

## Pretreatment of passivation wastewater from metal products and solidification of pressure-dewatered sludge

# Wstępne oczyszczanie ścieków z pasywacji wyrobów metalowych i ciśnieniowe zestalanie odwodnionych osadów



DOI: 10.15199/62.2024.11.23

In the installation with the capacity of up to 4.0 m<sup>3</sup>/day, the initial treatment of raw sewage from the processes of degreasing, pickling and chem. and/or electrochem. passivation of AISI 304/1.4301 and/or AISI 316/1.4401 steel products as well as from the passivation of Al was carried out by means of neutralization and chem. precipitation. Pressure-dewatered sludge in the filter press was mixed with Górkal 40 or 50+ or 70 cements or building gypsum or ground clay and fine sand, formed into shapes, solidified in air and evaluated by performing compressive and bending strength tests. Samples of dewatered sludge and solidified compns. were also evaluated using the TCLP (toxicol. characteristic leaching procedure) and ICP-OES and/or ICP-MS methods, detg. the concns. of metals (Al, Fe) and heavy metals (Cr, Mn, Mo, Ni) in the extracts. In extracts from samples solidified with cement, the total content of heavy metals was < 0.5 mg/kg d.m., solidified with building gypsum > 5.5 mg/kg d.m., and for samples with ground clay > 3.8 mg/kg d.m.

**Keywords:** industrial wastewater treatment, passivation, pickling, steel products, waste solidification, TCLP procedure

W procesach zabezpieczania powierzchni wyrobów wykonanych ze stali ASI 304/1.4301 lub AISI 316/1.4401 powstają ścieki przemysłowe pochodzące z etapów odtłuszczenia, trawienia i pasywacji chemicznej<sup>1-8</sup>. Na etapie trawienia stosuje się głównie roztwory na bazie kwasów, takich jak HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lub HF oraz rzadziej HCl i organiczny kwas cytrynowy (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) lub ich mieszaniny<sup>1-15</sup>. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> najczęściej stosuje się w przypadku elektropasywacji i elektropolerowania, głównie spoin elementów ze stali



Dr Terese RAUCKYTE-ŻAK (ORCID: 0000-0003-1949-2212) w roku 1987 ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wileńskiego. W 1994 r. uzyskała stopień doktora nauk chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Obecnie jest pracownikiem naukowo-dydaktycznym na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy. Specjalność – analiza i technologia nieszkodliwiania odpadów, szczególnie z procesów fizykochemicznego oczyszczania ścieków przemysłowych.

\* Adres do korespondencji:

Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz, tel.: (52) 374-90-63, fax: (52) 374-90-05, e-mail: terra@pbs.edu.pl

W instalacji o przepustowości do 4,0 m<sup>3</sup>/dobę przeprowadzono wstępne oczyszczanie ścieków surowych, powstających w procesach odtłuszczenia, trawienia i pasywacji chemicznej i/lub elektrochemicznej wyrobów ze stali gatunków AISI 304/1.4301 i/lub AISI 316/1.4401 oraz z pasywacji aluminium, za pomocą neutralizacji i strącania chemicznego. Ciśnieniowo odwodnione w prasie filtracyjnej szlamy mieszano z cementami klasy Górkal 40 lub 50+, lub 70, lub gipsem budowlanym, lub gliną mieloną oraz piaskiem drobnym, uzyskując kompozycje do zestalania. Uformowane w kształtki i zestalone na powietrzu kompozycje poddano ocenie, wykonując testy wytrzymałościowe na ściskanie i zginanie. Próby otrzymanych szlamów i zestalonych kształtek poddano również ocenie, stosując TCLP (toxicological characteristic leaching procedure) i oznaczając w ekstraktach techniką ICP-OES i/lub ICP-MS stężenia metali (Al, Fe) i metali ciężkich (Cr, Mn, Mo, Ni). W ekstraktach z próbek zestalonych cementem oznaczono sumaryczną zawartość metali ciężkich < 0,5 mg/kg s.m. z gipsem budowlanym > 5,5 mg/kg s.m., a dla próbek z gliną mieloną > 3,8 mg/kg s.m.

**Słowa kluczowe:** oczyszczanie ścieków przemysłowych, pasywacja, trawienie, wyroby ze stali, zestalanie odpadów, procedura TCLP

AISI 304/1.4301 lub AISI 316/1.4401<sup>16-18</sup>. W zależności od gatunku stali w ściekach z poszczególnych etapów tego procesu rejestrowane są wysokie stężenia żelaza (Fe) i metali ciężkich (MC), takich jak Cr, Mn, Ni z obróbki stali AISI 304 i dodatkowo jeszcze Mo z obróbki AISI 316<sup>8-15</sup>, pochodzące tylko z materiału poddanego zabezpieczeniu. Źródłem rejestrowanych w ściekach MC (Cr, Mn i Mo) mogą być również środki zawierające związki utleniające, takie jak K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KMnO<sub>4</sub> i K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> stosowane w pasywacji chemicznej<sup>10</sup>. Z grupy anionów występujących w ściekach rejestrowane są duże stężenia azotanów (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), azotynów (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), chlorków (Cl<sup>-</sup>), fluorków (F<sup>-</sup>) i ortofosforanów (H/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2-/</sup>)<sup>8-12, 14, 15</sup>. Jeżeli pasywacji poddawane są również wyroby aluminiowe, to w ściekach rejestrowane są duże stężenia Al<sup>8, 15, 16, 19</sup>. Handlowe reagenty pasywujące do stali to roztwory, pasty i żele pod różnymi nazwami<sup>20-24</sup>: Polcap 51NM lub 05, lub Bath 01, Polpass 01 lub 02, Prociw 300, Inox Lot S After Lotnik lub S Gold Lotnik, lub S IM Lotnik, Pelox RP lub Plus 3000, a do aluminium to preparaty<sup>20-23</sup>: OS 541 lub P-AL, lub Alu-Cleaner 101. Komponenty tych reagentów i substancji odtłuszczających<sup>20, 24</sup> (Avesta Cleaner 401, Polcap 05, Procap 51, Prosolv 500 lub HP)

oraz trawiących<sup>21, 22, 24</sup>) (Antox 71E, Avesta Red One 130 lub 140, lub Basic, lub Classic 122, lub Pickling Bath 302, lub Pickling Gel 120, Mega Gel, Pelox RP, Procap A7 lub AV, lub Bath 02, lub Inox, Procalu), stanowią składowe ładunku zanieczyszczeń w ściekach surowych (SS) tylko w wielokrotnym rozcieńczeniu.

W praktyce ścieków z poszczególnych etapów przygotowania powierzchni metali obejmujących odtłuszczenie, trawienie, pasywację, polerowanie i elektropolerowanie nie rozdziela się na odrębne strumienie. Zatem SS stanowią ich mieszaninę w bardzo szerokich granicach stężeń. Wymusza to odpowiednią pojemność retencjonowania celem powtarzalnego uśredniania przed ich dalszą obróbką. Wstępne oczyszczanie mieszanych ścieków z obróbki powierzchni obejmuje kilka etapów. Pierwszym jest oczyszczanie mechaniczne z fragmentów metalowych. Następnie uśrednianie do stabilnego i powtarzalnego wyjściowego odczynu kwaśnego (opcjonalnie ze wstępną jego korektą). Kolejnym etapem jest neutralizacja sprzężona ze strącaniem chemicznym jonowych form metali rozpuszczonych w fazie wodnej i/lub anionów towarzyszących. W końcowych etapach prowadzona jest korekta odczynu i flokulacja zawiesin, jak również zagęszczanie szlamów<sup>8, 14, 15</sup>. Proces wstępnego oczyszczania zamyka separacja fazowa na dwa strumienie: ścieków sklarowanych, czyli wstępnie oczyszczonych i kierowanych do finalnego odbiorcy, oraz szlamów kierowanych do odwadniania<sup>8, 14, 15</sup>.

