

Zygmunt KOWALSKI, Janusz CHOLEWA
Zakłady Chemiczne Alwernia S.A.
Czesław MAZANEK
Politechnika Krakowska, Kraków

PROBLEM RACJONALNEGO WYKORZYSTANIA ODPADÓW POWSTAJĄCYCH PRZY PRZETWARZANIU RUDY CHROMITOWEJ NA ZWIĄZKI CHROMU

Streszczenie. Przedstawiono stan zagospodarowania odpadów zawierających chrom. Zaprezentowano prognozę stanu docelowego w wyniku już wdrożonych, wdrażanych i przewidywanych do wdrożenia prac zmierzających do pełnego wykorzystania odpadów.

THE PROBLEM OF EFFICIENT REUSING OF WASTES CREATES WHEN CHROMITE ORES ARE USED FOR CHROMIUM COMPOUNDS PRODUCTION

Summary. The state of reusing of wastes containing chromium is presented. The incoming prognosis, as a balance of the results of all already implemented works, now implemented and these which will be implemented, shows that this method will allow full reuse of wastes.

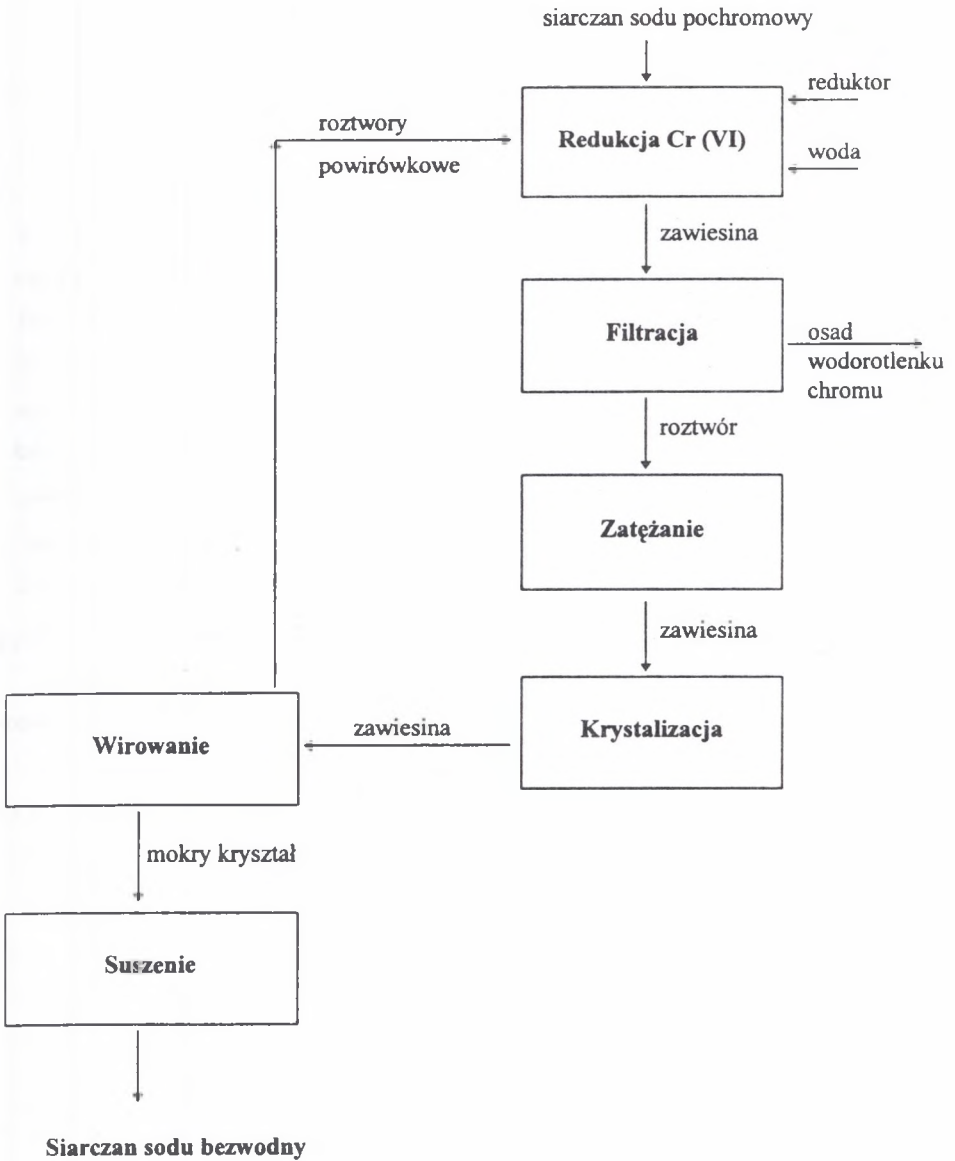
1. Wprowadzenie

Odpady zawierające chrom powstają w przemysłach przetwarzających surowce pierwotne chromu na żelazochrom i związki chromu, u użytkowników tych produktów, a także w przemysłach wykorzystujących surowce naturalne innych metali, jak np. żelaza. Problem zwiększania się ilości odpadów zawierających chrom w środowisku oraz narastanie ujemnego oddziaływania tych odpadów na ekosystem Polski w sposób najbardziej przejrzysty pokazują mapy koncentracji chromu w glebach, wodach powierzchniowych i w osadach dennych [1]. Z

analizy rozkładu koncentracji chromu w środowisku naturalnym Polski wynika jasno, iż wszelkie występujące anomalie są pochodzenia antropogenicznego i powstają w wyniku kontrolowanego i niekontrolowanego zrzutu do środowiska odpadów zawierających ten pierwiastek.

Zawartość chromu w środowisku nie jest obojętna dla egzystencji flory i fauny oraz dla życia człowieka. Z jednej strony jest to mikroelement odgrywający istotną rolę w funkcjonowaniu organizmu ludzkiego, chociaż znaczenie chromu jest mniejsze niż żelaza, cynku, miedzi, wapnia, magnezu i sodu, ale stężenie jego w środowisku powinno