

Kilka słów o oczyszczaniu ścieków galwanicznych

Dbając o coraz lepsze zabezpieczenia antykorozyjne z wykorzystaniem różnych oferowanych przez galvanotechnikę powłok, nie możemy zapomnieć o efekcie końcowym naszych zabiegów, jakim są ścieki i osady poprocesowe.

Podstawowym zadaniem oczyszczania ścieków galwanicznych jest taka ich obróbka, by odpowiadały warunkom jakie powinny spełniać ścieki odprowadzane do kanalizacji miejskiej, wód powierzchniowych i gleby. Na spełnienie tych warunków ma wpływ prawidłowe gospodarowanie wodą w procesie galwanicznym oraz właściwy dobór technologii oczyszczania ścieków, która zagwarantuje optymalny przebieg tego procesu.

Ścieki powstające w procesie galwanicznym zależnie od stosowanej technologii nakładania powłok można podzielić na cztery podstawowe grupy:

- ścieki chromowe zawierające Cr(VI) oraz inne składniki kąpeli do chromowania, chromianowania, trawienia miedzi i stopów;
- ścieki cyankowe zawierające cyjanki proste, cyjanki kompleksowe, jony metali (np. Zn, Cu,) i inne substancje wchodzące w skład kąpeli galwanicznych;
- ścieki kwaśno-alkaliczne zawierające w zależności od stosowanej technologii i składu kąpeli procesowych kwasy mineralne (siarkowy, azotowy, fosforowy, fluorowodorowy i inne), alkalia (wodorotlenki sodu, potasu, węglan sodowy), sole mineralne (krzemiany, fosforany), metale (żelazo, nikiel, miedź, cynk) oraz środki powierzchniowo czynne (zwilżacze);
- ścieki zaolejone zawierające oleje i tłuszcze z procesów mycia i odtłuszczania występujące często w postaci emulgowanej.

Źródłem wymienionych ścieków są wszystkie procesy płukania oraz zrzuty płuczek bezodpływowych i zużytych kąpeli procesowych.

Ścieki z procesów płukania charakteryzują się ciągłym spływem i stosunkowo niewielkim stężeniem zanieczyszczeń. Ilość ścieków z płukania zależy od wielkości produkcji i w znacznym stopniu od przyjętej technologii płukania. Najbardziej oszczędne jest płukanie kaskadowe wielostopniowe. Zanieczyszczenia wód płuczących to przede wszystkim składniki kąpeli wynoszone na obrabianych przedmiotach. Ilość wynoszonych kąpeli zależy głównie od powierzchni i kształtu poddanych obróbce detali, ale również od czynników fizycznych takich jak: gęstość, lepkość i zwilżalność.

Ścieki ze zrzutu płuczek bezodpływowych można określić jako ścieki o stężeniu średnim. Wysokie stężenie ścieków dotyczy głównie zrzutów zużytych kąpeli procesowych po odtłuszczaniu i trawieniu oraz chromianowaniu powłok cynkowych.

Ścieki galwaniczne zawierają rozpuszczone substancje nieorganiczne, takie jak:

- kwasy mineralne (np.: siarkowy, solny, azotowy, fosforowy, fluorowodorowy),
- alkalia (np.: wodorotlenki: sodu, potasu, wapnia; węglany: wapnia, sodu),
- sole mineralne (np.: fosforany, krzemiany, borany),
- sole metali (np.: żelaza, niklu, miedzi, cynku, chromu).

Szkodliwy wpływ zawartych w ściekach metali polega zarówno na ich toksyczności, jak i działaniu mechanicznym (osady wodorotlenków). Obecność metali może wpływać na zmianę pH wody, ilość rozpuszczonego tlenu w wodzie, jej właściwości organoleptyczne itp. Jednymi z najbardziej toksycznych metali są chrom, kadm, ołów, cynk i miedź, które działają hamująco na życie i rozwój organizmów wodnych oraz na procesy samooczyszczania wód. Większość zanieczyszczeń toksycznych nie jest usuwana ze ścieków w oczyszczalniach miejskich i przedostają się do wód powierzchniowych. Metale te odprowadzane ze ściekami do kanalizacji miejskiej oddziałują szkodliwie na pracę oczyszczalni biologicznych. Hamują, a wręcz uniemożliwiają biochemiczny rozkład substancji organicznych zawartych w ściekach. Kolejnymi niebezpiecznymi składnikami ścieków galwanicznych dla wód naturalnych oraz miejskich urządzeń kanalizacyjnych są kwasy mineralne, azotyny, olej i tłuszcze i syntetyczne środki powierzchniowo czynne. Wskutek zmian odczynu pH i zmian stężenia, jak również przez chemiczne strącanie, powstają osady, które mają szkodliwy wpływ na mikroorganizmy i ryby żyjące w zbiornikach wodnych.

