

Redizajniranje tretmana otpadnih voda tehnološkog procesa galvanizacije

Tehnološki proces galvanizacije, prema kvalitativno-kvantitativnim karakteristikama, predstavlja jedan od najkompleksnijih zagađivača otpadnih voda. Veliki broj zagađujućih materija (joni metala, cijanidi, kiseline, baze, masti i ulja, organski rastvarači, površinski aktivne materije, fosfati i dr.), koji se nalaze u galvanskim otpadnim vodama, prečišćavaju se konvencionalnim metodama (hemijska oksidacija i redukcija, neutralizacija, taloženje, koagulacija i flokulacija). Uvođenje nekonvencionalnih sistema za prečišćavanje otpadnih voda (elektrohemijska oksidacija i redukcija, jonska izmena, kao i membranski procesi, reverzna osmoza, ultrafiltracija i elektrodijaliza) osnovni je preduslov za redizajn tehnološkog sistema, a sve u cilju ostvarivanja apsolutnih tehnologija. To podrazumeva detoksikaciju cijanida, regeneraciju teških metala i njihovo vraćanje u tehnološki proces proizvodnje i recirkulaciju vode koja se ponovo koristi za ispiranje metalnih delova u galvanizaciji.

Ključne riječi: redizajn, galvanizacija, otpadne vode

UVOD

Tehnološki proces galvanizacije zahteva sukcesivno potapanje predmeta u više rastvora, gde se obavljaju procesi hemijske i elektrohemijske prirode. Zbog svog geometrijskog oblika i fenomena adhezije, pri izlasku iz svakog rastvora predmeti povlače za sobom količinu tečnosti koja se ne može zanemariti. Zato je važno da se predmet pre prelaska u sledeću fazu obrade dobro ispere. To prouzrokuje stvaranje otpadnih voda koje mogu sadržati jone metala (bakra, nikla, hroma, cinka, kadmijuma, olova, gvožđa, aluminijuma, i dr.), cijanide, kiseline, baze, masti, ulja, organske rastvarače, površinski aktivne materije, fosfate i niz drugih polutanata.

Takođe, nanošenje metalnih prevlaka najčešće se vrši u kiselim elektrolitima. Sastav ovih elektrolita je značajan sa aspekta otpadnih voda jer se nakon nanošenja metalnih prevlaka vrši obavezno ispiranje. Osnova kiselih elektrolita je hidratizovana so metala koji se nanosi, a za povećanje provodljivosti elektrolita koriste se kiseline i to za bakar i hrom sumporna, a za nikel i kadmijum borna kiselina. U sastav ovih elektrolita ulaze i površinski aktivne materije koje poboljšavaju kvalitet proizvoda.

Jedini razlog primene konvencionalnih sistema za prečišćavanje galvanskih otpadnih voda u Republici Srbiji je ekonomske prirode. Ovi procesi imaju za posledicu stvaranje otpadnog mulja koji, ukoliko se adekvatno ne stabilizuje, može predstavljati izrazito zagađujuću materiju. U svetu se sve više koriste procesi prečišćavanja koje nemaju za posledicu stvaranja

sekundarnih otpadnih materija, kao što su elektrohemijska oksidacija i redukcija, jonska izmena, kao i membranski procesi, reverzna osmoza, ultrafiltracija i elektrodijaliza. Ovi procesi omogućuju regeneraciju toksičnih metala, mineralnih ulja i boja, uz dobijanje takvog kvaliteta efluenta koji može da se recirkuliše u tehnološki proces galvanizacije. To znači da primena ovih procesa predstavlja najefikasniji način redizajniranja tretmana otpadnih voda tehnološkog procesa galvanizacije u cilju eliminacije otpadnog mulja i nepovratnog gubitka vrednih elemenata.

EKSPERIMENTALNI DIO

Prvi pristup redizajniranju tretmana otpadnih voda tehnološkog procesa galvanizacije je uvođenje **reverzne osmoze**, membranskog separacionog procesa, u sistem prečišćavanja.