być limitowane z uwagi na słabo toksyczne własności jonów Cr(III) oraz silnie toksyczne, kancerogenne i szkodliwe dla biocenozy działanie jonów zawierających Cr(VI) [2]. W Polsce, jak dotąd, nie istnieje monitoring emisji chromu do środowiska i tak naprawdę nie wiadomo, jak poszczególne źródła partycypują w zasilaniu ekosystemu w ten pierwiastek. Wiadomo jest jednak, że na ewidencjonowanych (i poddanych kontroli) zwalówiskach znajduje się co najmniej 3800 tys. ton odpadów z zawartością od 3% do 20% chromu. Szacuje się, że na różnych, często przypadkowych składowiskach znajduje się co najmniej dalsze 150 tys. ton osadów z oczyszczania ścieków garbarskich i galwanicznych, a ilość osadów zawierających chrom powstających w wyniku kolektywnego ich wytrącania zścieków jest nie do oszacowania. Szacuje się także, że w miejscach praktycznie rozsianych po całej Polsce znajduje się ok. 500 tys. ton odpadów skór powstających w samych garbarniach, ale także przy produkcji butów i produkcji galanterii skórzanej o zawartości 3 - 7% chromu. Natomiast brak jest nawet szacunku dla osadów i roztworów zasilających środowisko w sposób zupełnie nie kontrolowany, chociaż pewne wnioski można wyciągać oznaczając zawartość chromu w osadach ostatecznych z dobrze funkcjonujących oczyszczalni ścieków miejskich (np. w Nowym Targu ponad 1%).

Od wielu lat prowadzone są prace nad ograniczeniem powstawania odpadów zawierających chrom i tym samym zmniejszeniem ich ilości deponowanych w środowisku oraz równoległe nad możliwościami odzysku chromu z odpadów. Na ich podstawie dopracowano się koncepcji [3], a następnie modelu utylizacji takich odpadów [4]. Stało się to możliwe dzięki prowadzonym szerokim frontem badaniom nad modernizacją technologii wytwarzania związków chromu w kierunku zastosowania metody redukcji odpadów u źródła ich wytwarzania i wykorzystania odpadu jako substytutu surowca naturalnego [5,6,7,8,9] oraz rozpoczęciem wdrażania nowych rozwiązań do praktyki produkcyjnej w Z.Ch. „Alwernia” SA [10,11,12].



