

Andrzej JAROSIŃSKI, Lucyna MADEJSKA, Wojciech NATANEK
Politechnika Krakowska, Kraków

TECHNOLOGICZNE ASPEKTY UTYLIZACJI ODPADÓW POCHODZĄCYCH Z PROCESÓW GALWANICZNYCH

Streszczenie. W pracy przedstawiono, na przykładzie galwanicznych ścieków chromowych, modelowe rozwiązanie zmiany technologii oczyszczania ścieków chromowych w aspekcie zmniejszenia zagrożenia dla środowiska. Przedstawiono schemat ideowy wytwarzania chromianu sodu z jednoczesnym wykorzystaniem odpadów chromowych.

TECHNOLOGICAL ASPECTS OF UTILIZATION OF WASTE DERIVING FROM GALVANIC PROCESSES

Summary. The model solution of changes in technology of chromium waste treatment in aspects of decreasing of environment hazard is presented in this work. The flow diagram of sodium chromate production with parallel utilization of chromium waste is presented as well.

Wszystkie procesy galwanotechniczne charakteryzują się wytwarzaniem dużej ilości ścieków, zużytych kąpieli oraz odpadów w formie solanek i szlamów, głównie z zawartością chromu. Zwiększone wymagania jakościowo-ilościowe, dotyczące produktów wytwarzanych w galwanizerniach, oraz zaostrzone normy w zakresie ochrony środowiska spowodowały pilną potrzebę modernizacji istniejących galwanizerni.

Przykładowo tylko w WSK Rzeszów ilości ścieków i zużytych kąpieli powstających w galwanizerni kształtują się na poziomie ok. 14 000 m³/rok, w tym ścieków alkalicznych ok. 411 m³/rok, kwaśnych ok. 4600 m³/rok i chromowych ok. 4100 m³/rok. Ideą procesu oczyszczania jest neutralizacja, a następnie kompleksowa obróbka, umożliwiająca odzyskiwanie oczyszczonej wody technologicznej oraz zagospodarowanie powstających odpadów.

Jednakże w większości krajowych galwanizerni gospodarka ściekami oraz odpadami nie jest właściwa. Za zasadniczą drogę zmian charakteru technologii uważana jest recyrkulacja kąpieli.

Nowo opracowana metoda powinna uwzględniać następujące elementy:

- zmniejszenie bezpośredniego stopnia zagrożenia dla środowiska naturalnego,
- zmniejszenie energochłonności,
- zmniejszenie materiałochłonności,
- obniżenie kosztów produkcji,
- zmniejszenie wielkości nakładów inwestycyjnych poniesionych na modernizację procesu.

Powyższe cele można zrealizować poprzez:

- wyeliminowanie ścieków, usprawniając gospodarkę wodno-ściekową stwarzając obiegi zamknięte,
- prowadzenie procesu technologicznego w taki sposób, by zminimalizować ilość odpadu stałego.

Minimalizację taką można osiągnąć poprzez maksymalne wykorzystanie odpadu stałego jako surowca wtórnego, a zatem współczynnik recyrkulacji dla odpadów galwanicznych byłby praktycznie bliski jedności. W pracy omówiono na przykładzie galwanizerni WSK Rzeszów możliwe zmiany charakteru omawianych procesów o znaczącym stopniu zagrożenia dla środowiska na niskoodpadowe. Przedstawiono modelowe opracowania wykorzystania odpadów stałych i ciekłych powstających w procesach galwanicznych. Osiągnięcie powyższego celu wymagało:

- 1) przeprowadzenia krytycznej analizy stosowanej technologii pod kątem rzeczywistych możliwości dokonania zmian, umożliwiających pełną utylizację produktów,
- 2) analizy stanu wiedzy w zakresie wybranych technologii unieszkodliwiania, bądź zagospodarowania ścieków oraz odpadów stałych,
- 3) wyboru koncepcji ekonomicznej i technologicznej dotyczącej zagospodarowania odpadowych produktów z procesów galwanicznych, uwzględniającej zasadę likwidacji zanieczyszczeń u źródła ich powstawania,
- 4) ograniczenia negatywnego wpływu na środowisko przyrodnicze procesów związanych z zagospodarowaniem odpadów,

