

Wojciech MNISZEK,
Grażyna SOŁTYSIAK

Instytut Ochrony Środowiska
Oddział w Katowicach

Henryk DUDA

"Biprowod" Zabrze

ODPADY LAKIEROWE ŹRÓDŁEM CENNYCH SUROWCÓW WTÓRNYCH

Streszczenie. W referacie przedstawiono metodę utylizacji odpadów lakierowych pochodzących z obiegów wodnych natrykowych kabin lakierniczych. Prowadzi ona do odzysku rozpuszczalników organicznych i substancji mineralnych, które mogą być zagospodarowane jako surowce wtórne w niektórych dziedzinach produkcji. Sposób utylizacji polega na dwustopniowej termicznej obróbce odpadów. Mieszanina rozpuszczalników może być użyta ponownie, zależnie od składu, do rozcieńczenia wyrobów lakierowych lub w procesach mycia i odtłuszczenia w rozpuszczalnikach. Mieszanina pigmentów i wypełniaczy nieorganicznych może być stosowana do produkcji szkliv emalierskich, ceramicznych i szklarskich oraz past pigmentowych.

Wstęp

Celowość prowadzenia utylizacji odpadów powinna być analizowana w dwóch aspektach: ekonomicznym i środowiskowym. Utylizacja jest ekonomicznie uzasadniona, gdy koszty składowania odpadów są wyższe niż koszty utylizacji pomniejszone o efekt z tytułu wtórnego wykorzystania produktów utylizacji. W kosztach składowania odpadów najtrudniej jest uwzględnić koszty degradacji środowiska naturalnego, nie dopracowano się jeszcze oczywistych metod ekonomicznych umożliwiających wyliczenie tego składnika kosztów. Analizując celowość procesu utylizacji odpadów szkodliwych z punktu widzenia ochrony środowiska można twierdzić, że każdy taki proces jest uzasadniony.

Przedmiotem zainteresowania badań były odpady lakierowe należące, ze względu na swoją specyfikę, do jednych z najbardziej szkodliwych dla środowiska naturalnego. W Dzienniku Ustaw nr 21 z dnia 82.07.06 zostały zaklasyfikowane do pierwszej grupy szkodliwości. Odpady te powstają podczas nakładania powłok lakierowych metodami natrykowymi w kabinach lakierniczych: głównie w przemyśle metalowym, np. w fabrykach

samochodów, fabrykach zmechanizowanego sprzętu domowego, maszyn budowlanych itd. Pomimo wprowadzania ulepszonych technik nakładania powłok lakiernych, straty farby związane z wydajnością danej metody aplikacyjnej są znaczne. Straty te zależnie od metody malowania wynoszą 20 do 50% wagowych (1-3). Rozpylone pistoletami lakierniczymi cząstki farby, które nie osiadły w postaci powłoki na malowanym przedmiocie, są usuwane z roboczej przestrzeni kabiny lakierniczej. Wymuszony obieg powietrza wprowadza te cząstki do układu wodnego do tzw. basenu dekantacji, gdzie powstają odpady lakierowe. W basenach tych stosuje się różnego rodzaju środki chemiczne ułatwiające zbrylanie się cząstek w większe konglomeraty. Odpady lakierowe są okresowo usuwane z basenów i wywożone na składowiska zakładowe lub komunalne przeważnie nie przystosowane do gromadzenia odpadów szkodliwych.

Odpady lakierowe są znacznie uwodnione i ulegają nieodwracalnej polimeryzacji, nie mogą być surowcem wtórnym, z którego można wyprodukować pełnowartościowy wyrób lakierowy do ponownego stosowania. W zmechanizowanych, nowoczesnych lakierniach taki system zbierania rozpylonych cząstek farby i tworzenia odpadów jest powszechny. W związku z uzasadnionymi przesłankami o braku możliwości bezpośredniego zwracania odpadów do ponownego malowania podjęto próbę utylizacji odpadów w celu wykorzystania niektórych składników odpadów. Jako kryterium przydatności do utylizacji przyjęto znaczną zawartość w odpadach pigmentów i wypełniaczy nieorganicznych, którymi są często kosztowne i importowane związki metali. Do produkcji pigmentów i wypełniaczy stosuje się między innymi tlenek tytanu, który w wyrobach lakierowych spełnia podwójną rolę, jest białym pigmentem i jednocześnie podnosi antykorozyjne własności powłoki.