W najczęściej stosowanych metodach fizykochemicznego oczyszczania opartych na strącaniu chemicznym generowane są znaczące ilości szlamów złożonych z trudno rozpuszczalnych związków i/lub form koordynacyjnych metali<sup>8, 14, 15, 25-27</sup>. Podstawą doboru reagentów strącających jest uzyskanie trwałych połączeń chemicznych o możliwie najmniejszych wartościach iloczynu rozpuszczalności i/lub największych wartościach stałych trwałości form koordynacyjnych, w jak najszerszych granicach odczynu, w których następuje trwałe wiązanie metalu do trudno rozpuszczalnej postaci<sup>8, 14, 15, 25-27</sup>. Do tego celu w praktyce wykorzystuje się alkaliczne reagenty, takie jak wodne roztwory NaOH, KOH, CaO i/lub Ca(OH)<sub>2</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S, SAX 18<sup>®</sup> (Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> w roztworze NaOH), zawiesiny dolomitu (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), orto- i polifosforany sodowe oraz sole sodowe trimerkaptotriazyny (pod handlową nazwą TMT 15<sup>®</sup>)<sup>8, 14, 15, 25-28</sup>. Zagadnienie eliminacji anionów towarzyszących, takich jak fluorki i ortofosforany oraz częściowo siarczany, jest rozwiązywane na etapie współstrącania z metalami<sup>29, 30</sup>, zwłaszcza po zastosowaniu mleka wapiennego na bazie CaO i/lub Ca(OH)<sub>2</sub>, lub zawiesin na bazie dolomitu, lub kredy (CaCO<sub>3</sub>)<sup>8, 14, 15, 19</sup>. Eliminacja jonów NO<sub>2</sub><sup>-</sup> i NO<sub>3</sub><sup>-</sup> wymaga oddzielnego potraktowania procesowo-aparaturowego, np. przez chemiczną redukcję do azotu molekularnego (N<sub>2(g)</sub>)<sup>31-38</sup>.

Szlamy zawierają głównie wodorotlenkowe formy glinu(III) i żelaza(III) oraz inne składniki charakterystyczne dla ścieków wyjściowych, w tym fluorki, węglany, fosfo-

rany lub siarczki metali (M) i metali ciężkich (MC)<sup>5, 39</sup>, występujące w wyjściowych wyrobach stalowych lub spoinach formowanych na etapach łączenia elementów. W pozycjach literaturowych poświęconych wstępnemu oczyszczaniu ścieków z procesów pasywacji wyrobów ze stali gatunków AISI 304/1.4301 lub AISI 316/1.4401 oraz wyrobów aluminiowych brak jest szczegółowego opisu zagadnień poświęconych ocenie szlamów poprocesowych oraz ich unieszkodliwiania, jak również zagospodarowania.

Celem pracy była ocena ciśnieniowo odwodnionych szlamów (OS) po wstępnym oczyszczaniu mieszanych ścieków surowych (SS) z etapów odtłuszczenia, trawienia i pasywacji wyrobów ze stali gatunków AISI 304/1.4301 lub AISI 316/1.4401, z udziałem ścieków z pasywacji wyrobów aluminiowych. Ocenie poddano również zestalone w kształtki kompozycje przygotowane na bazie OS z dodatkiem cementu, gipsu lub gliny oraz piasku drobnego. Ocenę oparto na zastosowaniu procedury TCLP (*toxicological characteristic leaching procedure*)<sup>40</sup> i analizie stężeń M i MC w ekstraktach (Ex(TCLP)) uzyskiwanych dla próbek OS i dla próbek kształtek kompozycji (KZ2) zestalanych przez 28 dni na powietrzu. Praktycznym celem była próba opracowania klucza doboru komponentów zapraw spajających w celu uzyskania trwałych, niełupliwych, niepekających i niezłuszcających się w czasie kompozycji stałych dla ich bezpiecznego składowania lub zagospodarowania.

## Część doświadczalna

### Materiały

W tabeli 1 podano charakterystykę SS, które w wyniku zastosowania wstępnego oczyszczania w instalacji przekształcono do postaci umożliwiającej ich zrzut do kanalizacji zakładowej i otrzymano szlamy, które poddano ciśnieniowemu odwadnianiu w komorowej prasie filtracyjnej (KPF), otrzymując OS. Do wstępnego oczyszczania stosowano reagenty: 5-proc. mleko wapienne na bazie Ca(OH)<sub>2</sub>, 2,5-proc. zawiesinę bentonitu S11, sól sodową trimerkaptotriazyny (TMT 15<sup>®</sup>), koagulant PIX 113<sup>®</sup> (Kemipol) i flokulant (0,3-proc. roztwór 2540 BC (Praestol)).

Kompozycje do formowania kształtek (KZ1) przygotowano, wykorzystując wodę zarobową spełniającą parametry<sup>41</sup> i OS oraz piasek drobny (PD)<sup>42, 43</sup>, jak również składniki do zapraw cementowych (Górkal 40<sup>44</sup>) (G40) lub Górkal 50<sup>+45</sup>) (G50), lub Górkal 70<sup>46</sup>) (G70)) lub do zapraw gipsowych (gips budowlany GV-011 BUD<sup>47</sup>) (GB)), lub do zapraw glinianych (glina mielona Ceradbud<sup>48</sup>) (GM)).

### Aparatura

Instalacja o przepustowości dobowej 4 m<sup>3</sup> była periodycznie zasilana SS po separacji zanieczyszczeń mechanicznych na sicie koszowym o oczkach 1×1 mm, zainstalowanym na zbiorniku magazynująco-uśredniającym (ZMU) o pojemności 12 m<sup>3</sup>. W ZMU zainstalowano pompę ściekową z by-pass'em i sondę do monitorowania odczynu (pH<sub>A</sub>), względem

Table 1. Characteristics of raw wastewater

Tabela 1. Charakterystyka ścieków surowych SS

Parametr	Zakres	Mediana ( $m_{1/2}$ ) <sup>a)</sup>
Odczyn (pH)	1,9–3,7	2,7
Zawiesiny ogółem (ZO), g/m <sup>3</sup>	88,51–374,91 <sup>b)</sup>	148,43
Ekstrakt eterowy (EE), g/m <sup>3</sup>	3,83–20,95	9,11
Chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT), g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	168,62–1288,2 <sup>c)</sup>	351,9
Węglowodory ropopochodne jako indeks oleju mineralnego (IOM), g/m <sup>3</sup>	4,88–120,38	21,73
Zawartość, g/m <sup>3</sup>		
Chlorki (Cl)	215,63–259,61	230,4
Fluorki (F)	11,05–69,44	40,72
Azot azotanowy (NO <sub>3</sub> )	85,81–256,93	158,86
Azot azotynowy (NO <sub>2</sub> )	0,44–1,86	1,17
Fosfor ogółem (P)	2,19–39,84	19,75
Glin ogółem (Al)	29,7–81,62	51,83
Żelazo ogółem (Fe)	90,9–301,69	201,06
Chrom ogółem (Cr)	27,32–91,08 (147,52) <sup>d)</sup>	72,44
Nikiel (Ni)	12,63–52,09	31,06
Mangan (Mn)	74,31–170,4 <sup>e)</sup> (229,68) <sup>d)</sup>	100,66
Molibden (Mo)	< 0,1–4,91 (16,72) <sup>d)</sup>	3,01