Powyższe zagrożenia określają konieczność i stopień oczyszczania ścieków przemysłowych, szczególnie gdy zawierają one metale ciężkie i inne substancje toksyczne: wolne kwasy i zasady, oleje i tłuszcze.

Jedne z najbardziej toksycznych składników ścieków odprowadzanych z galwanizerni to cyjanki. Ich stężenia, trujące dla ryb i innych organizmów wodnych, są rzędu dziesiątych części mg/dm^3 . Toksyczność cyjanów zwiększa się przez zwiększanie pH, temperatury wody oraz zawartości soli mineralnych. Duże znaczenie ma tu również obecność metali związanych z cyjankami. Nawet bardzo trwałe cyjanokowe aniony kompleksowe, np. żelazo- i żelazicyjanki, mogą w odpowiednich warunkach pod wpływem działania światła słonecznego ulegać rozkładowi fotochemicznemu, wytwarzając wolne jony CN^- .

Chemiczne metody oczyszczania ścieków

Oczyszczanie ścieków polega na chemicznym strąceniu metali występujących w ściekach i ich neutralizacji, czyli nadaniu właściwego zgodnego z przepisami pH oraz oddzieleniu i odwodnieniu powstałych w procesie osadów.

Chemiczne metody oczyszczania ścieków galwanicznych są szeroko omawiane w wielu publikacjach, gdzie przedstawiane są schematy technologiczne i szczegółowe zapisy reakcji chemicznych zachodzących procesów. By nie powielać często rozbudowanych wywodów teoretycznych, omówię te procesy z bardziej praktycznego punktu widzenia.

Oczyszczanie ścieków chromowych

Oczyszczanie chemiczne polega na redukcji zawartego w ściekach chromu VI (Cr^{6+}) do chromu III (Cr^{3+}). Chrom trójwartościowy można łatwo strącić w postaci wodorotlenku chromu $\text{Cr}(\text{OH})_3$. W praktyce redukcja chromu jest podstawową metodą neutralizacji chromu VI. Proces redukcji prowadzi się najczęściej za pomocą pirosiarczynu sodowego – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ i siarczynu sodowego – Na_2SO_3 oraz dwutlenku siarki – SO_2 (duże instalacje), które są wprowadzane do ścieków. W efekcie zachodzących reakcji tworzy się jon redukujący HSO_3^- . Redukcja chromu z udziałem tego jonu zachodzi w środowisku kwaśnym. W celu szybkiej redukcji należy obniżyć pH kwasem siarkowym do wartości $\leq 2,5$ i dodać np. pirosiarczan sodowy w ilości ok. 180 g na 100 g CrO_3 . W takich warunkach reakcja redukcji zachodzi w czasie około 2 minut. Po przeprowadzeniu redukcji chromu VI do chromu III należy podnieść pH w celu wytrącenia z roztworu wodorotlenku chromu $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Optymalne warunki dla w/w procesu to pH o wartości 6,5–8,5.

Oczyszczanie ścieków cyjanowych

Oczyszczanie chemiczne tego typu ścieków polega na utlenieniu cyjanów silnym utleniaczem. W praktyce najczęściej stosowanymi utleniaczami są związki chloru, takie jak podchloryn sodowy (NaOCl) i chlor w postaci gazowej (Cl_2). Chlorowanie stosuje się do