Przez kilka lat prowadzono badania nad składem morfologicznym odpadów lakierowych powstających w różnych zakładach przemysłowych i po usystematyzowaniu wyników przystąpiono do prób utylizacji w skali laboratoryjnej. Przeprowadzony rachunek ekonomiczny potwierdził zasadność podejmowania kolejnych etapów pracy.

Celem niniejszego referatu jest przedstawienie opracowanej w IOŚ w Katowicach metody utylizacji odpadów lakierowych [4].

S k ł a d o d p a d ó w

Przystępując do badań składu morfologicznego kierowano się analogią składu odpadów do składu stosowanych wyrobów lakierowych oraz dodatkowego uwodnienia wynikającego z powstania tych odpadów w basenie wypełnionym wodą. Analizowano następujące składniki morfologiczne:

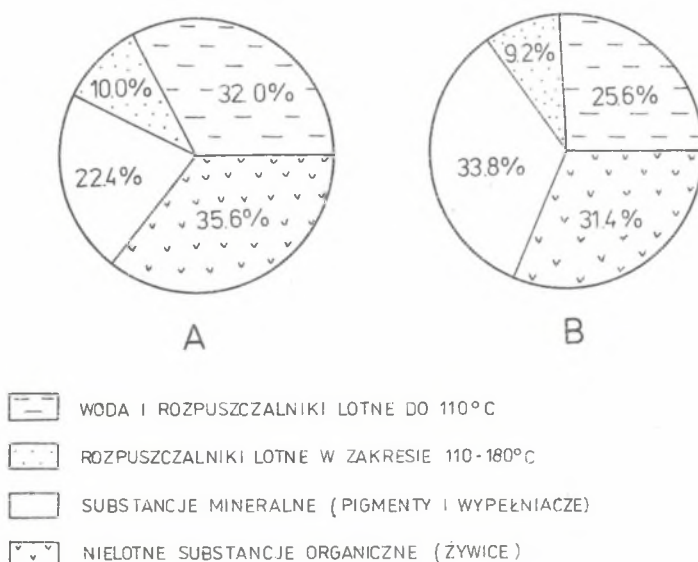
- woda i rozpuszczalniki organiczne lotne do 383 K,
- rozpuszczalniki organiczne lotne w zakresie 383 K do 453 K,
- substancje mineralne (pigmenty i wypełniacze),
- stałe składniki organiczne (żywice).

Wyodrębniono więc umownie cztery główne frakcje, podział ten wynikał z zamysłu odzyskiwania z odpadów rozpuszczalników i substancji mineralnych.

Analizę prowadzono metodą wagową, wygrzewając próbkę odpadu i ważąc po ustaleniu stałej masy. Zawartość substancji mineralnych oznaczano po spaleniu próbki w piecu muflowym w temperaturze 1073 K. Masę stałych składników organicznych obliczono z różnicy początkowej masy próbki i sumy pierwszych trzech składników morfologicznych.

Żywice, jako składnik wyrobów lakierowych, tworzą spoiwa dla wytworzonej powłoki. Stosuje się różnego rodzaju żywice, np. w wyrobach używanych w FSM Tychy przeważnie żywice ftalowe, melaminowe, poliestrowe, epoksydowe i kilka innych.

Badania składu morfologicznego odpadów prowadzono w kilku zakładach przemysłowych posiadających duże zmechanizowane linie lakiernicze. W FSM Tychy i POLAR Wrocław badania prowadzono w cyklu całorocznym i uzyskano średnie wyniki dla tego okresu. Na rys. 1 przedstawiono średni skład odpadów lakierowych z tych zakładów [5-6].