<sup>a)</sup>  $m_{1/2}$  – mediana środkowa ( $m_{1/2}$ ) wyznaczona dla 21 serii pomiarowych; <sup>b)</sup> głównie mieszanina drobin metalicznych z obróbki mechanicznej o rozmiarach mniejszych od oczka sita koszonego 1 × 1 mm i zawiesiny MnO<sub>2</sub>; <sup>c)</sup> dolne poziomy stężeń (< 440 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>) uzyskiwano w przypadku rzutów do ZMU roztworu KMnO<sub>4</sub> stosowanego w pasywacji; <sup>d)</sup> przypadek incydentalny; <sup>e)</sup> głównie w postaci zawiesiny MnO<sub>2</sub>

Table 2. Characteristics of pretreated wastewater

Tabela 2. Charakterystyka ścieków wstępnie oczyszczonych SW

Parametr	Zakres	Mediana ( $m_{1/2}$ ) <sup>a)</sup>
Odczyn (pH)	9,1–9,4	9,2
Zawiesiny ogółem (ZO), g/m <sup>3</sup>	< 0,1–0,24	< 0,1
Ekstrakt eterowy (EE), g/m <sup>3</sup>	< 0,1–0,13	< 0,1
Chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT), g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	117,2–701,17	300,7
Węglowodory ropopochodne jako indeks oleju mineralnego (IOM), g/m <sup>3</sup>	< 0,1–0,08	< 0,1
Zawartość, g/m <sup>3</sup>		
Chlorki (Cl)	209,7–244,4	219,84
Fluorki (F)	0,48–1,92	1,24
Azot azotanowy (NO <sub>3</sub> )	80,2–246,29	149,13
Azot azotynowy (NO <sub>2</sub> )	< 0,1–0,29	0,14
Fosfor ogółem (P)	< 0,1–0,95	0,52
Glin ogółem (Al)	0,34–0,93	0,57
Żelazo ogółem (Fe)	0,81–1,68 <sup>b)</sup>	0,94
Chrom ogółem (Cr)	0,68–1,02	0,81
Nikiel (Ni)	0,31–0,8	0,33
Mangan (Mn)	0,55–0,98	0,85
Molibden (Mo)	< 0,1–0,11	< 0,1

<sup>a)</sup>  $m_{1/2}$  – mediana środkowa ( $m_{1/2}$ ) wyznaczona dla 21 serii pomiarowych; <sup>b)</sup> suma Fe pochodzącego z SS i korygującej dawki PIX 113<sup>®</sup>

wskazań której prowadzono wstępną neutralizację (do pH<sub>0</sub> ok. 4,5) za pomocą 30-proc. roztworu NaOH tłoczonego pompą membranową ze stacji jego magazynowania. Ścieki o ustalonym poziomie pH<sub>0</sub> tłoczono przez reaktor rurowy (RR) do reaktora porcjowego (RP) o konfiguracji cylin-

dryczno-stożkowej i pojemności procesowej 2 m<sup>3</sup>. Uśrednianie ścieków w RP prowadzono za pomocą wolnoobrotowego mieszadła ramowego (32 rpm) i napowietrzania grubo pęcherzykowym strumieniem powietrza sieciowego, tłoczonego w wierzchołek stożka oraz mieszaniem cyrkulacyjnym za pomocą pompy tłoczącej ścieki pomiędzy RR i RP. Ustalanie dawek reagentów odbywało się względem wskazań pehametru pH<sub>B</sub>, którego sondę zainstalowano w ścianie RP. Dozowanie 5-proc. MW(Ca(OH)<sub>2</sub>) do pH<sub>1</sub>, a następnie 2,5-proc. zawiesiny bentonitu S11 prowadzono za pomocą pomp jelitowych bezpośrednio do RP. Reagenty TMT 15<sup>®</sup> (do pH<sub>2</sub>) i korygujący odczyn PIX 113<sup>®</sup> (do pH<sub>3</sub>) dozowano do przepływu w RR za pomocą pomp membranowych, w warunkach ciągłego mieszania cyrkulacyjnego pomiędzy RR i RP oraz mieszania powietrzem objętości w RP. W ostatnim etapie do RP dozowano roztwór flokulantu ze stacji przygotowania i dozowania, podczas mieszania strumieniem powietrza oraz ramowym mieszadłem wolnoobrotowym, bez mieszania cyrkulacyjnego pomiędzy RR i RP. Stożkowa część RP pełniła w etapie przygotowania szlamów rolę pośredniej objętości wyrównawczej i zagęszczającej. Szlamy odwadniano ciśnieniowo w KPF z płytami 550×550 mm obłożonymi tkaniną z PP (modele) 700AB<sup>49)</sup>. Uśrednianie składników kompozycji KZ1 prowadzono w komorze mieszania aparatu Techkaz<sup>50)</sup>, a do kontroli wykorzystano cementometr typu R (James Instruments)<sup>51)</sup>.

## Metodyka badań

W RP po etapie neutralizacji do finalnego odczynu pH<sub>3</sub> na poziomie 9,1–9,4 i po końcowej flokulacji zawiesin za pomocą 0,3-proc. roztworu flokulantu 2540 BC oraz sedymentacji, zagęszczone szlamy pozostawały w objętości

stożkowej. Z objętości cylindrycznej po otwarciu zaworu elektromagnetycznego, grawitacyjnie zrzucano SW do kanalizacji zakładowej, co zamykało technicznie pierwszy etap. Do pozostałych szlamów w objętości stożkowej wprowadzano dodatkową porcję 0,3-proc. roztworu flokulantu i przy włączonym mieszaniu wolnoobrotowym tak zagęszczony szlam pompowano do ciśnieniowego odwadniania w KPF, ostatecznie uzyskując placki filtracyjne. Otrzymany OS zawierał 34,1–38,3% s.m.

Celem uzyskania kompozycji KZ1 w mieszalniku automat Techkaz prowadzono uśrednianie, dodając do wody zarobowej OS oraz PD i cement G40 lub G50, lub G70, lub GB, lub GM. Skład tych kompozycji przedstawiono w tabeli 3. Uzyskane KZ1 formowano w dwa rodzaje kształtek, 50×50×50 i 40×40×160 mm, a następnie poddawano samorzutnemu zestalaniu na powietrzu w temperaturze otoczenia 15,3–30,1°C przez 28 dni, uzyskując KZ2. Postępy przemian w zestalanych masach kształtek kontrolowano za pomocą sklerometru HT 225 typ N (młotek Schmidta) SurvGeo<sup>52)</sup>.