Svaki sistem za reverznu osmozu sastoji se iz sledećih delova:

- mehaničkog predfiltera;
- višestepene pumpe visokog pritiska;
- membrana, koje su srce sistema;
- membranskih kućišta;
- CIP sistema za pranje.

Voda se doprema višestepenom pumpom do spiralno namotanih membranskih elemenata gde se prisustvo različitih soli, metala, uklanja izdvajanjem u dva toka. Kada polupropustljiva membrana odvaja dva rastvora različitih koncentracija rastvorljivih čvrstih komponenata, čista voda će teći kroz membranu u koncentrovan rastvor dok se joni, tj. rastvorene soli zadržavaju iza membrane. Ovaj proces je poznat kao osmoza. Za vreme reverzne osmoze izvršen je pritisak na koncentrovaniji rastvor da bi preokrenuo

Adrese autora: ¹Fakultet zaštite na radu u Nišu,

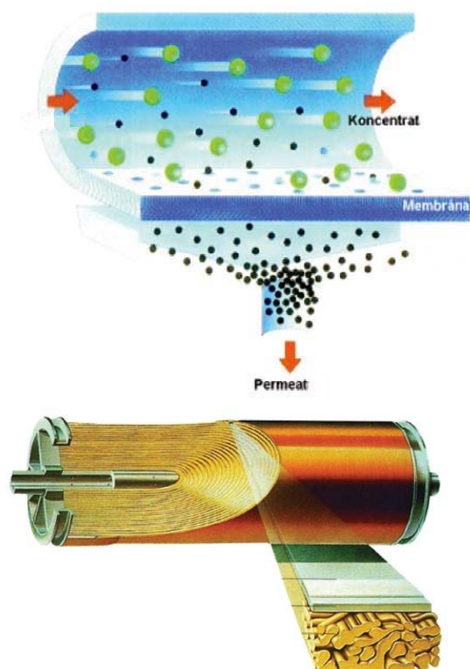
²Visoka tehnička škola strukovnih studija Požarevac,

³Zavod za preventivnu medicinsku zaštitu u Nišu,

⁴Tehnološki fakultet u Leskovcu

Rad primljen: 05. 08. 2011.

normalan tok osmoze, a time se čista voda izbacuje kroz polupropustljivu membranu u manje propustljiv rastvor. Prečišćeni tok koji prolazi kroz polupropustljivu membranu naziva se permeat, a koncentrovan tok koji je zadržan od membrane je poznat kao koncentrat.