Rys. 1. Średni skład morfologiczny odpadów lakierowych:
 a) FSM - Tychy (1985), b) ZZSD "POLAR" - Wrocław (1986)
 Fig. 1. Average morphological composition of paint sludge
 a) FSM - Tychy (1985), b) ZZSD "POLAR" - Wrocław (1986)

Średnia zawartość pigmentów i wypełniaczy w całej masie odpadowej z FSM wynosi 22,4% wagowych, a z zakładów POLAR 33,8%. Składniki mineralne stanowią więc znaczny udział w odpadach i w dalszych pracach analitycznych badano skład tej frakcji. Spalone i zhomogenizowane próbki odpadów rozpuszczano w różnych mieszaninach kwasów, aż do uzyskania całkowitego rozpuszczenia, prace nad doбором właściwej mieszaniny kwasów i warunków rozpuszczania trwały długo i stanowiły pewną trudność ze względu na obecność w pozostałości po spaleniu związków wielu metali, o zróżnicowanych strukturach krystalicznych. Ostatecznie po przeprowadzeniu wielu prób najlepsze wyniki osiągnięto stosując kombinacje kwasów fluorowodorowego, azotowego i solnego. Rozpuszczanie prowadzono w zlewkach teflonowych, zawartość zlewek łagodnie ogrzewano promiennikami podczerwieni do temperatury 60-70°C. Nie opisano tu wszystkich czynności związanych z rozpuszczaniem ze względu na obszerność zagadnienia.

Zmineralizowane próbki analizowano na zawartość poszczególnych metali metodą ASA. Dodatkowo wykonano badania rentgenograficzne, które umożliwiły zbadanie postaci krystalicznej niektórych głównych składników pozostałości po spaleniu. Średnie składy chemiczne pozostałości po spaleniu odpadów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Średnie zawartości pigmentów i wypełniaczy nieorganicznych w pozostałości po spaleniu odpadów lakierowych (% wagowy)

Składnik	FSM Tychy	POLAR Wrocław
TiO ₂	55,00	91,00
BaSO ₄	23,00	0,50
PbO	5,00	0,03
Al ₂ O ₃	4,00	5,40
SiO ₂	3,00	n.w.
Fe ₂ O ₃	3,00	0,50
MgO	2,00	0,40
CaO	2,00	2,00
ZnO	1,00	n.w.*
K ₂ O + Na ₂ O + + CuO + NiO + + MnO ₂ + Cr ₂ O ₃	1,00	n.w.

* n.w. - nie wykryto

Głównym składnikiem mineralnej części odpadów jest tlenek tytanu występujący w mieszaninie innych tlenków. Jak wykazały badania rentgenograficzne, ma on głównie postać rutyłu. TiO_2 jako składnik pigmentów jest do kraju importowany i jego zawartość w odpadach stanowi ważny argument do podjęcia utylizacji. Podobnie jest z deficytowymi w kraju rozpuszczalnikami organicznymi, w skład których wchodzi butanol, ksylen, octan etylu i pochodne destylacji ropy naftowej pod nazwą handlową farbasol.

Nadważkę próbki odpadu wygrzewano w temperaturze 453 K w stalowym naczyniu podłączonym do chłodnicy wodnej, zbierając destylat. Destylat rozdzielał się na dwie warstwy: wodną i organiczną, stanowiącą górną warstwę destylu zbieranego w naczyniu. Obydwie warstwy poddano analizie chromatograficznej na zawartość charakterystycznych składników stosowanych do produkcji rozpuszczalników. Średnie składy organicznej warstwy destylu przedstawiono w tab. 2. W warstwie wodnej zidentyfikowano butanol i octan etylu w niewielkiej ilości wynikającej z częściowej ich rozpuszczalności w wodzie. Rozpuszczalniki możliwe do oddestylowania z odpadów stanowią około 8 do 10% wagowych całej masy odpadów, co jest znaczną pozycją biorąc pod uwagę wysokie ceny rozpuszczalników i względy ochrony środowiska.

Po zakończeniu badań nad składem odpadów przystąpiono do projektowania procesu technologicznego utylizacji odpadów lakierowych.

