

Razvoj tehnologije reciklaže metala iz opasnog otpada pogona za toplo cinkovanje

U galvanskom postupku toplog cinkovanja dolazi do stvaranja novog proizvoda od čelika zaštićenog od korozije prevlakom cinka, a uz to dolazi do pojave pet vrsta nus proizvoda: cink šljake, cink pepela, cinkove pare, otpadnih rastvora i otpadnih voda. Rešavanjem otpadnih rastvora i otpadnih voda nastaju muljevi, kao dodatni nus proizvodi. Svi navedeni nus proizvodi pripadaju otpadu i to uglavnom opasnom otpadu. Upravljanje ovom vrstom otpada složen je i delikatan posao. Regeneracija i reciklaža navedenih otpada su veoma poželjni obzirom da sadrže značajne količine metala, na prvom mestu cinka. U ovom radu su prikazani pravci razvoja tehnologije reciklaže metala iz opasnog otpada.

Ključne reči: regeneracija, reciklaža, toplo cinkovanje, opasni otpad, cink

1. UVOD

U galvanskim pogonima za toplo cinkovanje postiže se veoma efikasna površinska zaštita od korozije predmeta od gvožđa i čelika, radi korišćenja u različitim sredinama. Imajući u vidu gubitke koji nastaju zbog korozije nezaštićenog gvožđa i čelika, upotreba toplog cinkovanja u površinskoj zaštiti znači uštedu u energiji i prirodnim resursima. Metalni cink ima brojne karakteristike koje ga čine veoma dobrim za upotrebu u formi prevlaka, a uz to je ekološki pogodan za zaštitu različitih proizvoda. Prevlake cinka nanete toplim postupkom imaju veoma dobru adheziju sa osnovnim materijalom, veoma su duktilne, a pod uticajem atmosfere na površini cinka formira se gust sloj korozionih produkata koji ih štiti od daljih uticaja [1].

Prilikom odvijanja tehnološkog procesa površinske zaštite prevlakama cinka, očišćeni delovi od gvožđa i čelika uranjaju se u kade sa otopljenim cinkom, tako da pored ovog osnovnog proizvoda, nastaju i nus proizvodi različitih fizičko-hemijskih karakteristika.

Osnovni nus proizvodi su: istrošeni rastvori kiseline, cinkova para, šljaka i pepeli koji se formiraju pri radu u kadi sa otopljenim cinkom, otpadne vode od ispiranja, muljevi koji se formiraju posle neutralizacije istrošenih rastvora od pripreme, kao i muljevi od neutralizacije otpadnih voda. Obzirom da su radne kade najčešće većih zapremina, to je i količina nastalih nus proizvoda velika, a uz to nastali otpad se uglavnom karakteriše kao opasan. Važno je istaći, da se ovi otpadi svrstavaju u sekundarne sirovine, iz kojih je moguće reciklirati metal, pa je pri upravljanju ovim otpadom značajno zadati ekonomski i ekološki prihvatljive tretmane [2,3,4].

Adresa autora: ¹Institut IMS, Beograd, Bulevar vojvode Mišića 43, ²Institut za rudarstvo i metalurgiju, Bor, Zeleni bulevar 35

Evidentan svetski trend potražnje metala, među kojima je i cink, potvrđuje značaj njegove reciklaže iz sekundarnih sirovina. Istrošeni otpadni rastvori od nagrivanja mogu sadržavati vredne i korisne komponente kao što su: hlorovodonična kiselina, soli cinka i/ili gvožđa ili čak i metalni cink. Ključna odluka za pogon toplog cinkovanja je izvršiti odabir efikasne, ekonomične metode za regeneraciju svakog istrošenog rastvora, posebno ako se ima u vidu stroga regulativa zaštite životne sredine. Cink je metal koji je moguće reciklirati, slično drugim metalima. Čak 80% raspoložive reciklirane količine cinka se ponovo koristi, što predstavlja 30% od količine cinka prisutne na tržištu. Proces reciklaže i regeneracije metala, kao i njegova ponovna upotreba bitna je kako zbog smanjenja uticaja na životnu sredinu, tako i sa ekonomskog gledišta [5,6].

2. KRATAK OSVRT NA NASTAJANJE OPASNOG OTPADA U POGON TOPLOG CINKOVANJA

Otpad nastao pri realizaciji površinske zaštite postupkom toplog cinkovanja obuhvata sve nus proizvode nastale u procesu. Sveobuhvatno, otpadi iz pogona obuhvataju grupu industrijskog otpada iz procesa i otpadi nastali rešavanjem otpadnih voda, ambalažni otpad od upotrebljenih sirovina u procesu, kao i otpad od pomoćnog materijala upotrebljenog pri realizaciji tehnološkog procesa. Upravljanje otpadom, obzirom na tehnološki proces koji se odvija u pogonu, zahteva takav način sprovođenja kojim se obezbeđuje najmanji rizik po ugrožavanje života i zdravlja ljudi i životne sredine, uz sprovođenje kontrole i mera praćenja zagađenja voda, vazduha i zemljišta.