Rys.1. Schemat produkcji siarczanu sodu
 Fig.1. The flow diagram of sodium sulphate production

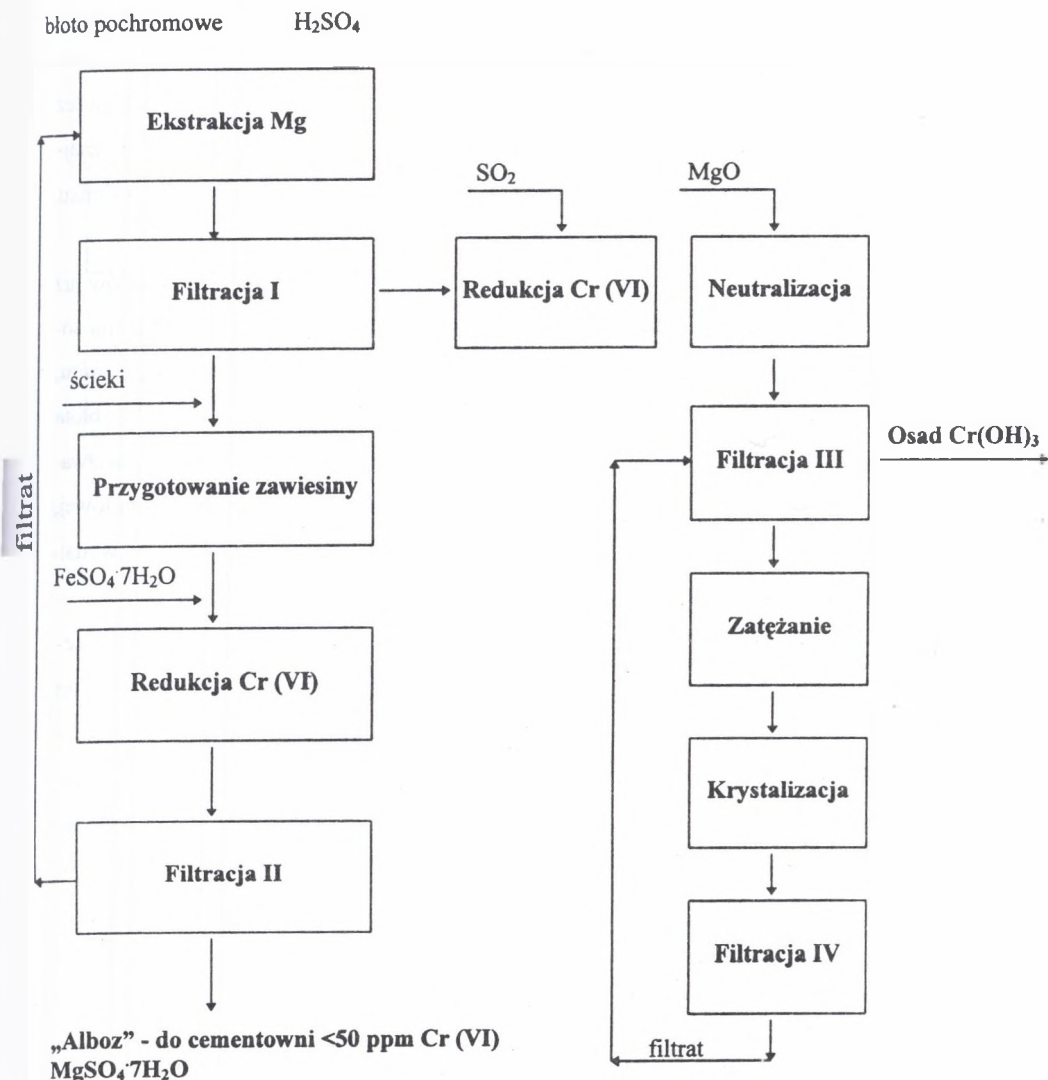
Zakład ten bowiem jest jedynym w kraju producentem związków chromu z surowców pierwotnych i jednocześnie, aktualnie, największym producentem odpadów zawierających chrom, co predestynowało go do wiodącej roli w rozwiązywaniu tego problemu.