Tabela 2

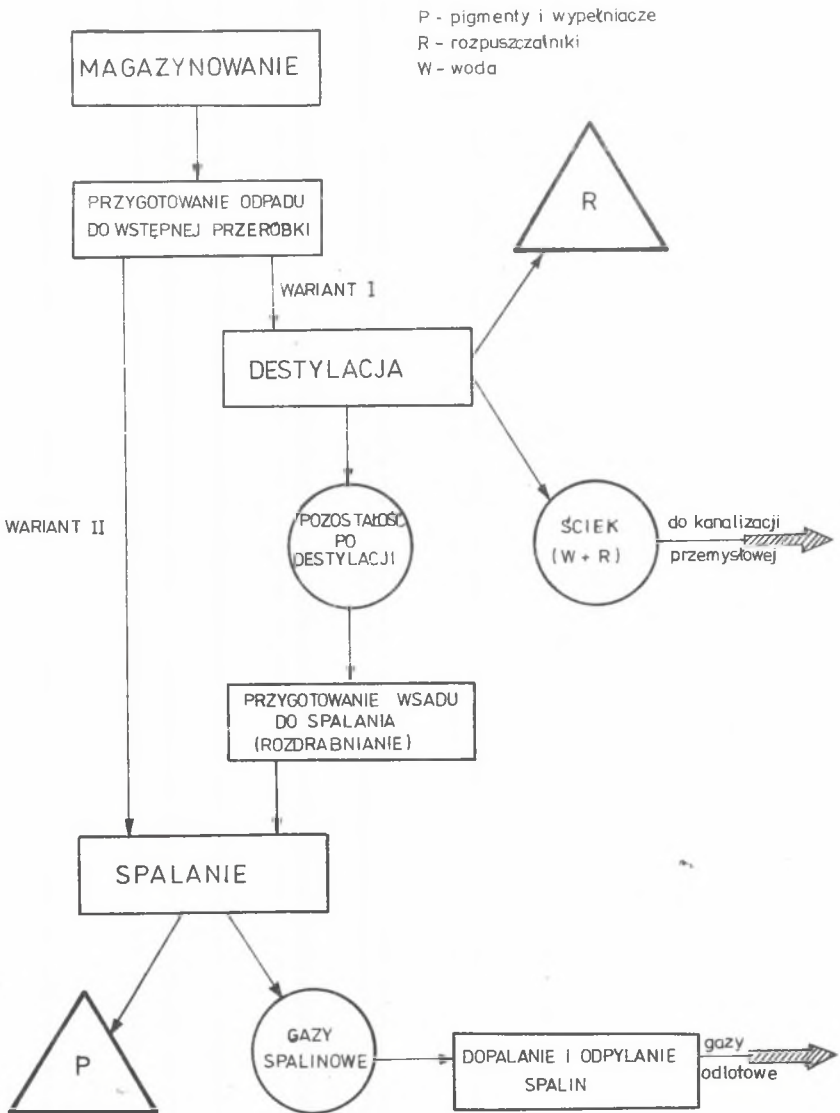
Średni skład frakcji organicznej z destylacji odpadów lakierowych
(% wagowy)

Składnik	FSM Tychy	POLAR Wrocław
Octan etylu	4.0	n.w
Butanol	17.0	15.0
Ksylen	n.w*	21.0
Farbasol	80.0	63.0

* n.w - nie wykryto

K o n c e p c j a t e c h n o l o g i c z n a

Założono całkowitą likwidację odpadów z odzyskiem rozpuszczalników i tlenków metali. Termin likwidacja oznacza tu wyeliminowanie gromadzenia odpadów na ekładowisku ze znaczną szkodliwością dla środowiska naturalnego i gospodarcze wykorzystanie produktów utylizacji. Ciepło spalania odpadów wyznaczone w bombie kalorymetrycznej wynosi średnio 18 do 20 MJ/kg, są to wartości wysokie, pozwalające na autotermiczne prowadzenie procesu spalania. Koncepcję technologii utylizacji odpadów lakierowych opracowano w dwóch wariantach realizacyjnych - rys. 2.