## Metody analityczne

Zgodnie z normami<sup>53–66)</sup> w uśrednionych próbkach SS oraz SW oznaczano pH<sup>53)</sup>, zawiesiny ogółem<sup>54)</sup> (ZO), ekstrakt eterowy<sup>55)</sup> (EE), węglowodory ropopochodne jako indeks oleju mineralnego<sup>56)</sup> (IOM), chemiczne zapotrzebowanie na tlen<sup>57)</sup> (ChZT), azot azotynowy<sup>58)</sup> (NO<sub>2</sub>), azot azotanowy<sup>59)</sup> (NO<sub>3</sub>), fosfor ogółem<sup>60)</sup> (P), chlorki<sup>61)</sup> (Cl), fluororki<sup>62)</sup> (F) i metale (M), takie jak Al<sup>63)</sup> i Fe<sup>64)</sup>, oraz metale ciężkie (MC), takie jak Cr, Mn, Mo, a także Ni<sup>65, 66)</sup>. Gęstość i zawartość s.m. oznaczono w OS ( $d_{OS}$ ) oraz w G40, G50, G70, GB i GM, a także w PD, jak również w finalnych kompozycjach KZ1 i KZ2, zgodnie z normami<sup>67, 68)</sup>, wykorzystując wagosuszarke Radwag MA 210.R. Odwodnione OS oraz

kształtki KZ2 po 28 dniach zestalania poddawano ocenie procedurą TCLP zgodnie z USEPA<sup>40)</sup>, oznaczając M i MC w Ex(TCLP), a wyniki podano w mg/kg s.m. ( $c_{MC(TCLP)_{s.m.}}$ ) (tabela 3). Do oznaczeń M i MC wykorzystano aparat Jobin Yvon EMISSION JY 38S emission spectrometer ICP-OES i ICP-MS oraz normy<sup>65, 66)</sup>. Testy czasu wiązania zestalanych mieszanek wykonano za pomocą aparatu Vicata (TESTING)<sup>69)</sup>. Testy wytrzymałościowe przeprowadzono, wykorzystując zestaw BESMAK 250 kN/50 kN z przyrządem do ściskania próbek 50×50×50 mm i łamania próbek 40×40×160 mm<sup>70)</sup>. Dla celów porównawczych wykorzystano również zestaw Tinius Olsen 1-50 kN<sup>71)</sup>.

## Wyniki badań i ich omówienie

W zakładzie produkcyjnym wytwarzającym wyroby stalowe gatunków AISI 304/1.4301 lub AISI 316/1.4401 z etapów obróbki polegających na odtłuszczeniu, trawieniu i pasywacji chemicznej z zastosowaniem preparatów:

Table 3. Concentrations of M and HM in Ex(TCLP) from samples of the compositions after 28 days solidification

Tabela 3. Stężenia M i MC w Ex(TCLP) z próbek kompozycji KZ2 po 28 dniach zestalania

Skład kompozycji KZ1, % s.m. <sup>a)</sup>	Analit, mg/kg s.m.					
	Al	Fe	Cr	Mn	Mo	Ni
OS( $x_a$ )PD( $y_b$ )G40( $z_c$ )						
OS(12,3)PD(74,4)G40(13,3) <sup>b)</sup>	0,07–0,15	0,14–0,41	0,29–0,51	0,39–0,94	< 0,05–0,09	0,14–0,29
OS(10,4)PD(77,8)G40(11,8) <sup>c)</sup>	0,06–0,11	0,09–0,34	0,19–0,39	0,27–0,61	< 0,05	0,14–0,2
OS(9,3)PD(80,3)G40(10,4) <sup>b)</sup>	< 0,1–0,11	< 0,1–0,2	0,19–0,41	0,19–0,87	< 0,05–0,06	0,09–0,17
OS(8,9)PD(79,4)G40(11,7) <sup>d)</sup>	< 0,1	< 0,1	0,05–0,17	0,11–0,15	< 0,05	< 0,05–0,11
OS(8,3)PD(78,8)G40(12,9) <sup>b)</sup>	< 0,1	< 0,1	< 0,05–0,11	0,1–0,14	< 0,05	< 0,05–0,07
OS(6,1)PD(83,7)G40(10,2) <sup>b)</sup>	< 0,1	< 0,1	< 0,05–0,12	0,0,7–0,12	< 0,05	< 0,05
OS( $x_{a1}$ )PD( $y_{b1}$ )G50( $z_{c1}$ )						
OS(10,3)PD(75,6)G50(14,1) <sup>d)</sup>	0,1–0,18	0,07–0,19	0,31–0,46	0,29–0,51	< 0,05–0,22	0,08–0,18
OS(9,6)PD(76,9)G50(13,5) <sup>d)</sup>	0,08–0,17	0,1–0,18	0,13–0,3	0,27–0,45	< 0,05–0,08	0,08–0,15
OS(8,9)PD(77,8)G50(13,3) <sup>e)</sup>	< 0,1	< 0,1	0,07–0,16	0,13–0,2	< 0,05	0,09–0,11
OS(8,1)PD(79,1)G50(12,8) <sup>b)</sup>	< 0,1	< 0,1	< 0,05–0,14	0,12–0,16	< 0,05	0,05–0,09
OS(7,5)PD(79,6)G50(12,9) <sup>e)</sup>	< 0,1	< 0,1	< 0,05–0,11	0,08–0,15	< 0,05	< 0,05–0,1
OS(6,7)PD(81,9)G50(11,4) <sup>c)</sup>	< 0,1	< 0,1	< 0,05–0,09	0,06–0,11	< 0,05	< 0,05
OS( $x_{a2}$ )PD( $y_{b2}$ )G70( $z_{c2}$ )						
OS(10,8)PD(75,9)G70(13,3) <sup>e)</sup>	0,09–0,12	0,1–0,19	0,25–0,51	0,19–0,61	< 0,05–0,08	0,12–0,21
OS(9,2)PD(76,1)G70(14,7) <sup>e)</sup>	< 0,1	< 0,1	0,2–0,32	0,21–0,33	< 0,05	0,11–0,16
OS(8,8)PD(75,6)G70(15,6) <sup>d)</sup>	< 0,1	< 0,1	< 0,05–0,14	0,07–0,18	< 0,05	< 0,05–0,11
OS(8,2)PD(75,0)G70(16,8) <sup>d)</sup>	< 0,1	< 0,1	< 0,05	< 0,05–0,1	< 0,05	< 0,05
OS(7,7)PD(75,3)G70(17,0) <sup>b)</sup>	< 0,1	< 0,1	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
OS(7,0)PD(75,1)G70(17,9) <sup>b)</sup>	< 0,1	< 0,1	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
OS( $x_{a3}$ )PD( $y_{b3}$ )GB( $z_{c3}$ )						
OS(10,7)PD(75,0)GB(14,3) <sup>b)</sup>	0,41–0,83	1,45–2,38	2,21–2,61	2,55–2,91	0,05–0,18	1,49–1,84
OS(8,3)PD(79,5)GB(12,2) <sup>b)</sup>	0,23–0,79	1,13–2,04	1,91–2,42	2,52–2,99	0,08–0,15	1,01–1,63
OS(7,1)PD(81,8)GB(11,1) <sup>b)</sup>	0,16–0,44	1,03–2,01	1,99–2,18	2,11–2,44	< 0,05	1,53–2,19
OS(6,4)PD(83,2)GB(10,4) <sup>b)</sup>	0,15–0,3	0,78–1,04	2,09–2,47	2,2–2,49	< 0,05	1,27–2,15
OS( $x_{a4}$ )PD( $y_{b4}$ )GM( $z_{c4}$ )						
OS(11,3)PD(77,3)GM(11,4) <sup>e)</sup>	0,44–0,84	1,48–2,81	1,32–2,76	1,49–2,91	0,07–0,17	1,01–2,74
OS(9,0)PD(77,7)GM(13,3) <sup>b)</sup>	0,36–0,71	1,14–2,09	1,62–2,39	1,29–2,15	0,07–0,15	0,83–1,73
OS(8,2)PD(79,4)GM(12,4) <sup>b)</sup>	0,17–0,4	0,84–1,31	1,52–2,06	1,51–1,95	< 0,05–0,11	0,86–1,44
OS(6,1)PD(81,0)GM(12,9) <sup>b)</sup>	0,12–0,34	0,53–1,2	1,66–2,13	1,42–1,71	< 0,05	0,79–1,19