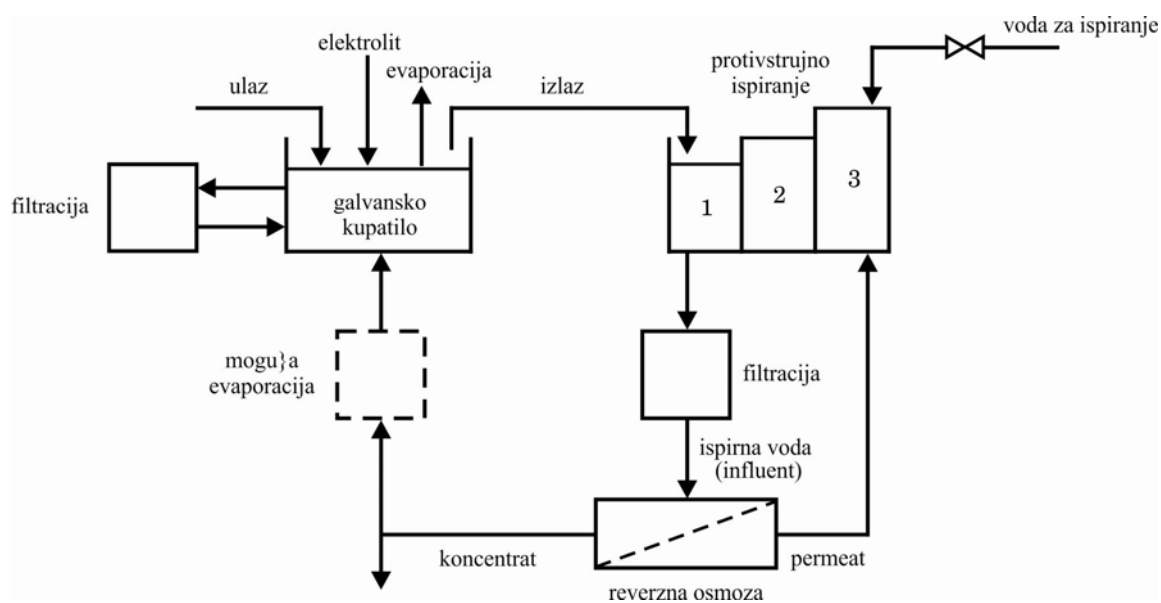
Slika 1 - RO moduli

Karakteristično za ovaj proces je da se strujanje obavlja paralelno sa membranom a ne upravno na nju.

Membranski elementi predstavljaju molekulska sita i predstavljaju fizičku barijeru za prolaz rastvorenih soli, te je iz tog razloga potrebno primeniti veliki pritisak od više od 10 bara (koji se postiže višestepenom pumpom za sirovu vodu) da bi se voda primorala da prođe kroz ove fine otvore. Zbog ovih karakteristika najfinijeg oblika filtracije neophodno je prethodno uraditi kvalitetan predtretman sirove vode neposredno pre njenog ulaska u sistem reverzne osmoze. Predtretman je od suštinske važnosti za dugoročno efikasan rad uređaja i stabilnost kvaliteta proizvedene vode.

Za reverznu osmozu, idealne su membrane koje imaju visoku vodopropustljivost i nisku propustljivost soli. Tri najčešće korišćena membranska materijala su acetat celuloze, aromatični poliamidi i tanak kompozitni film (sastoji se od tankog filma membrane koja zadržava so na površini, poroznog pomoćnog polimera).

Blok šema primene RO sistema za regenerisanje metala za ponovnu upotrebu u kadama za galvanizaciju je prikazan na slici 2.



Slika 2 - Blok šema RO sistema za tretman galvanskih otpadnih voda

Metalni delovi koji se galvanski nanose automatskim sistemom, kroz kadu sa procesnim rastvorom, povlače sa sobom malu količinu elektrolita u kade za ispiranje. Ispiranje se vrši protivstrujno u odnosu na kretanje metalnih delova. Bez RO sistema

regeneracije, otpadne vode se obično ispuštaju iz prve kade. Kada se RO primeni u galvanizacionoj liniji najkoncentrovaniji ispirajući tok se uvodi u jedan od mnogih RO modula. Koncentrat iz modula se vraća u

galvanizacionu kadu, a prečišćena voda se vraća u poslednju kadu za ispiranje.

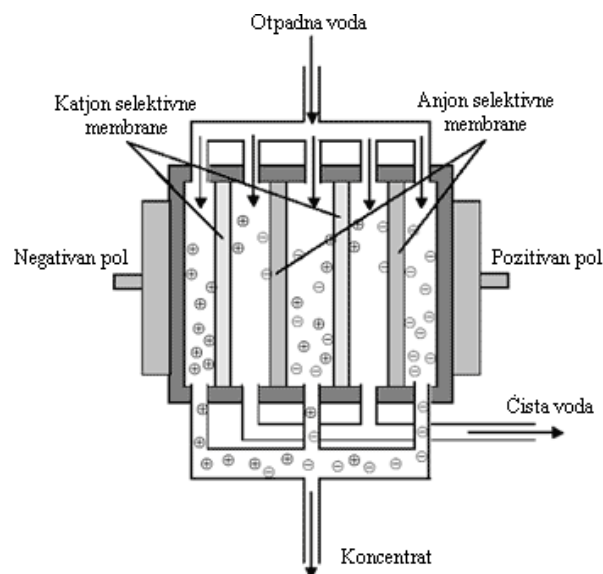
RO sistem može funkcionisati kao niz kada koje funkcionišu na temperaturi iznad 54°C, usled čega na ovim temperaturama evaporacija vode iz kade pomera dotok vode iz RO sistema, u suprotnom, otpadni tok u povratnoj liniji koncentrata bi morao da otkloni otpadnu vodu iz RO koncentrata.