Rys. 2. Graficzny obraz koncepcji technologicznej utylizacji odpadów lakierniczych

Fig. 2. Diagram of technological conception of paint sludge utilization

Odpady uwodnione, z dużą zawartością rozpuszczalników organicznych, poddaje się dwustopniowej termicznej obróbce - wariant I. W pierwszym stopniu odpady wygrzewa się w temperaturze 393 do 473 K. Otrzymuje się destylat złożony z warstwy rozpuszczalników organicznych oraz wody częściowo zanieczyszczonej związkami organicznymi, którą można ponownie skierować do basenów z wodą pod kabinami lakiernicznymi, skąd ścieki kierowane są do zakładowej oczyszczalni. Pozostałość po destylacji, po odpowiednim rozdrobieniu, jest spalona w piecu o specjalnej konstrukcji. W temperaturze 873 - 1273 K następuje całkowite spalenie stałych związków organicznych, głównie żywic. Pozostałość po spaleniu stanowi mieszaninę pigmentów i wypełniaczy nieorganicznych.

Odpylone i dopalone gazy spalinowe częściowo są wykorzystywane w pierwszym stopniu utylizacji do ogrzewania retorty destylacyjnej, a reszta po schłodzeniu jako gazy odlotowe odprowadzana jest do atmosfery. Pewien problem mogą stanowić spalinowy przypadku niecałkowitego spalania odpadów, z czym należy się liczyć przy projektowaniu instalacji przemysłowej. W skali laboratoryjnej trudno jest tak zamodelować proces, żeby otrzymać skład spalin podobny do składu z przysiężej instalacji. W pierwszym wariantcie technologicznym odzyskuje się dwa surowce wtórne: mieszaninę rozpuszczalników organicznych w ilości około 10% wagowych oraz składniki mineralne w ilości 25 do 35% wagowych materiału wsadowego. Przeprowadzono liczne próby utylizacji w skali laboratoryjnej, zbierając doświadczenia i wytyczne do zaprojektowania instalacji przemysłowej. Uzyskiwano powtarzalne wyniki co do ilości i składu odzyskanych surowców wtórnych. Bilans materiałowy, bez uwzględnienia strat w poszczególnych operacjach, przedstawiono na rys. 3.

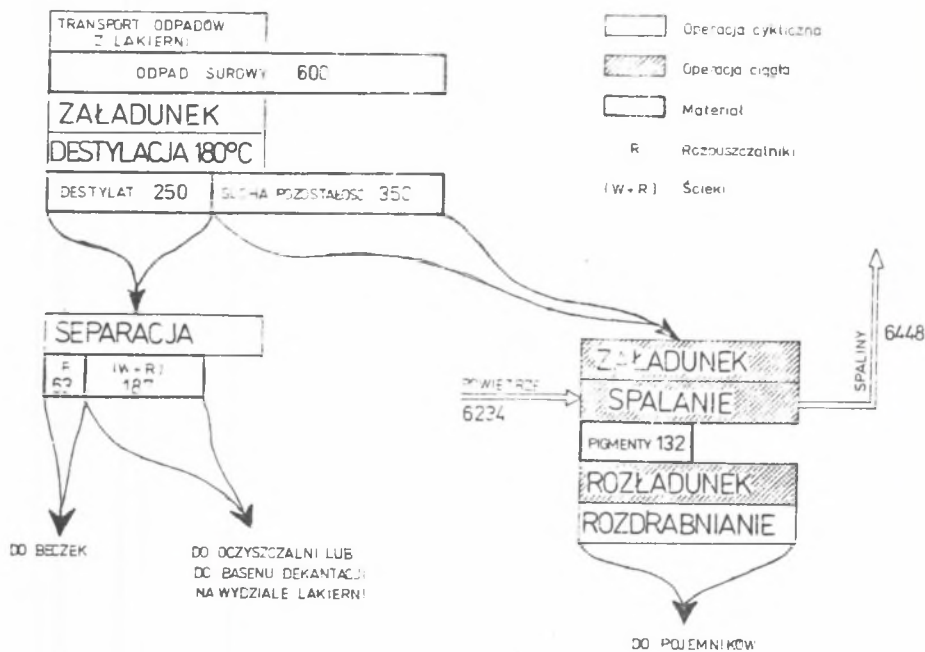
Wariant II zakłada bezpośrednie spalanie odpadu surowego w piecu. Produktem końcowym jest tylko mieszanina pigmentów i wypełniaczy nieorganicznych. Rozwiązanie to zaleca się dla odpadów suchych.