<sup>a)</sup> sucha masa (s.m.) z rozstępami do ±0,3% składników kompozycji wyjściowych przed zestalaniem z odwodnionych szlamów (OS), piasku drobnego (PD), cementu Górkał 40 (G40) lub Górkał 50+ (G50) lub Górkał 70 (G70) lub gipsu budowlanego GV-011 BUD (GB) lub gliny mielonej Ceradbud (GM); na podstawie: <sup>b)</sup> 7, <sup>c)</sup> 9 i <sup>d)</sup> 11 serii analiz prób KZ2

Avesta Blue One Pickling Paste 130<sup>24</sup>), Avesta Red One 140<sup>24</sup>), Avesta Pickling Bath 302<sup>24</sup>), Pelox AR<sup>22</sup>), Pelox P-AL<sup>22</sup>), Pelox T 100K<sup>22</sup>), Polclean 01<sup>20</sup>), Polcap 05<sup>20</sup>), Polcap Bath 01<sup>20</sup>), Polcap Inox<sup>20</sup>), Polcap Pro<sup>20</sup>), Polcap HMP<sup>20</sup>), Polpass 01<sup>20</sup>), Procalu<sup>20</sup>), Prociv 300, Prosolv 500<sup>20</sup>), Prosolv HP<sup>20</sup>), Turbo Z<sup>20</sup>) oraz KMnO<sub>4</sub><sup>72</sup>) powstawały ścieki o istotnie różnym i zmiennym odczynie, jak również zmiennych wartościach innych parametrów. Ścieki powstawały również w procesie elektropolerowania z zastosowaniem H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> powierzchni spoin po końcowym wodnym ich oczyszczaniu. Ze względu na niewielkie i istotnie zróżnicowane objętości ścieków z poszczególnych etapów obróbki powierzchni, strumieni tych nie separowano na oddzielne, tylko kierowano do jednej objętości ZMU. W ładunku zanieczyszczeń znajdowały się również pewne ilości chłodziwa po mechanicznym cięciu elementów stalowych i z ich frezowania oraz wiercenia CNC. Z uwagi na niepowtarzalne stosowanie pasywacji metodami natryskową i/lub zanurzeniową, występowały z tego etapu nieregularne zrzuty ścieków do ZMU. Do ZMU kierowano również ścieki z wodnego oczyszczania powierzchni wyrobów aluminiowych po ich pasywacji, w ilości 5–15% całkowitej objętości SS. Brak powtarzalności stosowania różnych technik pasywacji w produkcji podstawowej oraz zróżnicowane objętości ścieków z innych etapów obróbki wymuszały zastosowanie co najmniej trzydobowego przetrzymania SS w ZMU. Ciągłe i intensywne ich mieszanie przy ciągłej kontroli odczynu prowadziło do maksymalnego uśrednienia i ograniczenia rozrzutów skrajnych wartości parametrów SS (tabela 1). W analizowanym przypadku, dla przetrzymywanych 3 doby i uśrednionych SS w ZMU, rejestrowano stężenia ładunków zanieczyszczeń w granicach np. EE 3,83–20,95 g/m<sup>3</sup>, ChZT 168,62–1288,2 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, IOM 4,88–120,38 g/m<sup>3</sup>, a stężenia MC np. w zakresie 27,32–91,08 Cr, 74,31–170,4 Mn, do 4,91 Mo i 12,63–52,09 Ni g/m<sup>3</sup>. Metale, takie jak Al rejestrowano w granicach stężeń 29,7–81,62, a Fe 90,9–301,69 g/m<sup>3</sup>.

Podstawowym warunkiem uzyskania wysokich i powtarzalnych poziomów zmniejszenia wielkości wskaźnikowych było utrzymywanie wyrównanego poziomu odczynu wyjściowego (pH<sub>0</sub>) ścieków przetrzymanych w ZMU przed ich pompowaniem do instalacji do fizykochemicznej obróbki w zespole reaktorowym RR sprzężonym z RP. Pehametry kontrolne pH<sub>A</sub> i pH<sub>B</sub> umożliwiały precyzyjny dobór dawek reagentów i uzyskanie powtarzalnego efektu ekologicznego (wynikającego z decyzji wodnoprawnej) na wylocie instalacji oczyszczania oraz uzyskanie stabilnych i powtarzalnych parametrów reologicznych szlamów poprocesowych, co gwarantowało ich niezaburzone odwadnianie ciśnieniowe w KPF. Mając pełną kontrolę nad odczynem ścieków za pomocą wskazań pH<sub>A</sub> i pH<sub>B</sub>, kolejne etapy obróbki fizykochemicznej prowadzono w trybie „do pH” poprzez dozowanie reagentów, w którym dawkami sterowano względem wskazań sondy pH<sub>B</sub> zainstalowanej w ścianie RP. Było to szczególnie ważne w przypadku kontroli dawkowania

MW(Ca(OH)<sub>2</sub>) i trudności w uzyskaniu stabilnego oraz powtarzalnego poziomu progowego pH<sub>1</sub>. Uzyskiwano to odpowiednio długim czasem mieszania, celem osiągnięcia równowagi Ca(OH)<sub>2(c)</sub> ↔ CaOH<sup>+</sup>·aq + OH<sup>-</sup> ↔ Ca<sup>2+</sup>·aq + OH<sup>-</sup> i korygującą dawką reagenta PIX<sup>®</sup> 113 dozowanego do końcowego pH<sub>3</sub>. W warunkach mieszania krzyżowego mieszadłem ramowym wolnoobrotowym i powietrzem grubo pęcherzykowym oraz mieszania cyrkulacyjnego pomiędzy RR i RP, jako pierwszy dozowano roztwór 5-proc. MW(Ca(OH)<sub>2</sub>). Po dodatkowym czasie mieszania do uzyskania stabilnego poziomu pH<sub>1</sub> w RP, pompowano 2,5-proc. zawiesinę bentonitu S11 w stałej jednostkowej dawce (bez zmiany odczynu). Po ustabilizowaniu poziomu pH<sub>1</sub> dozowano TMT 15<sup>®</sup> do pH<sub>2</sub> i korygującą dawkę PIX 113<sup>®</sup> do końcowego odczynu pH<sub>3</sub>. W końcowych etapach prowadzono flokulację 0,3-proc. roztworem 2540 BC, a następnie rozdział fazowy. Sklarowane SW nad fazą osadów sedymentacyjnie zagęszczonych po otwarciu zaworu elektromagnetycznego zrzucano grawitacyjnie do kanalizacji. Natomiast szlamy w warunkach mieszania krzyżowego mieszadłem ramowym i powietrzem, po dodatkowej porcji flokulantu, tłoczono do odwadniania w KPF. Za pomocą MW(Ca(OH)<sub>2</sub>) i TMT 15<sup>®</sup> oraz zawiesiny bentonitu S11 z korygującą odczyn końcowy dawką PIX<sup>®</sup> 113 uzyskiwano poprawę wielkości wskaźnikowych (w %): ZO > 99, M (Al, Fe) > 98 oraz MC (Cr, Mn, Mo, Ni) > 97 (tabela 2). Wysokie poziomy eliminacji MC były efektem nie tylko strącania chemicznego, ale również efektem koprecypitacji w formujących się kłaczkach będących mieszaniną głównie Ca(OH)<sub>2(s)</sub> z udziałem Al(OH)<sub>3(s)</sub>, Fe(OH)<sub>3(s)</sub> i MC(OH)<sub>x(s)</sub> (gdzie x to odpowiednio 2, 3 lub 4). Ponadto wysokie poziomy eliminacji wielkości wskaźnikowych wynikały również z przyjętej techniki odwadniania, podczas której formujące się placki filtracyjne, głównie na bazie mieszaniny dominującego Ca(OH)<sub>2(s)</sub> z udziałem Fe(OH)<sub>3(s)</sub> i MC(OH)<sub>x(s)</sub>, pełniły funkcję swoistego złoża sorpcyjnego. Ciśnieniowy przepływ dodatkowo zwiększał eliminację zwłaszcza resztkowych stężeń M i MC, pozwalając na uzyskanie stężeń na wylocie z instalacji poniżej progowej wartości 1,0 g/m<sup>3</sup> w SW zrzucanych do kanalizacji zakładowej.