Drugi pristup redizajniranju tretmana otpadnih voda tehnološkog procesa galvanizacije je uvođenje **elektrodijalize**, obzirom da je ona pogodna za otklanjanje ili koncentrovanje različitih vrsta jona (metala, cijanida, borata, sulfata, fosfata i dr.).

Proces prečišćavanja otpadnih voda elektrodijalizom zasniva se na razdvajanju jonizovane materije pod uticajem elektromotorne sile, koja se stvara sa obe strane membrana. Vršu se u uređajima za elektrodijalizu. Ovaj uređaj ima dve membrane. Jedna je anjonoizmenjivačka i u anodnu zonu propušta anjone. Druga membrana je katjonoizmenjivačka. Smeštena je sa strane katode i propušta katjone u katodni prostor, slika 3.

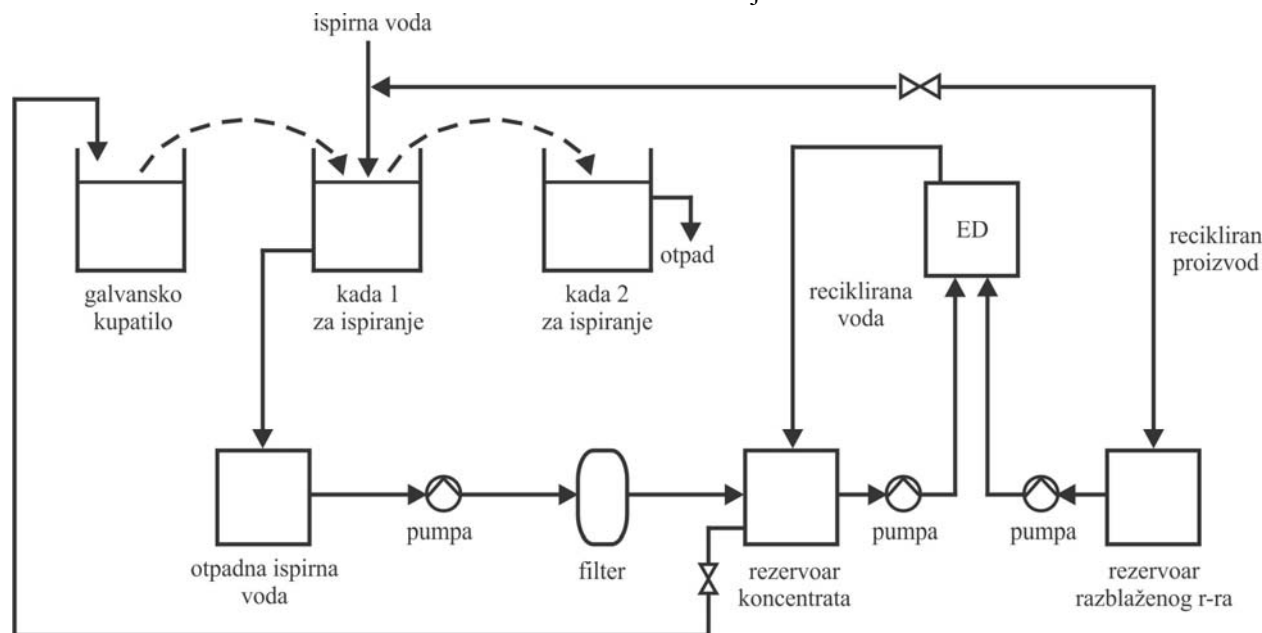
Uređaji za elektrodijalizu za prečišćavanje otpadnih voda obično se prave sa više komora (100-200 komora) sa naizmeničnim katjono i anjonopropusnim membranama. Elektrode se smeštaju u krajnje ko-