Otpad iz procesa, koji se karakteriše kao sekundarna sirovina, koji na prvom mestu sadrži cink, a zatim i druge metale, kiseline i soli, a koji se može regenerisati pojavljuje se u pet osnovnih oblika:

1. cink pepeo (oksidirani cink) sa površine kade sa rastopljenim cinkom;

2. cink šljaka (cink-gvožđe legura, sa aproksimativno 95 % cinka i 5 % gvožđa), koji se sakuplja na dnu kade sa rastopljenim cinkom;

3. cinkova para –isparenja (nizak nivo cinkovih para sakuplja se u ventilacionim cevima pri unošenju čeličnih delova u kadu sa otopljenim cinkom);

4. istrošeni rastvori kiseline od nagrivanja osnovnog metala i skidanja prevlake cinka (koji sadrže : cink-hlorid, gvožđe-hlorid i slobodnu kiselinu);

5. otpadne vode (sadrže nisku koncentraciju cinka ili gvožđa ili obadva)

Uz pogon za toplo cinkovanje vezan je pogon rešavanja otpadnih voda, gde se nakon tretiranja otpadnih voda ili otpadnih rastvora kao produkt javlja otpad u vidu mulja.

Cink pepeo i cinkova šljaka imaju znatnu komercijalnu vrednost i ulaze u reciklažni tok, omogućivši dobijanje natrag metalnog cinka i cink oksida. Prema preporuci za postupanje sa opasnim otpadom generatorima ove vrste otpada; pogonima za toplo cinkovanje naglašava se, da su navedeni otpadi: zink šljaka i cink pepeo, registrovani kao otpadi za reciklažu. Pri čemu najveći proizvođači cink-oksida, vrše reciklažu otpada iz postupka toplog cinkovanja u obliku šljake sa dna, ali ne iz pepela ili otpadnih rastvora od decinkovanja. Kako pokazuju rezultati ispitivanja otpada nastalog u različim pogonima toplog cinkovanja, svi otpadi imaju visoku koncentraciju metala, na prvom mestu cinka i gvožđa, što ih čini da su veoma pogodni za reciklažu i regeneraciju. Prema našim istraživanjima, cinkova šljaka ili tvrdi cink sadrži 97,18 % cinka, a cinkova prašina sadrži 34,82 % cinka.

U muljevima od rešavanja otpadnih radnih rastvora od skidanja prevlake cinka sadržano je 40,8% cinka, a u otpadnim muljevima od neutralizacije otpad-

nih voda sadržaj cinka je od 25,80 do 27,7 %, a sadržaj gvožđa od 11,1 do 27,91 %. Reciklažom i regeneracijom otpada nastalog u pogonu toplog cinkovanja dobijaju se sirovine pogodne za primenu kako u pogonima za toplo cinkovanje, tako u drugim pogonima hemijske industrije, a dosta se koriste i kao dodaci u proizvodnji [7].

Ispirne otpadne vode obrađuju se kontinuirano ili diskontinuirano u bazenima za neutralizaciju. S obzirom na sastav rastvora za odmaščivanje, kao i na hemijske reakcije koje se odigravaju u ovom rastvoru, ispirne alkalne vode obično sadrže: natrijum karbonat, natrijum-hidroksid, natrijum fosfat, površinsko aktivne materije i suspendovane materije. Kisele ispirne vode s obzirom na sastav rastvora za nagrivanje, kao i na hemijske reakcije koje se dešavaju u rastvoru sadrži: hlorovodoničnu kiselinu, gvožđe hlorid, okside gvožđa, gvožđe hidroksid, elementarno gvožđe i okalinu. Kisele i alkalne ispirne vode se sakupljaju u zajednički vod, mešaju se i delimično se neutrališu, gde stepen neutralizacije zavisi od odnosa količine i koncentracije tih voda. Tehnološki postupak obrade otpadnih voda podrazumeva uklanjanje grubih čestica, uklanjanje masnih materija, potom neutralizaciju, taloženje i filtriranje mulja. Obradene vode se slobodnim padom prelivaju u bazen za taloženje. Mulj istaložen u taložniku je neutralan i sadrže od 2 do 6 % suve materije.

Rastvori kiseline koriste za nagrivanje osnovnog metala (čišćenje površine pre nanošenja prevlake) i za nagrivanje prevlake cinka (skidanje nekvalitetne prevlake i prevlake nanete na vešalice). Najčešće se koriste rastvori hlorovodonične kiseline. Tokom nagrivanja u radnom rasvoru povećava se koncentracija metalnih jona, a smanjuje koncentracija kiseline. U tabeli 1 prikazani su sastavi istrošenih rastvora citiranih u radovima koji prate ovu problematiku.