Zagadnienie oceny i zagospodarowania szlamów po procesach fizykochemicznego oczyszczania ścieków z przygotowania i pasywacji wyrobów metalowych jest w literaturze problematyką pomijaną. Wyniki przeprowadzonej procedury TCLP dla prób OS (d<sub>OS</sub> = 1,428–1,452 kg/dm<sup>3</sup>) wskazywały na wysokie (sumaryczne c<sub>MC</sub>(TCLP)<sub>s.m.</sub> powyżej 5 mg/kg s.m.) i zróżnicowane poziomy stężeń Cr, Mn, Mo i Ni w Ex(TCLP). Eliminowało to np. możliwość bezpośredniego ich składowania bez ryzyka wymywalności toksycznych form MC do fazy wodnej. Do zestalania OS w mieszaninie z PD poszukiwano takich komponentów, które pozwalałyby na spajanie mas KZ1 do struktur nierozpuszczalnych, trwale wiążących składniki, a M i MC w trudno rozpuszczalne formy chemiczne i nieługowalne do fazy wodnej z finalnych KZ2. W wyborze komponentów

spajających kierowano się również możliwością termicznej obróbki uformowanych z ich udziałem kształtek KZ1 i KZ2 i w praktyce np. finalnych mieszanin bezpostaciowych o takim składzie. Na podstawie wstępnych prób laboratoryjnych wytypowano zaprawy oparte na cementach (Górkal 40 (G40), Górkal 50+ (G50) i Górkal 70 (G70)) lub gipsie budowlanym GV-011 BUD (GB), lub glinie mielonej Ceradbud (GM) z dodatkiem kruszywa w postaci piasku drobnego (PD). Ze względu na skład związany z zawartością  $Al_2O_3$  (> 41%),  $Fe_2O_3$  (do 16%) i CaO (> 35,5%) oraz na powierzchnię właściwą 3100–3800  $cm^2/g$  (wg Blaine'a) wytypowano Górkal 40 (G40)<sup>44</sup>. Cement Górkal 50+ (G50) wytypowano do prób ze względu na wysoką zawartość glinianów wapniowych (w przeliczeniu na  $Al_2O_3$  (50–55%) i CaO (36–38%) oraz  $Fe_2O_3$  do 10%), jak również powierzchnię właściwą 3200–3500  $cm^2/g$  (wg Blaine'a)<sup>45</sup>, a cement Górkal 70 (G70) ze względu na wysoką zawartość  $Al_2O_3$  (69–71%) i CaO (28–30%)<sup>46</sup> oraz powierzchnię właściwą 4200–4500  $cm^2/g$  (wg Blaine'a). Wytypowano również gips budowlany GV-011 BUD (GB) ze względu na szybkość wiązania zapraw na jego bazie<sup>47</sup>. Glinę mieloną Ceradbud (GM) wytypowano ze względu na zawartość w niej  $Al_2O_3$  (15,7–17,7%) i  $Fe_2O_3$  (6,1–7,9%)<sup>48</sup>.

Przygotowane mieszanki OS i PD oraz wytypowane cementy podane w tabeli 3 pozwoliły na uzyskanie wyjściowych KZ1 w formie kształtek, oznaczonych w dalszej części tekstu jako  $OS(x_a)PD(y_b)G40(z_c)$ ,  $OS(x_{a1})PD(y_{b1})G50(z_{c1})$  i  $OS(x_{a2})PD(y_{b2})G70(z_{c2})$ , w których  $x_a$ ,  $x_{a1}$ ,  $x_{a2}$  i  $y_a$ ,  $y_{a1}$ ,  $y_{a2}$  oraz  $z_c$ ,  $z_{c1}$ ,  $z_{c2}$  oznaczają % udziały s.m. Następnie poddano je przez 28 dni zestalaniu na powietrzu w temp. 15,3–30,1°C celem uzyskania finalnych kształtek KZ2. Dla zestalanych w warunkach otoczenia kształtek stwierdzono wzrastającą trwałość i twardość w miarę upływu czasu (w kolejnych dobach) ich przetrzymywania, co sprawdzano za pomocą młotka Schmidta. Oprócz wzrastającej ich s.m. i twardości nie obserwowano pęknięcia ani łuszczenia, jak również solnych wykwitów na powierzchniach. W Ex(TCLP) z próbek KZ2 rejestrowano stężenia M: (Al, Fe) < 0,1 mg/kg s.m. i MC (suma Cr, Mn, Mo i Ni) < 0,5 mg/kg s.m., ale tylko z próbek na bazie cementów, w których komponent odpadowy (OS) w wyjściowej mieszaninie KZ1 nie przekraczał 9% udziału w całkowitej s.m. (tabela 3). W badanych zakresach udziału komponentów OS, PD i G (40 lub 50+ lub 70) podanych w tabeli 3 kształtki KZ2 poddane testom charakteryzowały się wytrzymałością na ściskanie > 5 MPa, natomiast na zginanie > 0,5 MPa. Z próbek opartych na gipsie budowlanym GV-011 BUD ( $OS(x_{a3})PD(y_{b3})GB(z_{c3})$ , w których  $x_{a3}$ ,  $y_{a3}$  i  $z_{c3}$  oznaczają % udziały s.m.) lub glinie mielonej Ceradbud ( $OS(x_{a4})PD(y_{b4})GM(z_{c4})$ , w których  $x_{a4}$ ,  $y_{a4}$  i  $z_{c4}$  oznaczają % udziały s.m.) nie uzyskano trwale zestalonych kształtek, a z licznymi pęknięciami i punktowymi przebarwieniami, które ulegały kruszeniu pod wpływem sił ściskających < 0,5 MPa. W Ex(TCLP) z tych próbek dla kształtek KZ2 rejestrowano MC w oznaczalnych granicach, np. dla kompozycji o składzie OS(8,3)PD(79,5)

GB(12,2) wynoszące dla Cr 1,99–2,42, Mn 2,52–2,99, Mo 0,08–0,15 i Ni 1,01–1,63 mg/kg s.m. Dla porównania dla próbek na bazie OS(8,2)PD(79,4)GM(12,4) rejestrowano odpowiednio dla: Cr 1,52–2,06, Mn 1,51–1,95, Mo < 0,05–0,11 i Ni 0,86–1,44 mg/kg s.m. Dalsze zestawianie na powietrzu kształtek KZ2 tych kompozycji nie prowadziło do wzrostu trwałości mierzonej wartością sił ściskających oraz nie prowadziło do obniżenia poziomów wymywalności MC oznaczanych w Ex(TCLP) (z próbek KZ2 zawierających gips budowlany > 5,5, a próbek z gliną mieloną > 3,8 mg/kg s.m.) względem wartości zestawionych w tabeli 3.