more. Kod uređaja sa više komora postiže se najveći prinos u odnosu na električnu energiju.



Slika 3 - Uređaj za elektrodijalizu

Osnovni nedostatak elektrodijalize je koncentraciona polarizacija, koja dovodi do taloženja soli na površini membrane i do smanjenja efikasnosti prečišćavanja.



Slika 4 - Blok šema elektrodijalitičkog sistema za tretman galvanskih otpadnih voda

Da bi smanjili probleme grešaka gotovo sve nove elektrodijalitičke (ED) instalacije koriste reverzibilni elektrolitički proces, koji periodično menja polaritet elektrodijalitičkih ćelija. Ovo se postiže korišćenjem membrana koje mogu funkcionisati i kao anjon i kao

katjon selektivne, i titanijumske elektrode premazane platinom koje mogu funkcionisati i kao katode i kao anode. Menjanjem polariteta elektrodijalitičkih ćelija tokom i iz koncentrovanih i ispražnjenih pregrada je obrnut. Talozi i površinski filmovi teže da se re-

cikliraju ili se fizički čiste menjanjem toka. Da bi se postigao ovaj obrnuti tok automatski ventilski sistemi se moraju prilagoditi izmenama u pojedinim funkcijama. Za sistem sa ciklusom svakih dvadeset minuta svako obrtanje toka je obično praćeno 1 do 2 minutnim čišćenjem koje otklanja svaki potencijalni zagađujući proizvod.

Na slici 4. prikazan je dijagram toka jednog elektrolitičkog sistema koji se koristi za tretiranje ispirnih voda u liniji galvanizacije nikla.

Voda koja sadrži soli nikla iz rezervoara 1 se pumpa kroz filter pre tretmana. Ako se u procesu koriste organske hemikalije to može biti filter od aktivnog uglja. U drugom slučaju njegova primarna svrha je da uklanja rastvorene čvrste materije koje mogu pokvariti elektrodijalitički uređaj.

Elektrodijalitički uređaj obično radi pri 275800 do 413700 Pa. Rastvorene soli koji napuštaju uređaj se recikliraju u influent (punjenje) sve dok se ne postigne odgovarajuća koncentracija nikla u rastvoru soli. Hemikalije iz rezervoara koncentrata se recikliraju u galvanizacionu kadu, a proizvedena voda se reciklira u rezervoar za ispiranje.

REZULTATI I DISKUSIJA

Reverzna osmoza predstavlja dominantan proces u prečišćavanju galvanskih otpadnih voda i to sa aspekta efikasnosti i broja zagađujućih materija koja se mogu ukloniti istom vrstom membrane. Konceptualno, sistem reverzne osmoze ima nekoliko prednosti pri tretmanu otpadnih voda:

- I regenerisan solvent i koncentrovan rastvor u nekim slučajevima može se reciklirati u proizvodni proces.
- Reverzna osmoza ne zahteva intenzivne energetske promene kao što je to potrebno pri destilaciji ili evaporaciji. Stoga, cena ove operacije, a ujedno i utrošak energije, je relativno niska.
- Oprema za reverznu osmozu ne zahteva veliki prostor.
- Obzirom da je reverzna osmoza automatizovan proces, zahteva nizak stepen operacione veštine.
- Proces se odvija izotermno.
- Temperatura može biti sobna ili čak i niža.
- Pri odvijanju procesa nema nikakvih faznih promena.
- Proces je kontinualan i sam ne zahteva upotrebu pomoćnih sirovina.
- Postiže se izvanredna selektivnost za pojedine

rastvarače, u odnosu na bilo koju rastvorenu materiju (sa malim brojem izuzetaka).