- 5) przeprowadzenie weryfikacji technologii przez porównanie rezultatów z rzeczywistością uzyskiwanymi w zakładach (w zakresie składu mokrych i suchych osadów oraz wód płucznych),
- 6) analiza bilansów wodno-ściekowych w aspekcie ich optymalnego wykorzystania w omawianych zakładach. Ponadto sporządzenie bilansów materiałowych dla ścieków kwaśnych, alkalicznych i chromowych umożliwi określenie optymalnych warunków neutralizacji i usunięcia metali ciężkich,
- 7) badania modyfikujące technologię bez zmian aparaturowych, a jedynie z propozycją zmian obiegów wodnych,
- 8) przeprowadzenie dodatkowych prób, mających na celu wykorzystanie soli uzyskanej w procesie przeróbki roztworów solanek,
- 9) określenie przydatności proponowanych rozwiązań modelowych.

Analiza metod oczyszczania ścieków w procesach galwanicznych

Znaczna część stosowanych w krajowych warunkach neutralizatorów ścieków galwanicznych była zaprojektowana wadliwie, uniemożliwiając stosowanie technologii unieszkodliwiania ścieków z dużą skutecznością. Ponadto większość tych urządzeń to neutralizatory o działaniu okresowym. Do zasadniczych wad stosowanych rozwiązań neutralizacji ścieków galwanicznych należy zaliczyć:

- brak wspólnej neutralizacji końcowej połączonych strumieni ścieków lub niewłaściwy dobór tych strumieni,
- niemożliwość zagęszczania osadu,
- stosowanie niewłaściwych warunków strącania osadu itp.

Rodzaj i stężenie zanieczyszczeń w ściekach galwanicznych zmienia się w szerokim zakresie, zależnie od charakteru produkcji i stosowanych operacji technologicznych.

Proponowane rozwiązania sprowadzają się do eliminacji ścieków oraz minimalizacji odpadów stałych, przez co stają się bardziej przyjazne dla środowiska. Powinny być one rozpatrywane w aspekcie pogłębiającej się dysproporcji pomiędzy rosnącym zapotrzebowaniem na surowce a ograniczonymi możliwościami ich pozyskiwania.

Spośród chemicznych substancji oddziałujących szczególnie negatywnie na biosferę należy wymienić odpady, które zawierają metale ciężkie. Wynika to z faktu, że substancje te są wysoko toksyczne oraz nie ulegają degradacji w środowisku przyrodniczym. Przykładem są odpady chromowe, które mogą być zagospodarowane w procesach wytwarzania związków chromu oraz chromu metalicznego, pod warunkiem wprowadzenia odpowiednich rozwiązań systemowych w kraju [1].

Podstawowymi wymaganiami stawianymi odpadom chromowym jako materiałom wyjściowym w powyższych procesach technologicznych są:

- wysoka zawartość chromu w odpadzie,
- niski stopień zawilgocenia,
- możliwie stały skład chemiczny warunkowany ustabilizowaniem procesów technologicznych oczyszczania ścieków,
- stosowanie rozwiązania systemowego usuwania chromu ze ścieków w warunkach krajowych.

W przypadku ścieków pogalwanicznych zawierających jony Cr(VI) niezbędne jest przeprowadzenie operacji, której celem jest redukcja jonów Cr(VI) do Cr(III). W praktyce proces redukcji jonów Cr(VI) do Cr(III) realizuje się najczęściej na drodze chemicznej, stosując następujące substancje: pirosiarczyn sodu, siarczyn sodu, siarczan żelaza (II), dwutlenek siarki. O doborze czynnika redukującego decyduje przede wszystkim jego reaktywność, cena oraz ilość i postać tworzącego się w procesie neutralizacji osadu, jak i warunki BHP. Przykładowo proces redukcji jonów Cr (VI) do Cr (III) opisuje następująco sumaryczna reakcja:



Z diagramu równowag elektrochemicznych E - pH dla układu Cr - H₂O wynika, że z termodynamicznego punktu widzenia proces redukcji jonów Cr (VI) do Cr (III) najkorzystniej jest przeprowadzać w roztworach kwaśnych [2].