Tabela 1 - Sastav otpadnih rastvora od nagrivanja

Proces	Zn [g/dm ³]	Fe [g/dm ³]	HCl [g/dm ³]	Referenca
	Nemačka			
Nagrivanje gvožđa i čelika	< 5	> 100	< 80	[8]
Mešano nagrivanje	5-80	> 80	< 80	
Nagrivanje cinka	> 130	< 12,5% od sadržaja Zn	< 80	
Poljska				
Nagrivanje gvožđa i čelika	max.3	min.130	max.70	[9]
Nagrivanje cinka	125	12,5	nema podataka	
Srbija				
Nagrivanje gvožđa i čelika	1,96	111	101	[7]
Nagrivanje cinka	99,4	12,3	103,3	

Neutralizacija istrošenih radnih rastvora vrši se diskontinuirano, prelivanjem istih u specijalnu kadu namenjenu zato u pogonu za rešavanje otpadnih voda. Kao krajni nus produkt najčešće se javlja mulj. Količina i sastav mulja formiranog od rada pogona za toplo cinkovanje zavisi u prvom redu od toga, da li se proces vodi diskontinuirano ili kontinuirano, od kapaciteta radnih kada, od načina rada i praćenja tehnološkog procesa sa stanovišta koncentracije osnovnih komponenta u rastvoru i ispirnim vodama. Upravljanje kako ostalim vrstama otpada, tako i muljevima, u pogonu podrazumeva praćenje od momenta nastajanja do zbrinjavanja, a to je ujedno jedan od osnovnih zadataka u interesu zaštite životne sredine. Sagledavanje ovog problema ukazuje na dva pozitivna efekta, jedan ekonomski, a drugi posmatran sa aspekta kontrole procesa u okviru tehnološkog postupka, prvenstveno izvršenja zakonskih obaveza po pitanju otpada.

Prema Zakonu o upravljanju otpadom reciklaža je definisana kao ponovna prerada otpadnih materijala u proizvodnom procesu za prvobitnu namenu ili drugu namenu, osim u energetske svrhe.

Pre pristupanja regeneraciji i reciklaži otpada veoma je značajno obaviti dobru karakterizaciju otpada koji ide na dalji tretman. Karakterizacija otpada nastalog u procesu toplog cinkovanja, obuhvata postupak ispitivanja otpada nastalog tokom propisanog tehnološkog postupka površinske zaštite prevlakom toplog cinka, ali svakog od njih pojedinačno. Obaveza je otpadni rastvori budu razdvojeni (otpadni rastvor od odmašćivanja odvojeno od otpadnog rastvora od nagrivanja, odnosno od rastvora od skidanja nekvalitetnih prevlaka), takođe je obaveza da cinkova šljaka bude odvojena od cink-pepela. Posebnu pažnju obratiti na karakterizaciju muljeva od rešavanja otpadnih rastvora u odnosu na karakterizaciju muljeva od rešavanja otpadnih voda. Pri ispitivanju se utvrđuju fizičko-hemijske i hemijske osobine, po potrebi i biološke osobine, pa se na osnovu rezultata ispitivanja i na osnovu toga da li otpad sadrži ili ne sadrži jednu ili više opasnih karakteristika, vrši klasifikacija odnosno svrstavanje otpada na jednu ili više lista otpada, koji se utvrđuje posebnim propisom [10].

3. PRIKAZ RAZVIJENIH TEHNOLOGIJA ZA RECIKLAŽU METALA

Danas se teži tome da se što veće količine, kako tečnog tako i čvrstog otpada podvrgavaju regeneraciji i reciklaži, čime se znatno umanjuje štetan uticaj na okolinu. Reciklaža metalnih jona iz otpada veoma je važna kako zbog zaštite okoline, tako i sa ekonomske tačke gledišta. Iz tih razloga je bitno sagledati mogućnosti regeneracije i reciklaže metalnih jona iz otpada koji nastaju u toku tehnološkog postupka toplog cinkovanja.

U svetu su razvijene različite metode za reciklažu i regeneraciju otpada iz pogona za toplo cinkovanje. Na ovoj problematici dosta se radi, razvijene su metode za regeneraciju otpadnih rastvora (različiti hemijski i termički tretmani, solvetna ekstrakcija, membranski procesi, itd.), kao i metode reciklaže metala iz čvrstog otpada (hidrometalurske metode, metode jonske izmene, elektrolitičke ekstrakcije, itd.). Pregledom literature konstatovano je da se u svetu dosta radi na razvoju procesa reciklaže metala iz otpada nastalog u pogonu toplog cinkovanja, kao i na regeneraciji istrošenih rastvora i čvrstog otpada koji sadrže metale.

3.1 Metode regeneracije otpadnih rastvora

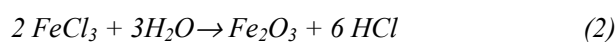
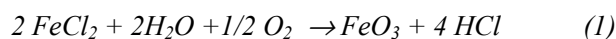
3.1.1. Hemijski tretman otpadnih kiselih rastvora od nagrivanja

U mnogim, naročito malim pogonima toplog cinkovanja otpadni kiselni rastvori od nagrivanja se neutrališu sa krečnim mlekom (10-15% suspenzija kalcijumhidroksida) ili natrijum-hidroksidom, ređe kalijumhidroksidom. Sledi taloženje gvožđe-hidroksida i cink-hidroksida nakon odstožavanja, zatim se dobijeni mulj filtrira i odlaže na deponiju. Osnovni nedostatak ovog procesa je cena skladištenja nastalog mulja, kao i gubitak resursa koji se odlaže. Najčešće je moguće selektivno reciklirati hemikalije iz smeše gvožđe- hidroksida i cink-hidroksida i neutralnih soli. Dodatni problem je što su ovi muljevi kategorisani kao opasan otpad zbog visokog sadržaja hlorida, koji sprečavaju dalje korišćenje otpada. Sličan problem se javlja kod delimično kontaminiranih soli sa različitim koncentracijama cinka u slučaju kada se primenjuje isparenje. Mada daleko više koštaju tehnološki procesi regeneracije istrošenih rastvora kiselina mnogi generatori ulažu u njihovu primenu [11].