- Izgradnja je modularna, pa je ekonomičnost procesa ista u širokim granicama, proširivanje postrojenja je jednostavno.
- Prednosti elektrodijalitičkog sistema za tretman galvanskih otpadnih voda su sledeće:
- Sveukupna konverzija u ED sistemu je 90%, odnosno 90% toka influenta je regenerisano kao proizvedena voda.
- Sobzirom da dolazi do gubitka jona između rastvora soli tokova proizvoda koncentracija soli nikla u proizvedenoj vodi je aproksimativno 10% od koncentracije u toku influenta.
- Koncentracija soli u influentu, koncentratu i tokovima proizvedene vode su 14280 mg/dm^3 , 163100 mg/dm^3 i 1309 mg/dm^3 , respektivno.
- Generalno, zahtevi za površinu membrana (dakle glavni troškovi) i utrošak energije se povećavaju sa povećanjem koncentracije u potpuno rastvorenim čvrstim supstancama.
- Kao rezultat, ukoliko se ne postigne odgovarajuća koncentracija toka, ED se obično ograničava na tokove influenta sa umerenim sadržajem potpuno rastvorenih supstanci.
- Većina postojećih sistema se koriste za tretiranje otpadne vode koja ima koncentracije potpuno rastvorenih soli manju od 5000 mg/dm^3 .
- Kada se proizvede potrebna koncentracija, soli mogu biti koncentrovane do 20% ili više. Ovo je značajno iza mogućeg opsega operacija sistema reverzne osmoze.

ZAKLJUČAK

Primena membranski procesa, reverzne osmoza i elektrodijalize omogućava regeneraciju toksičnih metala uz dobijanje takvog kvaliteta efluenta koji može da se recirkuliše u tehnološki proces galvanizacije. Na taj način se tercijarnim tretmanom, uz kvalitetan predtretman, povećava efikasnost tehnološkog procesa i ostvaruju zahtevi čistih tehnologija.

REFERENCE

- [1] Stanisaljević, P.M., Tehnologije prerade otpadnih voda i industrijskog opasnog otpada, Visoka tehnička škola strukovnih studija Požarevac, 2010, pp 322-352.

- [2] Freeman, H.M., Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal, Mc Graw Hill: New York, 1996., p.p. 920
- [3] Valerdi-Pérez, R., López-Rodríguez, M., Ibáñez-Mengual, J.A., Desalination 137, 2001, 199-206
- [4] Gasmí, A. Belgaieb, J., Hajji, N., Desalination 137, 2010, 175-180
- [5] Dermentzis K., Journal of Hazardous Materials 173, 2010, 647-652

ABSTRACT

REDESIGNING WASTEWATER TREATMENT OF THE TECHNOLOGICAL PROCESS OF GALVANIZATION

The technological process of galvanization, according to its qualitative and quantitative characteristics, represents one of the most complex wastewater pollutants. A large number of polluting substances (metal ions, cyanides, acids, bases, grease and oils, organic solvents, surface-active agents, phosphates etc.), which are found in galvanic wastewaters, are purified using conventional methods (chemical oxidation and reduction, neutralization, deposition, coagulation and flocculation). Introducing non-conventional systems for wastewater purification (electrochemical oxidation and reduction, ion exchange, as well as membrane processes, reverse osmosis, ultrafiltration and electrodialysis) is the basic precondition for redesigning technological systems, for the purpose of accomplishing absolute technologies. It implies cyanide detoxification, regeneration of heavy metals and their return to the technological process of production and recirculation of water, which is then reused for rinsing metal parts in galvanization.

Key words: redesign, galvanization, wastewater