Zaletą stosowanych w roli reduktora soli sodowych jest ich duża reaktywność, mała ilość powstającego osadu w trakcie neutralizacji ścieków, natomiast wadą jest wprowadzanie kwasu siarkowego, który przyczynia się do wzrostu zagrożenia korozyjnego, jak też do wzrostu masy ścieków. Stosowanie do redukcji jonów Cr (VI) siarczanu żelaza Fe (II) nie jest zalecane pomimo jego niskiej ceny, głównie ze względu na powstawanie w trakcie procesu neutrali-

zacji znacznych ilości osadów, kilkakrotnie przewyższających ilość odpadu, jaka powstaje podczas neutralizacji ścieków po redukcji Cr (VI) metodą siarczynową. Zasadniczą masę osadu stanowią wodorotlenki chromu $\text{Cr}(\text{OH})_3$ i żelaza $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Z technologicznego punktu widzenia, obecność podwyższonej zawartości żelaza w odpadzie nie przeszkadza w zagospodarowaniu takiego materiału w procesie wytwarzania związków chromu metodą termiczną. Dodatkową niedogodnością powyższej technologii jest trudność uchwycenia końca redukcji Cr (VI) do Cr (III), ponieważ zmiana barwy ścieków z pomarańczowej na zieloną jest maskowana poprzez brunatne zabarwienie jonów Fe (III).

Niekiedy, szczególnie w dużych i zautomatyzowanych oczyszczalniach ścieków, w roli reduktora stosuje się dwutlenek siarki [3]. Ten rodzaj reduktora charakteryzuje się dużą reaktywnością. Wyeliminowanie kwasu siarkowego z procesu redukcji Cr (VI) do Cr (III) nie powoduje wzrostu ilości ścieków, a otrzymany w wyniku neutralizacji osad cechuje się podwyższoną zawartością chromu. Zasadniczą wadą przedstawionej metody jest wymóg stosowania specjalnych urządzeń dozujących gazowy reduktor, których eksploatacja jest uciążliwa zarówno ze względu na toksyczność dwutlenku siarki, jak i jego korozyjną aktywność.

Ze względu na duże koszty energii elektrycznej w praktyce przemysłowej nie stosuje się redukcji jonów Cr (VI) na drodze elektrochemicznej.

Jako czynnik neutralizujący ścieki i powodujący wytrącanie się osadu stosuje się następujące substancje: mleko wapienne, tlenek wapnia, węglan wapnia, sodę, ług sodowy, tlenek magnezu, cement portlandzki itp. Spośród wymienionych czynników używanych do zubożenia i wytrącania osadu najwyższą sprawnością wydzielania chromu charakteryzują się następujące substancje: mleko wapienne, cement portlandzki oraz ług sodowy. Dodatkową zaletą metod z wykorzystaniem NaOH jest krótki czas neutralizacji i niskie stężenie chromu w ściekach oczyszczonych. Jednakże niedogodnością takiego rozwiązania jest tworzenie się trudnego do odwodnienia osadu, za co odpowiedzialne są różnego rodzaju zanieczyszczenia, spełniające rolę zarodków krystalizacji. Z tych też względów postuluje się, by przed neutralizacją w maksymalnym stopniu usunąć zanieczyszczenia ze ścieków chromowych.

W przypadku stosowania cementu portlandzkiego uzyskuje się osad podatniejszy do odwadniania, niż to jest dla innych substancji. Podczas przebiegu procesu neutralizacji i wytrącania osadu zachodzi szereg reakcji topochemicznych na powierzchni ziaren klinkieru, a także rozpuszczanie się składników klinkieru w środowisku wodnym, przy czym niektóre powstałe związki ulegają hydrolizie. Obecność fazy glinianowej sprzyja wiązaniu jonów siarczano-

wych, co prowadzi do tworzenia się etryngitu $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$. Dlatego też w procesie neutralizacji ścieków chromowych z jednoczesnym wytracaniem osadu istotną rolę odgrywa skład fazowy klinkieru. Zasadniczą niedogodnością omawianej metody neutralizacji jest prowadzenie procesu neutralizacji w podwyższonej temperaturze, a otrzymany produkt jest mieszaniną różnych faz, co przyczynia się do obniżenia zawartości chromu w osadzie. Taki odpad spełnia rolę wypełniacza w procesie wytwarzania chromianu sodowego.