3.1.2. Pirohidrolitička metoda za regeneraciju istrošenog rastvora hlorovodonične kiseline

Regeneracija hlorovodonične kiseline iz istrošenih rastvora za nagrivanje sa sprej žarenjem (Ruthenerov proces) primenjen je u oko 80 industrijskih pogona u svetu.

Ključna reakcija u postrojenju za regeneraciju je razgradnja rastvora gvožđe-hlorida u reaktoru. Reakcija se odvija uz prisustvo vodene pare i kiseonika na temperaturi između 316-872 °C. Osnovna reakcija koja se odvija je sledeća:

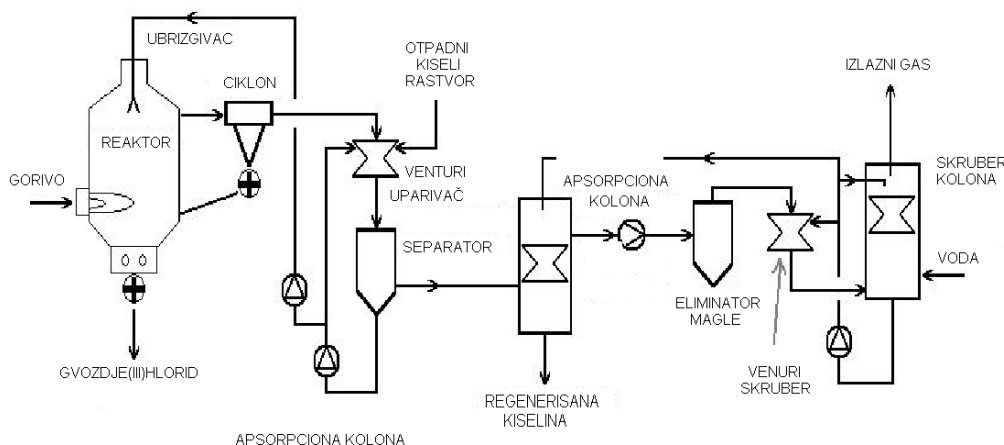


Osnovni tok tehnološkog procesa regeneracije istrošenih rastvora hlorovodonične kiseline prikazan je na slici 1.

Istrošena kiselina se dozira iz rezervoara (kade) u postrojenje za regeneraciju koje se sastoji od: uređaja za prethodno koncentrisanje kiseline koji se naziva Venturijev rekuperator (isparivaču), reaktora za oksid, apsorpcionog stuba i završnog skrubera. Istrošena kiselina se predhodno koncentriše u Venturijevom rekuperatoru korišćenjem toplih gasova iz reaktora za oksid. Tako obrađena kiselina ubrizgava se u obliku spreja kroz brizgaljke u gornji deo reaktora. Iz reaktora, nakon odvijanja prikazanih reakcija (1) i (2), izlaze produkti gvožđe-oksida na jednoj i hloridni gas na drugoj strani. Oksid gvožđa se izvlači sa dna levka reaktora, u struji vazduha (pneumatski transport). Oksid se transportuje u posudu za skladištenje. Izlazni gasovi koji izlaze iz reaktora, prolaze kroz jedan ili dva ciklona da bi se oborila prašina. Hlorodonični gas

se izdvaja iz hladnih izduvnih gasova u adijabatski apsorpcionoj koloni i napušta kolonu u obliku rastvora hlorovodonične kiseline koncentracije $\approx 18\%$ [12].

Izlazni gasovi iz postrojenja imaju veoma mali procenat hlorovodonične kiseline kao dodatak vodenoj pari. Inertni gasovi kao što su azot, kiseonik i ugljendioksid odvoje se iz kolone preko ventilatora. Vodom, koja se dovodi u gasni skruber, uklanja se veći se deo hlorovodonične kiseline iz izlaznih gasova. Zajedno sa ispirom vodom, ova voda se koristi za isisavanje hlorovodonične kiseline iz apsorbera. Malim potpritiskom koji se vlada u reaktoru i celoj instalaciji, a održava se primenom ventilatora odgo-varajuće snage, obezbeđuje se da para i oksidna prašina ne odu u atmosferu.



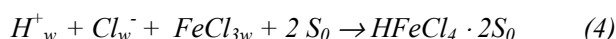
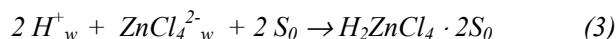
Slika 1 - Dijagram toka osnovnog procesa pogona za regeneraciju istrošene hlorovodonične kiseline

Ovaj tehnološki proces regeneracije istrošenih rastvora hlorovodonične kiseline za nagrizanje veoma je prihvaćen u svetu i postoji više proizvođača opreme koja podržava ovaj proces. Mnogi pogoni u Americi, Evropi i Japanu veoma uspešno posluju. Prednosti ovoga postupka su u tome što se u proces vraća sirovina-hlorovodonična kiselina koncentracije 18 %, a drugi produkt oksid gvožđa je dobar komercionalni proizvod, posebno za čeličane. Važno je istaći da se ovaj tehnološki proces vodi u uslovima koji imaju minimalnog uticaja na životnu sredinu. Zbog važnosti primene nastalih granula gvožđe-oksida, Fe_2O_3 u radu [13] prezentovano je detaljnije istraživanje formiranja Fe_2O_3 čestica preko urađenog laboratorijskog modela reaktora.