2. Wykorzystywanie odpadów pochromowych

Za pierwszy element systemu utylizacji odpadów pochromowych można uznać rozwiązanie problemu zagospodarowania pochromowego siarczanu sodu, odpadu powstającego podczas konwersji chromianu sodu do dwuchromianu. Odpad ten przerabiano na siarczek sodu techniczny. Obok głównego produktu, w procesie tym powstawał również szlam, zawierający 7 - 10% Na_2S . W szczytowym okresie otrzymywano 4,5 - 5 tysięcy t/rok tego odpadu, który jako ostateczny musiano składować na własnym składowisku. Dlatego też trwały poszukiwania innej technologii. Zakończone zostały wdrożeniem mokrej obróbki siarczanu pochromowego, w wyniku której, otrzymuje się wolne od chromu roztwory siarczanu sodu, z których wytrąca się wysokiej czystości kryształy bezwodnej soli. Odpad, uwodniony wodorotlenek chromu, jest zwracany do produkcji chromianu. Uproszczony schemat bezodpadowej produkcji pokazano na rysunku nr 1.

Główna masa odpadów powstających w Z.Ch. „Alwernia” to jednak tzw. błoto pochromowe w ilości około 40 tys. ton na rok, zawierające przeciętnie około 30% wody, 2,5% CrO_3 , rozpuszczalnego w kwasach, 24% CaO i 23% MgO , ponadto ok. 8% Fe_2O_3 , do 7% Al_2O_3 i do 4,5% SiO_2 . W wyniku badań laboratoryjnych zostały opracowane dwie metody [13,14] rozwiązywania problemu zagospodarowywania błota z wykorzystywaniem tlenku magnezu i tlenku chromu. Metody te przewidywały przeprowadzenie do roztworu wytworzonego siarczanu magnezu, rozdział faz, oczyszczanie roztworu przez redukcję tej części, która została przeprowadzona do roztworu Cr(VI) do Cr(III) , oddzielenie wodorotlenku chromu i krystalizację siarczanu magnezu. Schemat technologii przedstawiono na rys 2. W ten sposób produkowane jest 5000 t/r nawozowego siedmiowodnego siarczanu magnezu o następujących gwarantowanych parametrach: MgO min. 16%, części nierozpuszczalne, max. 0,1%, metale ciężkie w przeliczeniu na Pb , max 50 ppm, w tym Cr ca. 0,8 ppm [15]. Jako produkt uboczny, w którym jest unieruchomiony Cr(III) w bezpieczny sposób, otrzymuje się gips o nazwie han-

dlowej Alboz, przydatny jako doskonały materiał do rekultywacji składowiska odpadów i możliwy do racjonalnego wykorzystania w produkcji materiałów budowlanych.