## Podsumowanie i wnioski

Zastosowanie wstępnego oczyszczania mieszanych ścieków z etapów odtłuszczenia, trawienia i pasywacji wyrobów ze stali gatunków AISI 304/1.4301 i/lub AISI 316/1.4401 oraz po pasywacji wyrobów z aluminium za pomocą 5-proc. mleka wapiennego na bazie  $Ca(OH)_2$  i TMT 15<sup>®</sup> oraz 2,5-proc. zawiesiny bentonitu S11, jak również korygującego odczyn dodatku PIX 113<sup>®</sup> powodowało poprawę parametrów wskaźnikowych: ZO > 99%, metali, takich jak Al i Fe > 98% oraz metali ciężkich, takich jak Cr, Ni, Mn i Mo > 97%.

Odwodnione szlamy ze wstępnego oczyszczania takich ścieków charakteryzowały się w szczególności obecnością rejestrowanych stężeń metali ciężkich Cr, Mn, Mo i Ni w Ex(TCLP) na takich poziomach, które wymuszały dodatkową obróbkę zestalającą do chemicznie trwałych form blokujących ich wymywalność do środowiska wodnego.

Szlamy te charakteryzowały się podatnością do trwałego zestalania w kompozycjach z cementami (Górkal 40 lub Górkal 50+, lub Górkal 70) i piaskiem drobnym, jak również sumą stężeń MC (Cr, Mn, Mo i Ni) oznaczanych poniżej 0,5 mg/kg s.m. w Ex(TCLP) z kompozycji zestalanych 28 dni, ale w których komponent odpadowy, odwodnione szlamy po procesie oczyszczania fizykochemicznego w wyjściowej mieszaninie, nie przekraczał 9% udziału w całkowitej s.m.

Odwodnione szlamy cechowały się podatnością na trwałe zestalanie w zaprawach z gipsem budowlanym GV-011 BUD lub gliną mieloną Ceradbud i wysoką wymywalnością Cr, Mn i Ni, oznaczoną w testach TCLP, wynoszącą powyżej 5,5 i 3,8 mg/kg s.m. przy zawartości komponentu odpadowego (OS) w kompozycjach wyjściowych odpowiednio 6,4–10,7 i 6,1–11,3% s.m.

Sposób otrzymywania przedmiotowych mas można wykorzystać do zestalania odwodnionych ciśnieniowo szlamów powstających ze wstępnego oczyszczania mieszanych ścieków z procesów pasywacji wyrobów metalowych ze stali gatunku AISI 304/1.4301 i/lub AISI 316/1.4401 oraz z pasywacji wyrobów aluminiowych, za pomocą układu reagentowego opartego na mleku wapiennym na bazie  $Ca(OH)_2$  i TMT 15<sup>®</sup> oraz zawieszinie bentonitu S11.

*Autorka składa podziękowania przedsiębiorstwu Projprzemeko® sp. z o.o. (<http://www.projprzemeko.pl>) za udział w pracach projektowych przed budową instalacji, na której wdrożono opracowaną metodę wstępnego oczyszczania ścieków i wykonano badania prezentowane w pracy.*