3.1.2. Solventna ekstrakcija za odvajanje gvožđa od cinka iz istrošenog rastvora hlorovodonične kiseline

Značajan predmet proučavanja naučnih timova u više decenijskom radu na polju hidrologije je razvoj tehnološkog procesa solventne ekstrakcije radi izdvajanja metala iz otpadnih rastvora od nagrizanja i iz čvrstog otpada. Posebna pažnja posvećena je rege-

neraciji cinka iz otpadnih kiselih rastvora primenom solventne ekstrakcija, kao i razvoj opreme pogodne za sprovođenje tih procesa [14,15]. Tehnološki proces obrade istrošenih kiselih rastvora solventnom ekstrakcijom obuhvata više faza, a svaka faza za sebe predstavlja posebno istraživanje kako od stanja ulaznog rastvora, tako i pitanje primene pogodnog ekstragensa koji se koristi, kao i njegove koncentracije u organskom rastvaraču. Solvatna reakcija može se prikazati preko sledećim reakcijama:



S-ekstragens, (Morris and Short, 1962) [16]

Kao ekstragensi u istraživanjima i praksi korišćeni su: tributil-fosfat (TBP), dibutil fosfonate (DBBP), Cyanex 272[bis(2,4,4,-trimethylpenty) phosphinic acid], Cyanex 301[bis(2,4,4,-trimethylpenty) dithiophosphinic acid], Cyanex 302[bis(2,4,4,-trimethylpenty) monothiophosphinic acid] [17, 18, 19, 20].

Problem koji se javlja kod primene solvetne ekstrakcije je veći broj koraka (minimalno trostepeni proces), mali stepen ekstrakcije cinka u TBP (tributilfosfat) što uslovljava korišćenje koncentrovanog rastvora estragensa u kerozinu od 80%.

Evidentno je, da primena procesa ekstrakcije za regeneraciju zahteva dobru pripremu rastvora, što podrazumeva redukciju gvožđa(III) u gvožđe(II), ekstrakciju cinka(II) sa 5-10 zapremina viška TBP, ispiranje TBP faze onečišćene sa gvožđe(II) sa malim zapreminama vode, kao i reciklažu prečišćavanjem i desorpcijom cinka sa vodom. Kako se dobija rastvor cink-hlorida male koncentracije, preporučuje se uparavanje, a prema nekim autorima i naknadni elektrolitički tretman [21,22].

3.1.3. Tehnološki proces regeneracije istrošenog otpadnog rastvora hlorovodonične kiseline od nagrizanja primenom sumporne kiseline koristi se za odvajanje gvožđa kristalizacijom u obliku gvožđe(II)sulfata heptahidrata.

U reaktor za regeneraciju uvodi se otpadna hlorovodonična kiselina i sumporna kiselina. Količina sumporne kiseline određuje se proračunom na osnovu vrednosti koncentracije gvožđa prisutnog u rastvoru. Rastvor se transportuje u kristalizer gde se zagreva na temperaturu na kojoj dolazi do isparavanja hlorovodonične kiseline. Para iz kristalizera uvodi se u hladnjak u kome dolazi do njene kondenzacije. U kristalizeru ostaje koncentrovani rastvor gvožđe(II) sulfata koji kristališe sa sedam molekula vode i kao takav ima tržišnu vrednost.

Prednosti ove metode su višestruke: ušteda u energiji, ušteda u hemikalijama neophodnim za proces kristalizacije, nusproizvodi su komercijalni, a ulazna sirovina je jeftina sumporna kiselina.

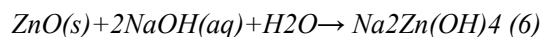
3.2. Metode regeneracije čvrstog otpada

Cink se lako reciklira i otprilike 30% celokupne potrošnje cinka potiče iz sekundarnih sirovina. Međutim otpad iz procesa galvanizacije se ne može tako brzo i jednostavno vratiti u tok proizvodnje. Postoje više različitih metoda koje se primenjuju u industriji ili su razvijene na laboratorijskom nivou, a daju mogućnost regeneracije i reciklaže cinka iz čvrstog otpada [23].

3.2.1 Metoda luženja čvrstog otpada na bazi cinka rastvorom natrijum-hidroksida

Čvrsti otpad na bazi cinka je ulazna sirovina koja se ubacuje u reaktor. Reaktor se nakon šaržiranja spušta u tank sa vrućim rastvorom (70-90 °C) vodenog rastvora NaOH koncentracije 250-440 g/dm³.

Proces rastvaranja cinka iz čvrstog otpada natrijum-hidroksidom može se predstaviti sledećim reakcijama:



Rastvor zasićen cinkom se može regenerisati u elektrolitičkim ćelijama za regeneraciju cinka. Ćelije su opremljene katodama od čelika legiran magnezijumom.