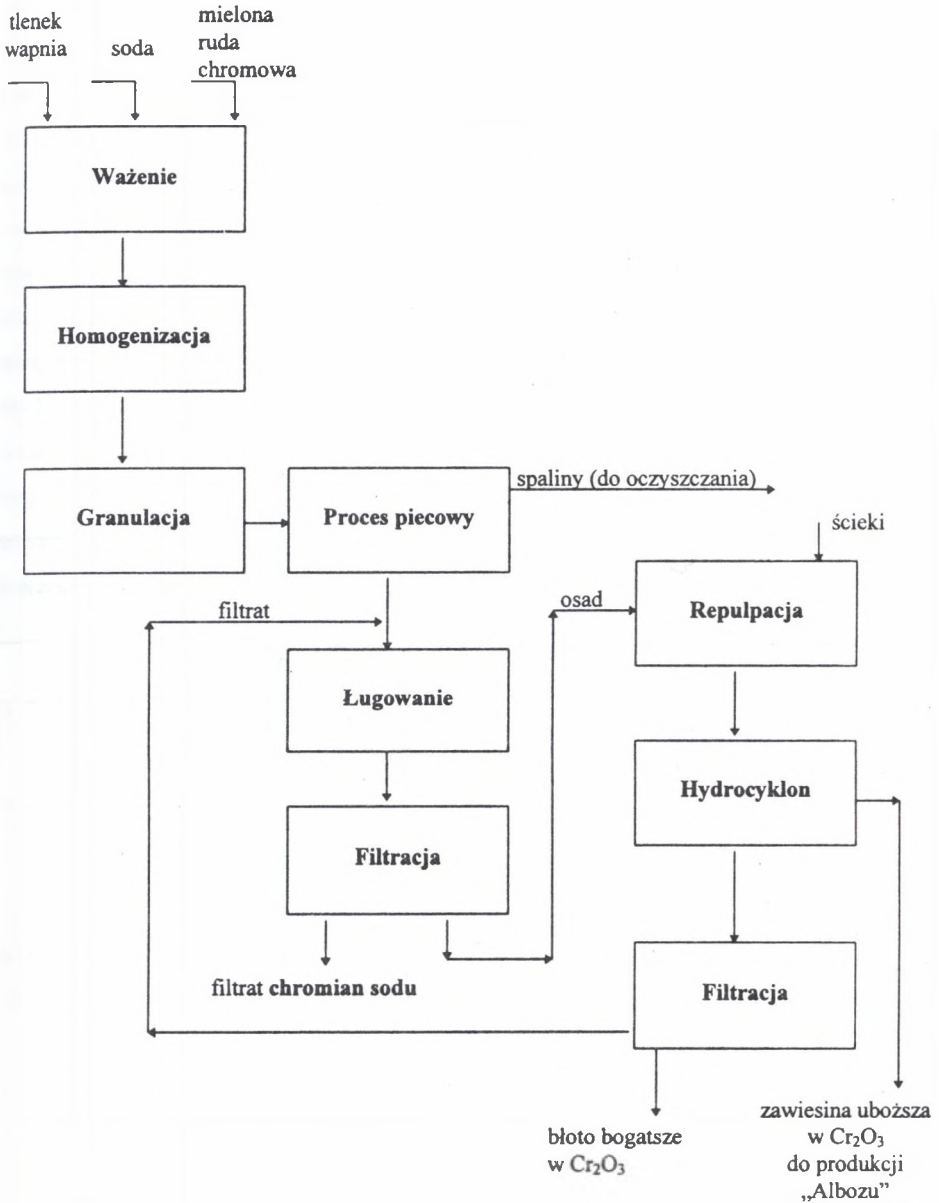
Rys.2. Schemat produkcji siarczanu magnezu z błota pochromowego
 Fig.2. The flow diagram of magnesium sulphate production from chromium wastes

Zaprezentowana powyżej metoda utylizacji nie może być uznana za docelową, głównie z uwagi na brak pełnego odzysku chromu. Ponadto siarczan magnezu, jakkolwiek znajduje duże zastosowanie w rolnictwie i ogrodnictwie, nie jest towarem na tyle deficytowym, aby rynek mógł wchłonąć całą ilość, którą można uzyskać przy uruchomieniu przetwarzania odpadów na skalę wielkoprzemysłową. Także perspektywa rynku gipsowego jest niejasna, głównie z uwagi na ciągle czekający na rozwiązanie problem fosfogipsów i brak pełnej koncepcji wykorzystania produktów suchego i mokrego odsiarczania gazów ze spalania węgla. Dlatego też trwają dalsze badania nad możliwościami wytwarzania innych związków magnezu, np. znajdujących zastosowanie jako antypirenowe wypełniacze tworzyw sztucznych, w tym tlenku, wodorotlenku, chlorku, azotanu i fosforanu.