Wykonano wstępne obliczenia efektywności ekonomicznej procesu. Zestawiono koszty związane z eksploatacją obecnego składowiska i koszty inwestycyjne nowego składowiska projektowanego w FSM na następne lata, ponadto uwzględniono opłaty za tzw. korzystanie ze środowiska. Koszty te porównano z kosztami inwestycyjnymi urządzeń do utylizacji i zyskiem z tytułu wtórnego wykorzystania produktów utylizacji. Wyliczenia te są jeszcze orientacyjne, dlatego też nie przytoczono tu szczegółów, niemniej jednak rachunek wskazał na opłacalność przedsięwzięcia.

Proponowana technologia prowadzi do odzysku dwóch surowców wtórnych: mieszaniny rozpuszczalników organicznych oraz mieszaniny pigmentów i wypełniaczy nieorganicznych z największym udziałem tlenku tytanu - 50% wag. w odpadach z FSM i 30% z POLAR. Wydaje się celowe i konieczne wykorzystanie odpadów lakierowych w każdej skali jako surowca tytanonośnego, zaspokajającego tym częściowo zapotrzebowanie na tan cenny tlenek w kraju. Poszukiwania sposobu wykorzystania otrzymanego materiału poszły w kierunku

zastosowania całej mieszaniny, bez oddzielania z niej TiO_2 i to w takiej gałęzi produkcji, w której reżim technologiczny, obok wymaganego TiO_2 , nie wyklucza obecności pozostałych tlenków metali obecnych w mieszaninie. Kierując się powyższą zasadą, pierwszą próbę zagospodarowania odpadów lakiernych po ich termicznej obróbce dokonano w Rybnickich Zakładach Wyrobów Metalowych "Huta Silesia" w Rybniku do syntezy szkliv emalierskich. Wprowadzony w formie topnika TiO_2 został zastąpiony w 50% mieszaniną odpadową w szklivie rekrytalizacyjnym, a w 100% w szklivie kwasoodpornym. Własności powłok emalierskich uzyskanych na bazie takich szkliv ulegają tylko nieznacznemu pogorszeniu i mogą być korygowane odpowiednimi metodami technologicznymi. Zakłady w Rybniku deklarują chęć odbioru tego surowca wtórnego. Należy zaznaczyć, że pigmenty z TiO_2 są sprowadzane do fabryki z Austrii.

Pozytywne wyniki wykorzystania mieszaniny poutylizacyjnej uzyskano także w Zakładach Płytek i Wyrobów Sanitarnych "Józefów" w Czeladzi. Dodany do odpowiednich kompozycji surowiec odpadowy w ilości 2 do 6% z powodzeniem może być użyty zarówno do barwienia szkliv ceramicznych nakładanych na płytki ścienne, jak i do syntezy szkliv porcelanowych na wyroby sanitarne.



Rys. 3. Bilans masowy utylizacji odpadów lakiernych (kg/1 szarża)

Fig. 3. Material balance of paint sludge utilization (kg/1 batch)

Podjęto również próby zagospodarowania tego surowca do produkcji materiałów ogniotrwałych. Dodatek 2% popiołu lakierowego do zaprawy szamotowej Zsz-4S eliminuje z niej całkowicie dodatek technicznego TiO_2 , natomiast 10% udziału popiołu w wyrobach kwasoodpornych z gatunku KW-2 może zastąpić 10% skalenia. Właściwości fizykochemiczne wyrobów ogniotrwałych z domieszką substancji odpadowej są odpowiednio dobre.

Mieszanina rozpuszczalników odzyskana w węźle destylacyjnym instalacji do utylizacji i to w niebagatelnej ilości do 10% wagowych materiału wsadowego, po odpowiednim przetestowaniu, może okazać się częściowo użyteczna jako rozcieńczalnik do farb lub mniej korzystnie, np. w procesach mycia i odłuszczenia w rozpuszczalnikach. Może być także przedmiotem zainteresowania producentów rozpuszczalników.

W n i o s k i

1. Na podstawie charakterystyki fizykochemicznej odpadów lakierowych stwierdzono ich przydatność do wtórnej przeróbki. Jako podstawowe kryterium oceny przyjęto zawartość mieszaniny pigmentów i wypełniaczy nieorganicznych, w której głównym składnikiem jest dwutlenek tytanu.