Otrzymano: 30-09-2024

Zrecenzowano: 07-10-2024

Zaakceptowano: 31-10-2024

Opublikowano: 20-11-2024

#### LITERATURA

- [1] <https://advanceddeburring.com/products/pre-treatment-systems/passivation/>, dostęp 25.09.2024 r.
- [2] N.A.A. Qasem, R.H. Mohammed, D.U. Lawal, *npj Clean Water* 2021, **4**, nr 36, 1, DOI: 10.1038/s41545-021-00127-0.
- [3] <https://inox-group.co/pickling-and-passivation/>, dostęp 25.09.2024 r.
- [4] <https://www.yasa.ltd/post/type-316-and-316l-stainless-steels-for-water-and-wastewater-treatment-components-and-equipment>, dostęp 25.09.2024 r.
- [5] C. Shi, Y. Zhang, S. Zhou, J. Jiang, X. Huang, J. Hua, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2023, **30**, 90223, DOI: 10.1007/s11356-023-26602-4.
- [6] PN-EN 2516:2020-06, *Lotnictwo i kosmonautyka. Pasywacja stali odpornej na korozję i dekontaminacja stopów na bazie niklu*.
- [7] L.F. Li, P. Caenen, M. Daerden, D. Vaes, G. Meers, C. Dhondt, J.P. Celis, *Corros. Sci.* 2005, **47**, nr 5, 1307, DOI: 10.1016/j.corsci.2004.06.025.
- [8] L. Fassina, C. Powell, Waste water stainless steel equipment in Italy and abroad. Applications, guidelines and life cycle cost analysis, WWTP's 30.05.01, 2001, <https://iminox.org.mx/aplicainox/wp-content/uploads/2011/11/DA18.pdf>.
- [9] S.R. Schulte, Nitric Acid Passivation and EH&S Impact, 2011. <https://www.pfonline.com/articles/nitric-acid-passivation-and-ehs-impact>.
- [10] C. Marikkannu, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, *Transact. Inst. Met. Finish* 2005, **83**, nr 3, 158, DOI: 10.1179/002029605X48879.
- [11] M. Yadav, G. Singh, R.N. Jadeja, [w:] *Pollutants and water management. Resources, strategies and scarcity* (red. P. Singh, R. Singh, V.K. Singh, R. Bhadouria), John Wiley & Sons Ltd., 2021, DOI: 10.1002/9781119693635.ch15.
- [12] E. Özkök, A.P. Davis, A.H. Aydılek, *J. Environ. Eng.* 2016, **142**, nr 2, DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001024.
- [13] C. Barca, C. Gérente, D. Meyer, F. Chazarenc, Y. Andrès, *Water Res.* 2012, **46**, nr 7, 2376, DOI: 10.1016/j.watres.2012.02.012.
- [14] P. Su, J. Zhang, Y. Li, *J. Environ. Sci. (China)* 2020, **90**, 364, DOI: 10.1016/j.jes.2019.12.016.
- [15] M. Finšgar, *Corros. Sci.* 2013, **68**, 51, DOI: 10.1016/j.corsci.2012.10.032.
- [16] D. Colombo, I. Carro, C. Catellani, S. Ceré, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2024, **130**, 4207, DOI: 10.1007/s00170-024-12972-7.
- [17] S. Mohan, D. Kanagaraj, R. Sindhuja, S. Vijayalakshmi, N.G. Renganathan, *Transact. IMF* 2001, **79**, nr 4, 140, DOI: 10.1080/00202967.2001.11871382.
- [18] W. Han, F. Fang, *J. Mater. Process. Technol.* 2020, **279**, 116558, DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2019.116558.
- [19] <https://www.staleniardzewne.pl>, dostęp 25.09.2024 r.
- [20] <https://trawialnia.eu>, dostęp 25.09.2024 r.
- [21] <https://www.spawalnictwo.pl/pl/menu/spawanie-i-ciecie/chemia-spawalnicza/preparaty-trawiace-2350.html>, dostęp 25.09.2024 r.
- [22] <https://telox.pl/>, dostęp 25.09.2024 r.
- [23] <https://www.rywal.com.pl/produkty/>, dostęp 25.09.2024 r.
- [24] <https://pasywacjapolska.pl/>, dostęp 25.09.2024 r.
- [25] L. Pawłowski, H. Wasąg, B. Mentki, *Nuclear Chem. Waste Manag.* 1982, **3**, nr 3, 173, DOI: 10.1016/0191-815X(82)90036-5.
- [26] L. Pawłowski, H. Wasąg, B. Mentki, *Gosp. Wodna* 1983, **43**, nr 3, 84.
- [27] S. Žak, *Ecol. Chem. Eng. S.* 2012, **19**, nr 3, 433, DOI: 10.2478/v10216-011-0033-8.
- [28] R.W. Peters, L. Shem, Mat. Konf. International conference on emerging separation technologies for metals and fuels, Palm Coast, FL (United States) 13–28 May 1993, <https://www.osti.gov/servlets/purl/6504209>.
- [29] A. Pohl, *Water Air Soil Pollut.* 2020, **231**, 503, DOI: 10.1007/s11270-020-04863-w.
- [30] L. Charentanyarak, *Water Sci Technol.* 1999, **39**, nr 10–11, 135, DOI: 10.1016/S0273-1223(99)00304-2.
- [31] F. Fu, Q. Wang, *J. Environ. Manag.* 2011, **92**, nr 3, 407, DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011.
- [32] C. Seunghee, C. Yoon-Young, H. Kyung-Yub, K. Jeehyeong, *Chemosphere* 2000, **41**, nr 8, 1307, DOI: 10.1016/S0045-6535(99)00506-8.
- [33] J.M. Rodriguez-Maroto, F. Garcia-Herruzo, A. Garcia-Rubio, C. Gómez-Lahoz, C. Vereda-Alonso, *Chemosphere* 2009, **74**, 804, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.10.020.
- [34] J. Wiśniewski, A. Różańska, *Ochr. Środ.* 2002, **24**, nr 4, 11.
- [35] A. Pawełczyk, *Ochr. Środ.* 2008, **30**, nr 4, 45.
- [36] K. Barbusiński, M. Żołnierczyk, *Archit. Civ. Eng. Environ.* 2016, **9**, nr 4, 101.
- [37] K. Barbusiński, M. Żołnierczyk, [https://water.put.poznan.pl/images/fullpapers2016/TECHNOLOGIE\\_OCZYSZCZANIA\\_SCIKOW/31\\_WODA\\_2016\\_WODA\\_5\\_10062016.pdf](https://water.put.poznan.pl/images/fullpapers2016/TECHNOLOGIE_OCZYSZCZANIA_SCIKOW/31_WODA_2016_WODA_5_10062016.pdf).
- [38] T.K.M.P. Kumar, T.R. Mandlimath, P. Sangeetha, S.K. Revathi, S.K.A. Kumar, *Environ. Chem. Lett.* 2018, **16**, 389, DOI: 10.1007/s10311-017-0682-7.
- [39] T. Rauckyte-Žak, dane niepublikowane, 2024.
- [40] US EPA Method 1311:1992, *Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP)*.
- [41] PN-EN 1008:2004, *Woda zarobowa do betonu. Specyfikacja pobierania próbek, badanie i ocena przydatności wody zarobowej do betonu, w tym wody odzyskanej z procesów produkcji betonu*.
- [42] PN-B-06711:1979, *Kruszywo mineralne. Piasek do betonów i zapraw*.
- [43] PN-B-11113:1996, *Kruszywa mineralne. Kruszywa naturalne do nawierzchni drogowych. Piasek*.
- [44] <https://www.gorka.com.pl/gorkal40.html>, dostęp 25.09.2024 r.
- [45] <https://www.cewar.pl/cement-ogniotrwaly-gorkal-50,89.html>, dostęp 25.09.2024 r.
- [46] <https://www.gorka.com.pl/gorkal70.html>, dostęp 25.09.2024 r.
- [47] <https://www.la-decor.pl/oferta#gipsy-specjalistyczne>, dostęp 25.09.2024 r.
- [48] <https://sklep.ceradbud.pl/pl/p/Glina-mielona-worek-25kg/37>, dostęp 25.09.2024 r.
- [49] <http://polish.industrialfiltercloth.com/sale-10642268-high-tensile-strength-press-filter-cloth-synthetic-polypropylene-woven-750-ab.html>, dostęp 25.09.2024 r.
- [50] <http://www.techkaz.eu>, dostęp 25.09.2024 r.
- [51] <http://www.toropol.pl/pl/urzedzenia-james-instruments.html>, dostęp 25.09.2024 r.
- [52] <https://www.laser.tools/survgeo-ht225-mlotek-schmidta-typ-n-sklerometr-p-446.html>, dostęp 25.09.2024 r.
- [53] PN-EN ISO 10523:2012, *Jakość wody. Oznaczanie pH*.
- [54] PN-EN 872:2007+ Ap1:2007, *Jakość wody. Oznaczanie zawieszin. Metoda z zastosowaniem filtracji przez sączki z włókna szklanego*.
- [55] PN-C-04573/01:1986, *Badania zawartości substancji ekstrahujących się rozpuszczalnikami organicznymi. Oznaczanie całkowitej zawartości substancji organicznych ekstrahujących się eterem naftowym metodą wagową*.
- [56] PN-EN ISO 9377-2:2003, *Jakość wody. Oznaczanie indeksu oleju mineralnego. Cz. 2. Metoda z zastosowaniem ekstrakcji rozpuszczalnikiem i chromatografią gazowej*.
- [57] PN-ISO 15705:2005, *Jakość wody. Oznaczanie indeksu chemicznego zapotrzebowania tlenu (SP-ChZT). Metoda zminiaturyzowana z zastosowaniem szczególnych próbek*.
- [58] PN-EN 26777:1999, *Jakość wody. Oznaczanie azotynów. Metoda absorpcyjnej spektrometrii cząsteczkowej*.
- [59] PN-C-04576-08:1982, *Woda i ścieki. Badania zawartości związków azotu. Oznaczanie azotu azotanowego metodą kolorymetryczną z salicylanem sodowym*.
- [60] PN-EN ISO 6878:2006 pkt 7 +Ap1:2010+ AP2:2010, *Jakość wody. Oznaczanie fosforu. Metoda spektrofotometryczna z molibdenianem amonu*.
- [61] PN ISO 9297:1994, *Jakość wody. Oznaczanie chlorków. Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (metoda Mohra)*.
- [62] PN-C-04588-03:1978, *Woda i ścieki. Badania zawartości związków fluoru. Oznaczanie fluorków metodą potencjometryczną z użyciem elektrody jonoselektywnej*.
- [63] PN-EN ISO 12020:2002, *Jakość wody. Oznaczanie glinu. Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej*.
- [64] PN-ISO 6332:2001, *Jakość wody. Oznaczanie żelaza. Metoda spektrometryczna z 1,10-fenantroliną*.
- [65] PN-EN ISO 11885:2009, *Jakość wody. Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*.
- [66] PN-EN ISO 17294-2:2024-04, *Jakość wody. Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Cz. 2. Oznaczanie wybranych pierwiastków, w tym izotopów uranu*.
- [67] PN-EN 17183:2019-02, *Charakterystyka osadów ściekowych. Ocena gęstości osadów ściekowych*.
- [68] PN-EN 15934:2013-02, *Osady ściekowe, uzdatnione bioodpady, gleba oraz odpady. Oznaczanie suchej masy poprzez oznaczenie zawartości suchej pozostałości lub zawartości wody*.
- [69] <http://www.toropol.pl/pl/aparat-vicata.html>, dostęp 25.09.2024 r.
- [70] <https://www.besmaklab.com/Dashboard/ProductList?kategoriaId=8>, dostęp 25.09.2024 r.
- [71] <http://www.toropol.pl/pl/maszyny-1-50kn.html>, dostęp 25.09.2024 r.
- [72] <https://chempur.pl/katalog/karty-charakterystyk>, dostęp 25.09.2024 r.