Pod względem składu chemicznego badane odpady chromowe stanowią materiał niejednorodny. Skład chemiczny omawianych odpadów chromowych, pochodzących z niektórych zakładów, w których stosuje się różne substancje neutralizujące, przedstawiono w tabeli 1.

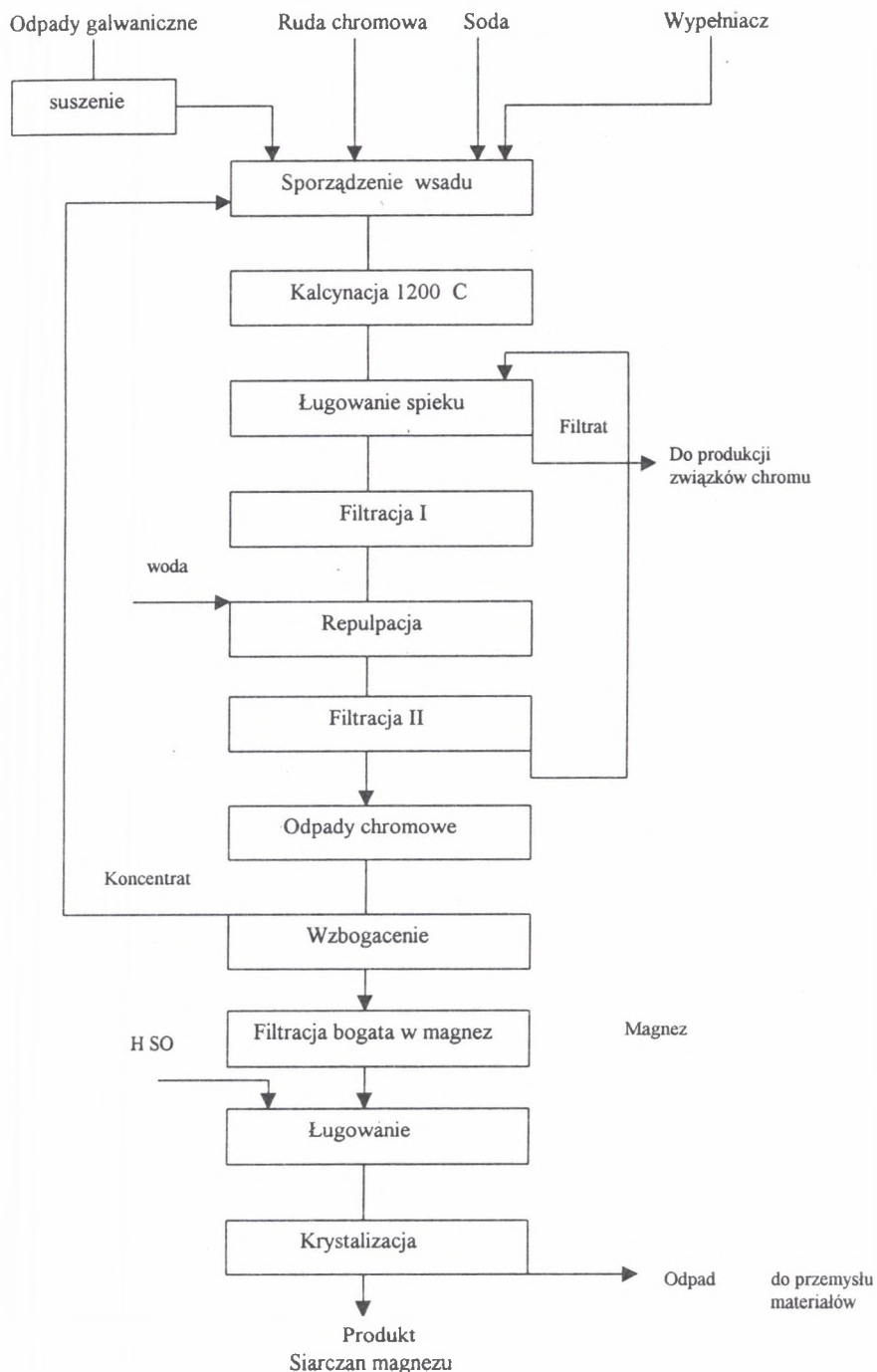
Tabela 1

Skład chemiczny odpadów chromowych z niektórych zakładów

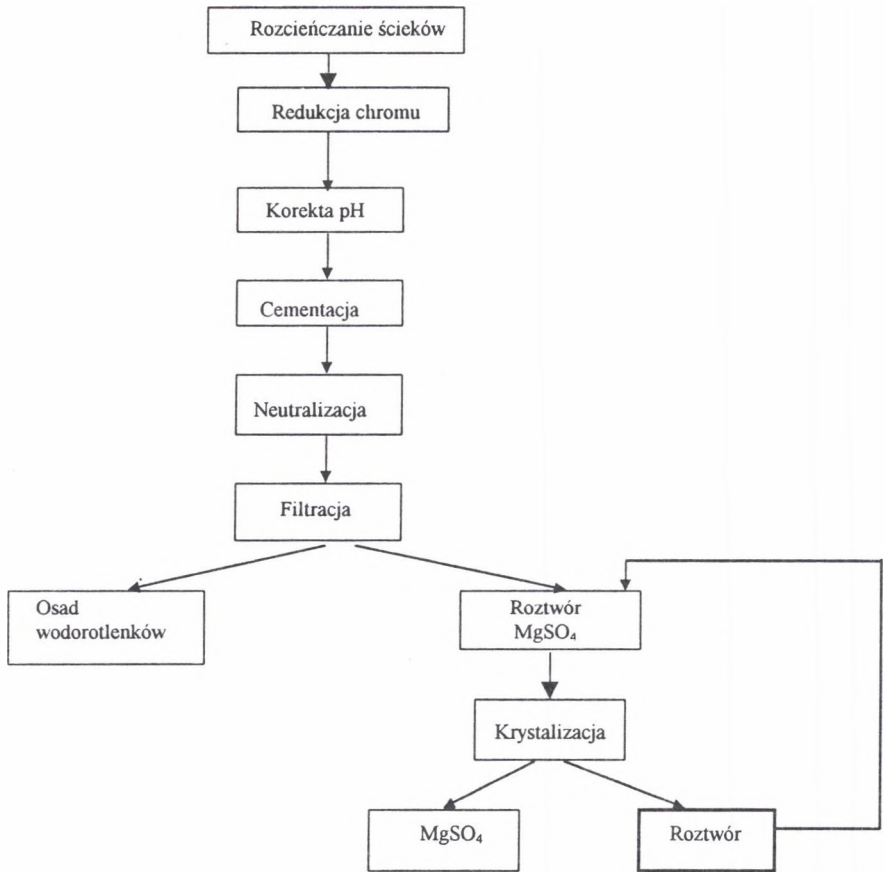
l.p.	Pochodzenie odpadu	Składnik [% wag.]						
		Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O
1.	Delphi Krosno	25,6	7,4	4,6	1,7	5,3	2,3	2,1
2.	Delphi Krosno (niebieski)	47,5	0,0	5,9	0,7	1,5	0,7	0,6
3.	WSK Kielce	13,1	0,9	2,8	-	0,5	1,9	0,0
4.	ZMB Wadowice	4,8	3,6	4,6	-	1,4	4,3	0,0
5.	Galwanizernia GAL Słomniki	4,2	5,1	-	-	-	-	10,1

Przykładowo w zakładach Delphi Krosno stosuje się do neutralizacji wodorotlenek sodu, natomiast w galwanizerni GAL Słomniki - jako neutralizatora używa się mleka wapiennego. Z tabeli 1 wynikają wyraźne różnice w składzie chemicznym powyższych odpadów. Jednym z proponowanych rozwiązań modelowych jest wykorzystanie powyższych odpadów w procesie wytwarzania związków chromu. Schemat ten przedstawiono na rys. 1.

