nie zapewnił odpowiednio wysokiego stopnia usunięcia zanieczyszczeń z uwagi na zbyt duże stężenie siarczków w ściekach oczyszczonych.
3. Przedstawiona metoda jest przydatna do podczyszczenia ścieków garbarskich w celu zmniejszenia zawartości siarczków.
4. Stosując siarczan manganu do wstępnego podczyszczenia ścieków garbarskich, uzyskuje się do 50% usunięcia siarczków dla stosunku Mn:S jak 0,7:1 i 1:1.

Literatura

- [1] Domański W, Surgiewicz J. Zagrożenia chemiczne w przemyśle garbarskim. *Bezp Pracy*. 2001;4:6-9.
- [2] Mendrycka M, Stawarz M. Zastosowanie biopreparatu wspomagającego oczyszczanie ścieków garbarskich osadem czynnym. *Inż Ekol*. 2012;28:43-56.
- [3] Kociołek-Balawejder E, Wilk Ł. Siarczki w środowisku wodnym. Cz. I. Zapobieganie powstawaniu. *Przem Chem*. 2012; 91(12):2339-2344.
- [4] Kociołek-Balawejder E, Wilk Ł. Siarczki w środowisku wodnym. Cz. II. Zapobieganie emisji i usuwanie. *Przem Chem*. 2012;91(12):2345-2350.
- [5] Valeika V, Beleška K, Valeikienė V. Oxidation of sulphides in tannery wastewater by use of manganese(IV) oxide. *Polish J Environ Stud*. 2006;15(4):623-629.

- [6] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 28.01.2009 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 27, poz.169. www.isap.sejm.gov.pl.
- [7] APHA, Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 ed. Washington: American Public Health Association; 2005.
- [8] Song Z, Williams CJ, Edyvean RGJ. Coagulation and anaerobic digestion of tannery wastewater. *Proc Safety Environ Protect.* 2001;79(1):23-28.
- [9] Muruganathan M, Bhaskar Raju G, Prabhakar S. Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by electro coagulation. *J Hazard Mater.* 2004;B109:37-44. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2003.12.009.
- [10] Lofrano G, Meriç S, Belgiorno V. Tannery wastewater treatment by advanced oxidation processes. In: Belgiorno V, Naddeo V, Rizzo L, editors. *Water, Wastewater and Soil Treatment by Advanced Oxidation Processes (AOPs)*. Salerno, Italy: Aster onlus 978-1-4461-2967-8. 2010a:197-217.
- [11] Lofrano G, Meriç S, Inglese M, Nikolaou AD, Belgiorno V. Fenton oxidation treatment of tannery wastewater and tanning agents: synthetic tannin and nonylphenol ethoxylate based degreasing agent. *Desalin Water Treat.* 2010b;23:1-8. DOI: 10.5004/dwt.2010.1991.
- [12] Lofrano G, Meriç S, Zengin GE, Orhon D. Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewater: A review. *Sci Total Environ.* 2013;461-462:265-281. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.004.

OXIDATION OF SULPHIDES IN TANNERY WASTEWATER

Institute of Environmental Protection and Engineering, University of Bielsko-Biala

Abstract: Tanning industry is characterized by a considerable environmental nuisance. It produces large amounts of wastewater, containing organic compounds leached from skin (*eg* fats and protein) as well as various inorganic substances including chromium(III), sulphides. The composition of wastewater from tanning industry depends on the type and origin of leather used. Nowadays, in the transforming process of animal skin into leather almost every tannery uses sulphides, mostly sodium sulphide and sodium hydrosulphide. The form of sulphides in effluents depends on the pH. The acidic solution ($\text{pH} < 6$) is dominated by the presence of H_2S , while, MeHS constitutes the main form for at $\text{pH} \geq 8$. Sulphides dominate at the $\text{pH} \geq 10$. These compounds can be removed by biological, chemical and physical processes. The paper presents the results of laboratory studies of sulphides oxidation in the effluent from tannery wastewater, using manganese sulphate. The aim of the experiments performed was to determine the optimal dosage of manganese and the most appropriate oxidation time. The studies were conducted at various Mn:S ratios. Changes of sulphides during the oxidation time indicate that chemical reactions leading to the reduction of the parameter take place immediately after oxidizer addition.

Keywords: tannery wastewater, sulphides, oxidation, manganese sulphate