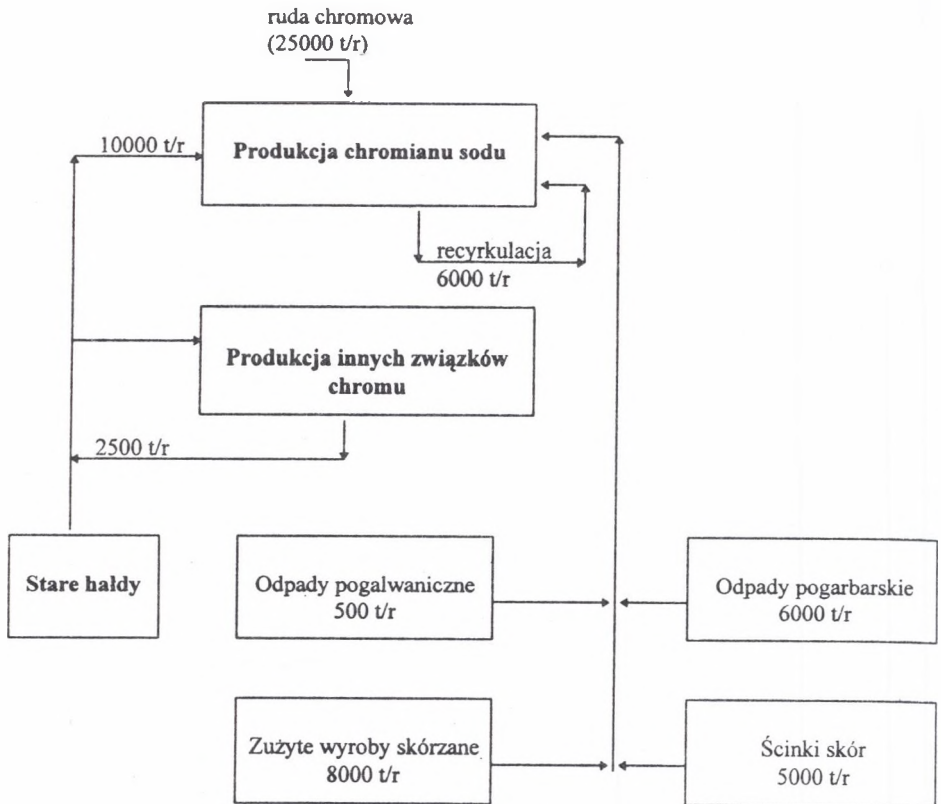
Problem magnezu w najbliższym czasie dotyczył będzie tylko przetwarzania odpadów już składowanych, gdyż obecnie wdrażana jest bezdolomitowa metoda produkcji chromianu sodu. Ideą tej technologii jest zastosowanie jako wypełniacza tlenku wapnia zamiast dolomitu, co powoduje, że magnez nie jest wprowadzany do obiegu, oraz zastosowanie recyklu błota pochromowego (rys.3). Jest to klasyczny przykład recykulacji wewnątrzprocesowej, pozwalający między innymi na obniżenie o 50% ilości odpadu w stosunku do metody dolomitowej, przy utrzymaniu tego samego poziomu produkcji. Należy przy tym zwrócić uwagę na wydane zmniejszenie materiałochłonności, a co za tym idzie i energochłonności procesu.

Zaprezentowana nowa technologia pozwala także na zasadzie recykulacji wewnątrzprocesowej przerabiać osady z oczyszczania ścieków chromowych oraz osady z filtracji zawiesin powstających przy przerobie pochromowego siarczanu sodu. Opracowana jest także metoda wykorzystywania starych odpadów z hałd do produkcji chromianu sodowego, oraz technologia wzbogacania w Cr_2O_3 zawracanej do procesu części błota pochromowego. Pełne wdrożenie tych rozwiązań pozwoliłoby zmniejszyć zużycie surowca pierwotnego o 2/3, a ilość odpadów na 1 t produktu 10-krotnie (do 0,4 t) [16].

Rys. 4 przedstawia wizję docelowego rozwiązania problemu utylizacji stałych odpadów chromowych, pełnego wykorzystania tych odpadów i praktycznego przekształcenia produkcji związków chromu w technologię bezodpadową. Wizja ta obejmuje wykorzystanie odpadów powstających w wyniku oczyszczania roztworów odpadowych i ściekowych powstających u użytkowników związków chromu oraz wykorzystywania wszystkich odpadów do tej pory zmagazynowanych.



Rys.3. Docelowa wersja schematu produkcji chromianu sodu
 Fig.3. The final diagram of sodium chromate production



Rys.4. Model produkcji związków chromu przy wykorzystaniu stałych odpadów chromowych
 Fig.4. The final model of chromium compounds production utilising solid chromium wastes

Z dotychczasowych analiz wynika, że przedmiotem recykulacji mogą być wszystkie odpady stałe z produkcji związków chromu, produkcji żelazochromu, jak i otrzymane w wyniku oczyszczania zużytych roztworów garbarskich i stosowanych w galwanotechnice. Analizując schemat przedstawiony na rys 4. należy zwrócić uwagę na znaczne wielkości strumieni zwracanych odpadów w przypadku krajowej produkcji związków chromu. Stąd potencjalna możliwość (podawana już wcześniej) zagospodarowania wszystkich krajowych stałych odpadów chromowych w produkcji chromianu sodu i przekształcenia tych produkcji w bezodpadowe. Substytucja rudy chromowej odpadami zależeć będzie także od warunków ekonomicznych. Aktualne ceny rudy chromowej kształtują się na poziomie 130 USD loco odbiorca.