Z przedstawionych danych wynika, że czynnik neutralizujący w istotny sposób wpływa na zawartość chromu w odpadach. Przykładowo zawartość Cr₂O₃ w odpadzie 2 (tabela 1) odpowiada zawartości Cr₂O₃ w rudach i koncentratkach chromowych stosowanych w technologii otrzymywania chromianu sodu. Również pozostałe składniki wchodzące w skład omawianego odpadu odpowiadają wymaganiom stawianym wsadom stosowanym w powyższej technologii. Odpady chromowe uzyskane na drodze neutralizacji ścieków chromowych mlekiem wapiennym (odpad nr 5 w tabeli 1) jest praktycznie nieprzydatny z technologicznego punktu widzenia, ponieważ cechuje się nie tylko niską zawartością Cr₂O₃, ale także podwyższoną zawartością fazy siarczanu wapnia, która praktycznie nie spełnia wymogów stawianych wypełniaczom stosowanym w procesie wytwarzania chromianu sodu. Na rysunku 1 przedsta-



Rys.1. Schemat ideowy procesu wytwarzania chromianu sodu z zastosowaniem galwanicznych
 Fig.1. The technological chart of the production of sodium chromide from galvanic waste



Rys.2. Schemat procesu przetwarzania ścieków chromianowych na drodze cementacji
 Fig.2. The technological chart of chromium waste water treatment by cementation method

wiono schemat blokowy otrzymywania chromianu sodu z jednoczesną utylizacją odpadów chromowych, spełniających powyższe wymagania technologiczne. Rozwiązanie takie prowadzi do poprawy efektywności wykorzystania materiałów chromonośnych w warunkach krajowych.

W przypadku WSK Rzeszów, dysponującego odpadowym magnezem oraz tlenkiem magnezu zaproponowano przedstawiony na rys.2 sposób oczyszczania ścieków chromowych. Wprowadzenie magnezu do ścieków galwanicznych po wstępnej neutralizacji przyczynia się do usunięcia na drodze cementacji jonów miedzi, kadmu oraz niklu. Otrzymane produkty:

MgSO₄ spełnia wymogi normowe stawiane technicznemu siarczanowi magnezu, a osad chromowy można wykorzystać do wytwarzania chromianu sodu.

Z powyższych uwag wynika zasadniczy wniosek, sprowadzający się do opracowania jednolitego systemu redukcji Cr (VI) do Cr (III) w ściekach, jak również do stosowania tego samego czynnika neutralizującego. Takie rozwiązanie przyczyniłoby się do minimalizacji ilości odpadów chromowych w kraju, jak i zmniejszenia zagrożenia dla środowiska naturalnego.

LITERATURA

1. Łętowski F.: Podstawy hydrometalurgii, WNT, Warszawa 1975.
2. Anielak A., Cieślak G.: Materiały II Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej nt. „Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska”, z.8, Częstochowa, Ustronie Morskie 1987.
3. Kowalski Z., Jarosiński A., Madejska L., Mazanek Cz.: Physicochemical Problems of Mineral Processing, XXXV Symposium, 67-77, 1998.

Abstract

The aim of this work was to discuss advantages and disadvantages of methods of chromium processing from galvanic waste. Our considerations were focused on possibilities of usage of chromium waste in chromium compound technology.

Taking into account technology of chromium processing it occurred that chromium waste obtained during galvanic waste neutralization with sodium hydroxide or Portland cement is quite suitable in this process. In case of neutralization with Portland cement the chromium content in waste is only several percent, but the other components fulfill requirements for filling materials used for charge production.

Utilization of discussed waste is possible in case of application of uniform system for chromium removal from galvanic waste.