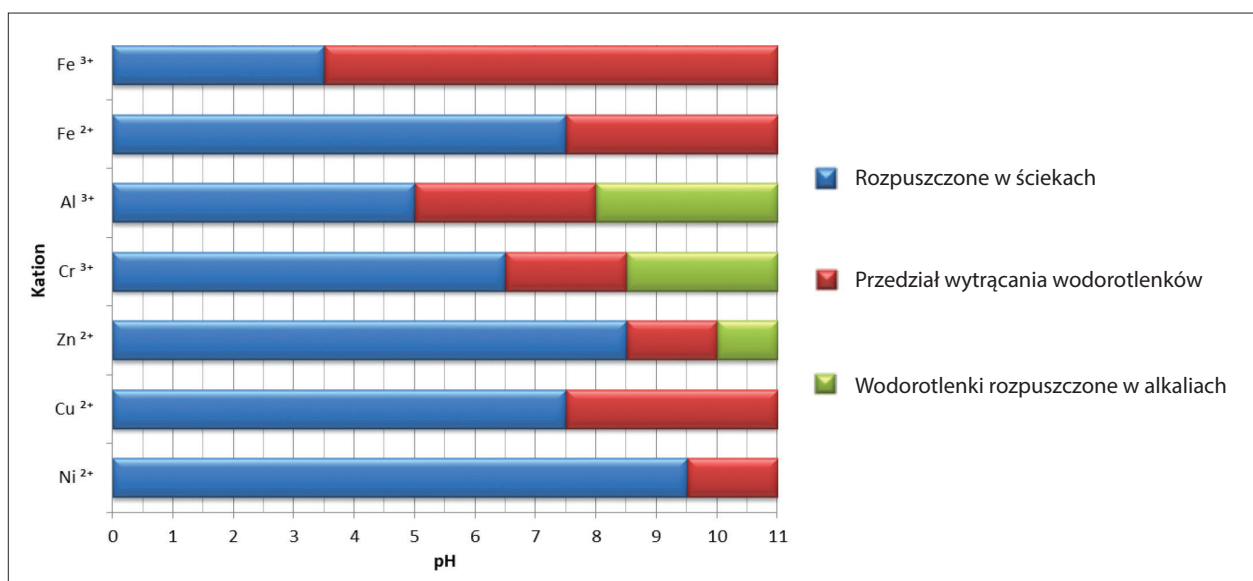
oczyszczania ścieków, w których stężenie CN^- nie przekracza 1 g/dm^3 . Złożone reakcje zachodzące w czasie utleniania są reakcjami egzotermicznymi co powoduje wzrost temperatury obrabianych ścieków. Przy stężeniu $1 \text{ g/dm}^3 \text{ CN}^-$ wzrost temperatury nie przekracza 5°C , co nie stwarza niebezpieczeństwa uwolnienia z roztworu powstającego w pierwszej fazie utleniania, silnie trującego chlorocyjanu (CNCl). Chlorocyjan przechodzi do postaci gazowej w temperaturze 38°C . Wzrost temperatury i pH skraca czas zachodzących reakcji. W praktyce parametry dla tego procesu to $\text{pH} > 11$ oraz 10% nadmiar podchlorynu sodowego (NaOCl) w stosunku do ilości stechiometrycznej. Przy takich parametrach czas reakcji wynosi około 15 minut. W przypadku utleniania ścieków zawierających związki kompleksowe miedzi $\text{Cu}(\text{CN})_4$ i cynku $\text{Zn}(\text{CN})_4$ nadmiar podchlorynu sodowego powinien sięgać 20%, a czas reakcji należy wydłużyć do 1 godziny. Utlenianiu nie ulegają związki kompleksowe żelaza, a kompleksowe związki niklu wymagają bardzo długiego czasu utleniania. Dlatego należy dbać o to, by nie mieszać ścieków zawierających żelazo i nikiel ze ściekami cyjanowymi.

Ścieki po procesie utleniania należy połączyć ze ściekami kwaśno-alkalicznymi o odczynie kwaśnym i ściekami chromowymi po redukcji chromu o $\text{pH} < 2,5$. Trzeba mieć jednak na uwadze, że dozowany w nadmiarze utleniacz, może doprowadzić do ponownego utlenienia zredukowanego wcześniej chromu. Połączenie ścieków kwaśnych i chromowych ze ściekami po utlenieniu cyjanów obniża stężenie cyjanianów (CNO^-) i przyspiesza ich rozkład.

Ścieki kwaśno-alkaliczne

Oczyszczanie ścieków kwaśno-alkalicznych polega na ich neutralizacji, w czasie której wytrącane są metale w nich zawarte w postaci trudno rozpuszczalnych wodorotlenków. Do strumienia ścieków kwaśno-alkalicznych dodaje się zazwyczaj alkaliczne ścieki cyjanowe po procesie utleniania i kwaśne ścieki chromowe po procesie redukcji, w celu ich wzajemnej neutralizacji. Zabieg ten obniża zużycie reagentów neutralizacyjnych.