Koszty składowania odpadów chromowych wynoszą zaś 32 zł/t. Z punktu widzenia producenta związków chromu koszty przerobu 3 t odpadu mokrego, równoważnego ok. 1 t rudy chromowej nie mogą być wyższe od ceny rudy. Z kolei z punktu widzenia dostawcy odpadu, koszty jego utylizacji nie mogą przekroczyć kosztów składowania. Uwarunkowania ekonomiczne wpłyną więc w bardzo istotny sposób na zakres utylizacji. Innym problemem jest jakość odpadów. Wymogi stosowania ich jako surowca są dosyć precyzyjnie określone. Dotyczą one maksymalnej zawartości innych metali ciężkich (nie więcej niż 1: 100 w stosunku do zawartości Cr) i zwłaszcza chlorków (nie więcej niż 1:10 w stosunku do Cr). Wymogi te nakładają na dostawców odpadów (zwłaszcza pogarbarskich i pogalwanicznych), z zastosowaniem odpowiednich rozwiązań technicznych (dodatkowe przemywanie odpadów pogarbarskich, odrębne układy kanalizacyjne ścieków chromowych, selektywne metody oczyszczania ścieków, etc), obowiązek zgromadzenia większości (ca 90%) odpadów na trzech dużych hałdach chromowych. Innym elementem koniecznym do rozwiązania są problemy logistyczne związane z utylizacją odpadów - znajdują się one jednak w fazie sprawdzania zgodności założeń z praktyką [17].

3. Podsumowanie

Analiza istniejących i przygotowywanych rozwiązań systemu produkcyjnego związków chromu wskazuje na to, iż jest to rozwiązanie modelowe bazujące na mniej lub bardziej kompleksowym wykorzystaniu recykulacji wewnątrzprocesowej, wewnątrzzakładowej i pozazakładowej odpadów. Finalne rozwiązanie to znaczne ograniczenie udziału w substracie surowca naturalnego. Jednocześnie jest to klasyczny przykład zastosowania metodologii redukcji ilości odpadów u źródła ich wytwarzania. Sama produkcja związków chromu, wciąż jeszcze wielkoodpadowa, ma szanse w najbliższej przyszłości stać się małoodpadową. Stworzone są także potencjalne możliwości zlikwidowania starych hałd chromowych w określonej, chociaż dalszej przyszłości.

Wynikiem całości już wdrożonych, wdrażanych i planowanych do wdrożenia prac w zakresie technologii pełnego wdrożenia systemu recyklu odpadów chromowych własnych z bieżącej produkcji, a także odpadów uzyskanych od drobnych użytkowników związków chromu, zdaniem autorów, będzie praktycznie całkowite wyeliminowanie zagrożenia

środowiska naturalnego w Polsce, spowodowanego przez odpady stałe i ścieki zawierające związki chromu.

Całość zaproponowanych rozwiązań, jak wykazały wstępne analizy ekonomiczne, jest uzasadniona, co wskazuje na możliwość potwierdzenia się w tym przypadku tezy o opłacalności wszelkich przedsięwzięć technologicznych realizowanych z wykorzystaniem metodyki redukcji ilości odpadów u źródła ich wytwarzania. Jednocześnie na tym przykładzie można jasno wykazać, iż działania w zakresie ochrony środowiska oparte na modernizacji technologii w kierunku mało- i bezodpadowym, technologie wykorzystujące odpady i technologie przygotowujące odpady do przetworzenia, przy właściwej organizacji mogą stać się dochodową działalnością gospodarczą.