Za dobijanje 1 kg cink praha potrebno je da kroz ćeliju prođe 1 000 Ah. Potrošnja energije je prosečno 4,4 kWh po kilogramu cink praha. Rastvor natrijum-hidroksida se nakon elektrolize vraća u tank za luženje otpada. Metoda se primenjuje na industrijskom nivou [24, 25,26].

3.2.2. Hidrometaluška metoda regeneracije cinka iz pepela

Tokom procesa toplog cinkovanja kao čvrsti otpad formira se i pepeo sa određenim sadržajem cinka. Pepeo se luži razblaženom sumpornom kiselinom i glavne nečistoće, kao što su Fe, Cd, Cu i organske komponente uklanjaju se taloženjem kontrolom pH vrednosti tokom luženja, a kao reagens za neutralizaciju dodaje se ZnO. Dodatno prečišćavanje i uklanjanje organskih materija vrši se tretiranjem rastvora preko aktivnog uglja i na kraju se vrši proces cementacije. Iz prečišćenog lužnog rastvora taloži se cink-hidroksi-karbonat. Metalni cink se izdvaja elektrolitički iz elektrolita koji se dobija tretiranjem cink-hidroksi-karbonat razblaženom sumpornom kislinom [27].

3.2.3. Metoda luženje prašine i pepela na bazi cinka rastvorom amonijum-hlorida

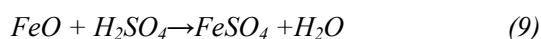
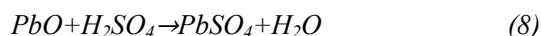
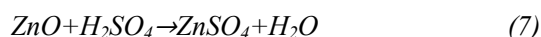
Prečišćavanje i regeneracija cinka iz otpadne prašine iz gasova (prašina prikupljena iznad kade za fluksiranje i cinkovanje), kao i šljaka koja se prikuplja sa površine kade za cinkovanje u obliku cink amonijum-hlorida odvija se u više faza. Prva faza podrazumeva luženje čvrstog otpada 23% vodenim rastvorom amonijum-hlorida, pri čemu dolazi do rastvaranja cinka, cink-oksida, a kao nerastvorni ostatak ostaju gvožđe-oxid, bakar-oxid, olovo-oxid i drugi oksidi. Luženje se odvija na povišenim temperaturama (90 °C). Nakon razdvajanja faza, rastvor se tretira elementarnim cinkom pri čemu dolazi do dodatnog uklanjanja nečistoća precipitacijom (olovo, bakar, kadmijum). Odvajanjem tečne i čvrste faze dobija se rastvor koji po hemijskom sastavu odgovara cink amonijum-hloridu, a podešavanjem količine dodatog amonijum-hlorida može se dobiti dvoguba sa različitim odnosom cink-hlorida i amonijum-hlorida (ZnCl₂xNH₄Cl; ZnCl₂x2NH₄Cl, ZnCl₂x3NH₄Cl, ZnCl₂x6NH₄Cl). Hemijskom analizom se potvrđuje sastav rastvora cink amonijum-hlorida, koji se, ako je odgo-

varajućeg sastava, može odmah koristiti kao rastvor za fluksiranje [28,29].

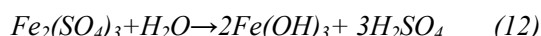
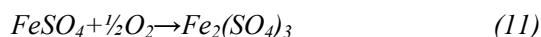
3.2.4. Metoda luženja čvrstog otpada na bazi cinka otpadnom akumulatorskom sumpornom kiselinom

Čvrsti otpad cinka, koji je ulazna sirovina, po hemijskom sastavu je cink-oksidi, metalni cink, mulj iz neutralizacionog postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda i legure cinka sa određenim sadržajem nečistoća.

Proces luženja čvrstog otpada na bazi cinka sumpornom kiselinom može se predstaviti sledećim reakcijama:



Olovo-sulfat koji se formiraju pri procesu luženja ostaju u rastvoru u okviru svojih proizvoda rastvorljivosti. Gvožđe će se ukloniti iz lužnog rastvora, bez značajnih gubitaka cinka, kontrolom pH vrednosti i podešavanjem na vrednost od oko 4 pri oksidacionim uslovima, doći će do taloženja gvožđe(III)-hidroksida. Proces uklanjanja gvožđa može se predstaviti preko sledećih jednačina:

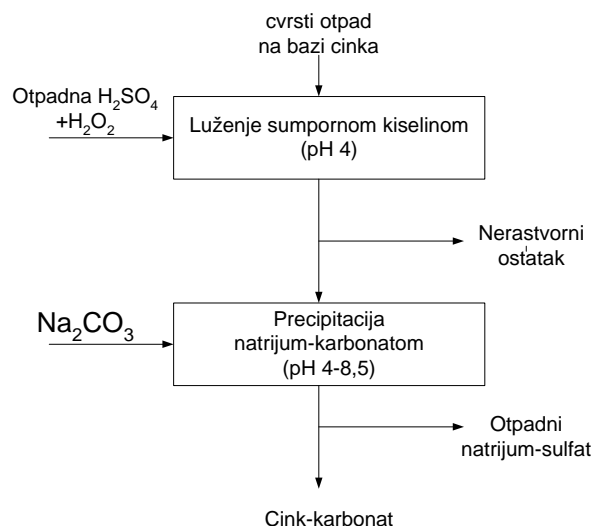


Rastvor cink-sulfata je pogodan za elektrolitičko izdvajanje cinka ili za precipitaciju cinka u obliku nerastvornih jedinjenja radi uklanjanja još nekih prisutnih nečistoća. Kao agens za precipitaciju može se upotrebiti natrijum-karbonat, pri čemu će se cink taložiti u obliku cink-karbonata. Proces precipitacije cinka može predstaviti sledećom jednačinom:



Proces precipitacije počinje na pH 4, a potpuno precipitacija teče na pH 8,5 što omogućava dobijanje jedinjenja bez prisustva hlorida, čak i ako se cink-karbonat izdvaja iz hloridnih rastvora. Dobijeni cink-karbonat je pogodna sirovina za dobijanje cink-oksida.

Procesa luženja čvrstog otpada na bazi cinka otpadnom akumulatorskom sumpornom kiselinom i dobijanje cink-karbonata prikazan je na slici 3 [30, 31].



Slika 3 - Prikaz procesa luženja čvrstog otpada na bazi cinka otpadnom akumulatorskom sumpornom kiselinom i dobijanje cink-karbonata

5. ZAKLJUČAK

Regeneracija kiselina iz otpadnih kiselih rastvora od nagrizanja i reciklaža metala iz čvrstog otpada i muljeva nastalih u procesu toplog cinkovanja, veoma su važni, kako zbog zaštite okoline, tako i sa ekonomske tačke gledišta. Iz tih razloga bitno je izvršiti izbor najpogodnijeg rešenja regeneracije i reciklaže otpada koji nastaju u toku tehnološkog postupka toplog cinkovanja.

Od tehnoloških postupaka najčešće istraživanih i primenjenih u svetu, kada je u pitanju regeneracija otpadnih kiselih rastvora od nagrizanja, citiraju se kroz radove i iskustva iz prakse pirohidrolitička metoda i solvetna ekstrakcija. Pirohlitičkom obradom otpadnih rastvora hlorovodonične kiseline od nagrizanja u pogonu toplog cinkovanja, kao produkti dobijaju se hlorovodonična kiselina koncentracije od 18% i granule gvožđe oksida. Primena solvetne ekstrakcije za reciklažu cinka i gvožđa iz otpadnog rastvora od nagrizanja dosta je ispitivana, a sam proces odvija se kroz više faza. Da bi se dobile soli potrebne koncentracije nužno je dodatno prečišćavanje, uparavanje, a često se preporučuje i elektrolitička obrada. Koji će tehnološki proces regeneracije biti odabran ključni su ekološki i ekonomski pokazatelji.

Reciklaža metala iz čvrstog otpada nastalog u pogonu toplog cinkovanja moguća je i efikasna kako zbog zaštite životne sredine, tako zbog ekonomskih pokazatelja.

Metoda luženja čvrstog otpada na bazi cinka rastvorom natrijum-hidroksida primenjuje se za čvrsti otpad sa određenim sadržajem metalnog cinka i cink

oksida. Primenom ove metode omogućava efikasno uklanjanje gvožđa i izdvajanje cinka elektrohemijskim putem iz alkalnog rastvora.

Hidrometaluška metoda regeneracije cinka iz cink pepela dovodi do efikasne reciklaže cinka iz pepela, uklanjanja primesa i dobijanja čistog cink-hidroksikarbonata.

Metoda luženje prašine i pepela na bazi cinka rastvorom amonijum-hlorida omogućava dobijanje dvo-gube soli sa različitim odnosom cink-hlorida i amonijum-hlorida, koji se se vraća u tehnološki postupak toplog cinkovanja.

Primenom metode luženja čvrstog otpada na bazi cinka otpadnom akumulatorskom sumpornom kiselinom, i daljim tretmanom dobija se cink-karbonat je pogodna sirovina za dobijanje cink-oksida.

Zahvalnost

Ovaj rad je potpomognut od strane Ministarstva za nauku Republike Srbije (MNTR 19026) u okviru programa tehnološkog razvoja.