Reagentami neutralizacyjnymi jest najczęściej kwas siarkowy – H_2SO_4 , wodorotlenek sodu – NaOH lub wodorotlenek wapnia – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w postaci zawiesiny. W większości przypadków ścieki z galwanizerni mają odczyn kwaśny. Neutralizacja ścieków o kwaśnym odczynie prowadzona mlekiem wapiennym (wodorotlenkiem wapnia) tworzy więcej osadów, ponieważ powstające w ten sposób sole kwasu siarkowego – H_2SO_4 , fosforowego – H_3PO_4 i fluorowodorowego – HF nie są rozpuszczalne. Rozpuszczalne sole tworzy kwas solny i azotowy. Przy zastosowaniu do neutralizacji wodorotlenku sodu ilości osadów są mniejsze, ponieważ wszystkie powstające sole sodowe są rozpuszczalne. Obniżenie ilości osadów wiąże się jed-



Rys.1. Optymalne wartości pH pozwalające na wytrącenie wodorotlenków niektórych metali zawartych w ściekach

nak ze wzrostem zasolenia ścieków oczyszczonych. Stosowanie wodorotlenku sodowego do neutralizacji ścieków zawierających chrom III, powoduje powstawanie w środowisku alkalicznym rozpuszczalnych soli kompleksowych o wzorze ogólnym $[\text{Cr}(\text{OH})_{3+n}]^n$. Zjawisko to nie występuje przy zastosowaniu wodorotlenku wapnia.

W celu wytrącenia ze ścieków jak największej ilości zawartych w nich metali, należy zwrócić uwagę na optymalny dobór pH zneutralizowanych ścieków. Jeżeli galvanizernia wykonuje jeden rodzaj pokryć, np. cynkowanie, to pH końcowe ścieków powinno wynosić od 8,5 do 10. Należy jednak zadbać, by pH nie przekroczyło 10, ponieważ wtedy nierozpuszczalny wodorotlenek cynku $\text{Zn}(\text{OH})_2$ przejdzie w rozpuszczalny kompleks cynkanowy $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Optymalne wartości pH pozwalające na wytrącenie wodorotlenków niektórych metali zawartych w ściekach przedstawiono na rys. 1.

Bardzo ważnym etapem oczyszczania ścieków, jest oddzielenie powstałych podczas neutralizacji zawiesin od ścieku oczyszczonego. Sedymentacja zawiesin jest procesem długotrwałym (kilka do kilkunastu godzin) i często nie zachodzi w pełni, ze względu na częściowo koloidalny charakter zawiesiny. Proces sedymentacji można znacznie usprawnić i przyspieszyć, stosując powszechnie dziś dostępne koagulanty i floculanty.

W przypadku dużej ilości zawiesin powstałych po neutralizacji można zastosować tylko floculant, którego zadaniem jest agregacja cząstek z zawiesiny. Zastosowanie floculantów znacznie skraca czas sedymentacji wytworzonych osadów oraz ułatwia ich odwadnianie. Odwadnianie osadów poneutralizacyjnych odbywa się najczęściej grawitacyjnie (workownice) lub ciśnieniowo (prasy filtracyjne).

Stały rozwój technologii antykorozyjnych stwarza też nowe wyzwania w zakresie oczyszczania ścieków. Przykładem niech będzie technologia stopowa cynk-nikiel. Ścieki po tym procesie zawierają niewielkie ilości cyanków, które powstają w trakcie trwania procesu elektrolizy w obszarze anodowym. Zawierają również związki kompleksowe niklu, wprowadzane do elektrolitu w celu otrzymania powłoki stopowej ZnNi. Ścieki tego typu powinny stanowić niezależną nitkę, poddawaną osobnej obróbce. Najczęściej stosowane metody to: utlenienie cyanków, a następnie dekompleksacja, chemiczne strącanie niklu i cynku lub zastosowanie wyparek próżniowych. Nie można tu pominąć najnowszej technologii, jaką jest odwrócona osmoza (Reverse Osmosis – RO). Jest to najmłodsza, prężnie rozwijająca się od około 20 lat, metoda oczyszczania wody i ścieków. W branży galwanicznej stosowana jest do produkcji czystej demineralizowanej wody, niezbędnej w wielu procesach technologicznych. Oczyszczanie ścieków tą metodą pozwala na znaczny odzysk wody do ponownego wykorzystania w procesach płukania. Wydajność dostępnych dziś urządzeń przemysłowych znacznie przewyższa ilość wytwarzanych przez linie galwaniczne ścieków, co pozwala na ich elastyczny dobór oraz ewentualną rozbudowę. Skuteczność urządzeń sięga 75% odzyskanej wody. Pozostałe 25% stanowi wysoko stężony koncentrat, który można poddawać odwodnieniu na wyparkach próżniowych.

mgr inż. Bogusław Gulbiński

Partner ds. Technologicznych
Dyrektor Techniczny
Galvano-Partners Sp. z o.o. Sp. k.