LITERATURA

1. Lis J, Pasieczna A.: Atlas geochemiczny Polski 1:2 500 000, PIG, Warszawa 1995.
2. Seńczuk W.(red.): Toksykologia. Wydawnictwo Lekarskie. PZWL, Warszawa 1994.
3. Kowalski Z., Mazanek Cz.: Koncepcja ogólnokrajowego modelu zagospodarowania odpadów chromowych. Ist. International Conference „Management and Utilisation of Mining and Metallurgical Wastes”. Polanica 16-18 X.1995., s.135-142.
4. Kowalski Z., Mazanek Cz.: Model utylizacji odpadów zawierających chrom. III Międzynarodowa Konferencja Ochrony Środowiska w Przemysle Węglowym i Metali Nieżelaznych. Szklarska Poręba 18-20.V.1998, s.145-152.
5. Kowalski Z., Krystek A.: Nowe, bezpieczniejsze ekologicznie technologie produkcji związków chromu. Chemik .48,2,59, (1995).
6. Kowalski Z.: System podwójnej recykulacji błota pochromowego. Przem Chem.75, 12, 417-425 (1995).
7. Kowalski Z., Walawska B.: Możliwości stosowania wzbogaconego w Cr_2O_3 odpadowego błota pochromowego do produkcji chromianu sodowego. Materiały konferencji CHEMTECH, Pol. Wrocławska, Wrocław 1995.
8. Kowalski Z., Walawska B.: Utilisation of chrome tannery wastes into sodium chromate production process. Polish Journal of Applied Chemistry. 41,4,293-299 (1997).

9. Kowalski Z., Mazanek Cz.: Sodium chromate - material flow analysis and technology assessment. *Journal of Cleaner Production*, 6,2,135-142 (1988).
10. Piwowarski M., Wantuch W.: Unieszkodliwianie błota odpadowego po produkcji chromianów oraz utylizacja zneutralizowanego odpadu. Międzynarodowa Konferencja. Chrom w środowisku. Radom 23-24.6, s. 92-95 1994.
11. Cholewa J., Bigosiński W.: Inicjatywy gospodarcze podejmowane przez Zakłady Chemiczne „Alwernia” S.A. w celu zagospodarowania powstających odpadów produkcyjnych. „Inicjatywy Gospodarcze i legislacyjne w zakresie zarządzania środowiskiem w aspekcie jego ochrony w Krakowie, PAN, Komitet Inżynierii Środowiska, Kraków 12-13.IX.1996, s.49-52.
12. Kowalski Z., Wantuch W.: Realised in Poland process of solid waste utilisation; XI International Congress „Environment 21st Century” Sustainable Development - Agenda 21, NAFEN India, New Delhi.dec.1997.
13. Zgłoszenie patentowe P-310927 Z.Ch. „Alwernia” S.A. z dnia 11.10.1995.
14. Zgłoszenie patentowe P-310926 Z.Ch. „Alwernia” S.A. z dnia 11.10.1995.
15. Wantuch W., Cholewa J., Zorska E., Ciura A.: Otrzymywanie nawozowego siarczanu magnezu z odpadów powstających przy produkcji chromianu sodowego. Referat wygłoszony na XXIV Seminarium Naukowo-Technicznym „Chemia dla rolnictwa” 24-25.10.1996 w Rudach Raciborskich.
16. Kowalski Z., Mazanek Cz., Wantuch W.: Wykorzystanie stałych odpadów chromowych - stan aktualny i perspektywy. IV Konferencja: Technologie bezodpadowe i zagospodarowanie odpadów w przemyśle chemicznym i rolnictwie. Łukęcin 18-21 maja 1988, s.55.
17. Kowalski Z., Cholewa J., Mazanek Cz.: Powiązania technologii i organizacji w programie zagospodarowywania odpadów chromowych: Referat na VIII Międzynarodowej konferencji: „Aktualia i perspektywy gospodarki surowcami mineralnymi” Jurata 25-30.10.1998.

Abstract

The implemented method, using periclase from wastes after sodium chromate production process in which 5000 t/year of fertiliser magnesium sulfate is produced is presented. All expe-

riences from this technological process are discussed. This method allows to produce sodium chromate with reuse of own wastes - that is a classic example of intrprocess recyrculation. In this method are used magnesium compounds contained in wastes and chromium compounds as well. Further possibilities of this technology development, for full reusing wastes from chromium compounds production and for production of others - necessary for the economy - magnesium compounds, are presented. The incoming prognosis, as a balance of the results of all already implemented works, now implemented and these which will be implemented, enables to state that the method of chromium containing raw materials processing will by wasteless technology and not danger for the natural environment.