LITERATURA

- [1] B. Petrović, V.Gardić, Zaštita materijala, 50, 1 (2009) 47-51.
- [2] B.Petrović, V.Gardić, Lj.Mišić, Lj.Miličić, M.Aćimović, Reciklaža i održivi razvoj, 1,2 (2008)77-82.
- [3] B.Petrović, V.Gardić, Lj.Mišić, Lj.Miličić, M.Aćimović, Strategija upravljanja otpadom u pogonu toplog cinkovanja, III simpozijum "Reciklažne tehnologije i održivi razvoj" sa međunarodnim učešćem, Zbornik radova, Soko Banja, 2008, 270-275.
- [4] V.Gardić B. Petrović, Zaštita materijala, 50, 1 (2009) 43-46.
- [5] V.Gardić, B.Petrović, Lj.Mišić, A.Ivanović, Z.Bojović, Pregled metoda regeneracije otpadnih rastvora iz pogona za vruće cinkovanje, III simpozijum "Reciklažne tehnologije i održivi razvoj" sa međunarodnim učešćem, Zbornik radova, Soko Banja, 2008, 384-389.
- [6] V.Gardić, B.Petrović, T.Apostolovski-Trujić, A. Ivanović, Lj.Mišić, Metode reciklaže tećkih metala iz čvrstog otpada pogona za toplo cinkovanje, IV SIMPOZIJUM, "Reciklažne tehnologije i održivi razvoj", Zbornik radova, Kladovo, 2009, 84-88.
- [7] B.Petrović, V.Gardić, Lj.Miličić, Karakterizacija i reciklaža otpada iz procesa toplog cinkovanja, IV SIMPOZIJUM, "Reciklažne tehnologije i održivi razvoj", Zbornik radova, Kladovo, 2009, 79-81.
- [8] Göpfert B.: Rückgewinnung von Zinc aus zinckhaltigen Abfällen der feuerverzinkungsindustrie-Ökologische und ökonomische Bewertung, ABAProjektbericht, 1998.
- [9] Melerowicz R.: Recykling Wewnetrzny i Zewnetrzny w Ocynkowniach, Polskie Towarzystwo Cynkownikow, Materiały Pokonferencyjne, II Sympozijum Cynkownikow Polskich, 1995, 97.
- [10] B.Petrović, Z.Radojević, M.Savić, V.Gardić, Zaštita materijala, 50(2009)broj 2, 115-119.
- [11] M.Regel-Rosocka, A.Cieszynska, M.Wisniewski, Polish journal of chemical technology, 9, 2, 2007, 42-45.
- [12] US Patent 6210650- Process for regenerating hydrochloric acid from pickling plants
- [13] M.Beck, V. Scherer, S.Wirtz, Chemical engineering & technology, 28,6 (2005), pp 659-663.
- [14] M.Rozenblant, M.Regel-Rosocka, J.Szymanowski, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 38 (2004) 121-129.
- [15] M.Regel-Rosocka, M.Rozenblant, R. Nowaczyk, M. Wisniewski, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 39 (2005) 99-106.
- [16] M.Rozenblat, M.Regel-Rosocka, J.Szymanowski, Metal Removal from Spent Pickling Solution of High Zinc(II) Concentration, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 38 (2004) 121-129.
- [17] M.B.Mansur, S.D.Ferreira Rocha, S.Magalhaes, Journal of hazardous materials, 150(2008)669-678.
- [18] A.Grzeszczyk, M.Regel-Rosocka, Hydrometallurgy, 86, 1-2 (2007) 72-79.
- [19] M.Regel-Rosocka, Separation and Purification Technology, 66,1(2009)19-24.
- [20] R.Cierpiszewski, I.Miesiac, M.Regel-Rosocka, A. M. Sastre, J.Szymanowski, Industrial & engineering chemistry research 41,3(2002)598-6
- [21] J.Niemczewska, R. Cierpiszewski, J.Szymanowski, Mass transfer of zinc (II) extraction from hydrochloric acid solution in the Lewis Cell, desalination, 162 (2004)169-177.03.
- [22] W.Qin, W.Li, Z.Lan, G.Qui, Minerals Engineering, 20,7(2007)694-700.
- [23] P.Dvorak, J.Jandova, Acta Metallurgica Slovaca, 12 (2006) 90-94.
- [24] G.Vourlias, N.Pistofidis, EI.Pavlidou, G. Stergioudis, E.Polychroniadis, Journal of optoelectronics and advanced materials, 9(2007)2937-2942.
- [25] P. Guillaume, N.Leclers, C.Boulanger, F.Lapicque, J.Appl.Electrochem.37(2007)1237-1243.
- [26] L.Mure, G.maurin, L.Oniciu, S.Avram, Hydrometallurgy, 40 (1996) 335-342.

- [27] P.Dvorak, J.Jandova, Hydrometallurgy, 77,1 (2005) 29-33.
- [28] Z.Huajun, G.Zhenghai, Z.Jinhuan, Hydrometallurgy, 89,3 (2007) 369-373.
- [29] Z.Huajun, G.Zhenghai, Z.Jinhuan, Hydrometallurgy, 89,3 (2007) 369-373.
- [30] F.Hewaidy, H.O.Sabra, E.H.Nassif, Powder technology, 24,2 (1979) 245-250.
- [31] M.A.Rabah, A.S.El-Sayed, Hydrometallurgy, 37,1 (1995) 23-32.

SUMMARY

THE DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY METAL RECOVERY FROM HAZARDOUS WASTE IN HOT DIP GALVANIZING PLANTS

In hot-dip galvanizing plants to carry out new product of steel with zinc coating for corrosion protection, but and five type of byproducts are formed: zinc dross, zinc ash, zinc fumes, spent solutions and waste waters. The sludges as byproducts to begin after treatments of waste water and spent solutions. All presented byproducts belongs to wastes and mainly to hazardous wastes. The management of this type waste are a complicated and delicated work. The regeneration and recycling of presented waste are desirable. In this work are presented development trend of recovery technology metal from hazardous waste.

Key wods: regeneration, recycling, hot dip galvanizing, hazardous waste, zinc