2. Do utylizacji odpadów lakierowych wybrano metodę termiczną w dwóch wariantach realizacyjnych. Odpady o wysokim stopniu uwodnienia i zawartości rozpuszczalników organicznych są poddawane destylacji w temperaturze 393 do 473 K. Pozostałość po wygrzewaniu jest spalana w piecu o specjalnej konstrukcji w temperaturze 873 do 1273 K - wariant I. Odzyskuje się dwa surowce wtórne: rozpuszczalniki w ilości średnio 10% wagowych oraz pigmenty nieorganiczne w ilości 25 do 35% wagowych materiału wsadowego. Wariant II zakłada bezpośrednie spalanie odpadu surowego w piecu, produktem końcowym jest tylko mieszanina pigmentów.

3. Wysokie ciepło spalania odpadów rzędu 18-20 MJ/kg pozwala na autotermiczne prowadzenie procesu. Ciepło spalin jest wykorzystywane w instalacji do ogrzewania retorty destylacyjnej w I wariantcie.

4. Odzyskane substancje mineralne mogą być zastosowane do produkcji szkliw emalierskich i ceramicznych oraz materiałów ogniotrwałych. Rozpuszczalniki odpadowe można użyć do procesów mycia lub rozcieńczania wyrobów lakierowych.

5. Ze względu na efektywność ekonomiczną i ochronę środowiska, wdrożeniem utylizacji odpadów lakierowych powinny być zainteresowane zakłady, w których te odpady powstają.

LITERATURA

- [1] Mniszek W., Sołtysiak G.: Metoda utylizacji odpadów lakierowych - sprawozdanie przejściowe wg punktu kontrolnego nr O, CPBR 11.4 cel 120, Instytut Ochrony Środowiska, Katowice 1986.
- [2] "Oberfläche + JOI", 1982, 22, 7, 28.
- [3] "Industrie Lackierbetrieb", 1982, 50, 4, 137.
- [4] Mniszek W., Sołtysiak G., Duda H.: Staćium przedprojektowe utylizacji odpadów lakierowych, maszynopis opracowania 20/ZMA 86, Instytut Ochrony Środowiska, Katowice 1987.
- [5] Mniszek W., Sołtysiak G.: Ocena odpadów lakierowych z fos dekantacyjnych w aspekcie ich przydatności do wtórnej przeróbki, maszynopis opracowania PU/52/ZMA/84, Instytut Ochrony Środowiska, Katowice 1985.
- [6] Sołtysiak G., Mniszek W.: Ocena przydatności odpadów lakierowych z basenów dekantacji do wtórnej przeróbki, maszynopis opracowania 13/ZMA/86 Instytut Ochrony Środowiska, Katowice 1986.

Recenzent: Doc. dr inż. Wojciech Stronczak

Wpłynęło do Redakcji 04.02.1988 r.

ЛАКОВЫЕ ОТХОДЫ КАК ИСТОЧНИК ЦЕННОГО ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Р е з ю м е

В статье представлен метод утилизации лаковых отходов, находящихся в водной циркуляции лакировочных кабин. Метод позволяет регенерировать органические растворители и минеральные субстанции, которые могут быть использованы в качестве сырья в некоторых производственных процессах. Способ утилизации основан на двухступенчатой термической обработке отходов. Смесь растворителей может быть использована повторно, в зависимости от состава, в качестве разбавителя для лаков или при процессах мытья и обезжиривания в растворителях. Смесь пигментов и неорганических наполнителей может применяться при производстве эмалировочной глазури, керамической и стеклянной эмали, а также пигментных паст.

PAIN T S L U D G E A S A S O U R C E
O F V A L U A B L E R E G E N E R A T E D R A W M A T E R I A L S

S u m m a r y

The method of utilization of paint sludge from water circulation of spray painting cabins has been described in the paper. This method allows to recover organic solvents and mineral substances which could be used as secondary raw materials in some production fields. The utilization method consists in two-stage thermal treatment of wastes. The solvent mixture can be reused, according to its composition, for the dilution of painting produces or in solvent washing and degreasing processes. The mixture of inorganic pigments and fillers can be used for the production of enamel and ceramic glazes and pigment pastes.