

TRETMAN OTPADNE VODE NASTALE PROCESOM GALVANSKO-HEMIJSKE ZAŠTITE

Prof.dr. Božidarka Arsenović, email: bokijevmail@gmail.com

Internacionalni univerzitet Travnik u Travniku, Ekološki fakultet Travnik,
„Orao“ a.d. za proizvodnju i remont, Bijeljina,
Republika Srpska, Bosna i Hercegovina

Sažetak: U radu je prikazan pristup problemu rješavanja otpadnih voda koje nastaju u postupcima površinske antikorozivne zaštite metala u „Orao“ a.d. Bijeljina. Proces površinske zaštite metala odvija se u sedam instaliranih linija u kojima se, kao posljedica međufaznih operacija štednog i protočnog ispiranja, kao i regenerativnih procesa, pojavljuju inpozantne količine otpadnih voda. Po karakteru nastanka, otpadne vode sadrže: slobodne kiseline i baze; specifične kontaminante: cijanide, hromate i nitrate i otopljene teške metale: Fe, Cd, Ni, Cu, Zn, Ag i dr. Takođe, u radu su prikazani rezultati analize vode, za dva kvartala prethodne godine, koja je prečišćena u postrojenju galvansko-hemijske zaštite a.d. „Orao“ u Bijeljini. Dobijeni rezultati su upoređeni sa propisanim vrijednostima zakonske regulative u Republici Srpskoj o ispuštanju vode u kanalizacione sisteme i vodotokove.

Ključne riječi: otpadne vode, galvansko-hemijska zaštita, jonski izmjenjivači

WASTEWATER TREATMENT ARISING FROM THE PROCESS OF GALVANIC-CHEMICAL PROTECTION

Abstract: This paper shows an approach to solving waste water and polluted air issues which result from surface corrosion protection of metals performed in „Orao“ a.d. Bijeljina. Surface metal protection is carried out on seven installed lines. These lines, due to interphase rinsing in baths with industrial water and baths with flowing demi water, and regenerative processes, produce imposingly huge volumes of waste water. Based on type of occurrence, waste waters contain: free acids and alkali; specific pollutants: cyanids, chromatic and nitrated steels: Fe, Cd, Ni, Cu, Zn, Ag, etc. Also, in this paper presents results of water analyse, for two quarters last year, which is treated in the plant of electroplating chemical protection joint-stock company for production and overhaul „Orao“ in Bijeljina. The results were compared with the legislation in the Republic of Serbian on the release of water into sewers and waterways.

Key words: waster water, galvanic-chemical protection, ion echangers

UVOD

Tehnološki proces galvansko-hemijske zaštite, prema kvalitativno-kvantitativnim karakteristikama, predstavlja jedan od najkompleksnijih zagađivača otpadnih voda [2]. Ovaj proces zahtijeva sukcesivno potapanje predmeta u više rastvora gdje 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. Zbog toga se predmeti, prije prelaska u sledeću fazu obrade, moraju dobro isprati [1,2]. To ispiranje prouzrokuje stvaranje otpadnih voda koje sadrže: slobodne kiseline i baze; specifične kontaminante: cijanide, hromate i nitrate i otopljene teške metale: Fe, Cd, Ni, Cu, Zn, Ag i dr. Takođe, usljed isparavanja sa površina industrijskih rastvora i šticeđenih dijelova u fazama zaštite, nastaje zagađeni vazduh koji se, prije ispuštanja u okolinu, mora prečistiti [1,4].

U radu su prikazani, kako postupci, tako i mehanizmi procesa tretmana otpadnih voda nastalih u procesu galvansko-hemijske zaštite. Rad predstavlja kratak osvrt na ekološki aspekt tretmana otpadnih voda nastalih u procesu galvansko-hemijske zaštite metalnih dijelova, kao rezultatu poštovanja propisane zakonske regulative u Republici Srpskoj u oblasti otpadnih voda i emisije zagađujućih materija u vazduh.

1. IZVORI INDUSTRIJSKIH OTPADNIH VODA GALVANSKO – HEMIJSKIH PROCESA

Nanošenje metalnih prevlaka najčešće se vrši u kiselim elektrolitima čiji je sastav od esencijalnog značaja sa aspekta sastava otpadnih voda, jer se nakon nanošenja metalnih prevlaka vrši obavezno ispiranje [4,5]. Osnova kiselih elektrolita je hidratizirana so metala koji se nanosi a za povećanje provodljivosti elektrolita koriste se kiseline i to za bakar i hrom sumporna a za nikal i kadmijum borna kiselina. U sastav ovih elektrolita ulaze i površinsko aktivne materije koje poboljšavaju kvalitet gotovog proizvoda. U tabeli 1 prikazane su instalirane linije površinske zaštite metala i karakter otpadnih voda koje nastaju u pojedinačnim postupcima.

Tabela 1. Linije površinske zaštite i karakter otpadnih voda

Linija	Postupci	Industrijski rastvori	Otpadne vode
1	2	3	4
1	Eloksiranje i hromatizacija	NaOH; ši ¹⁾ ; idv ²⁾ ; ši; HNO ₃ ; Anodna ox u H ₂ SO ₄ ; Anodna ox u CrO ₃ ; ši; idv; K ₂ Cr ₂ O ₇ ; sil u H ₂ O; Priprema Mg; ši; idv; Hromatizacija Mg i Hromatizacija Al.	Alkalne i kisele Kisele Hromne
2	Cinkovanje i kadmijumiziranje	E-odm ³⁾ ; ši; idv; ši; HCl; Kiselo-hloridni Zn; ši; idv; Pasivizacije: plava; (idv); Cd; SMB (idv) i crna pasivizacija. ¹⁾ -štedno ispiranje; ²⁾ -ispiranje demi vodom; ³⁾ -elektrohemijsko odmašćivanje	Alkalne i kisele Kisele Alkalne Hromne Cijanidne
3	Niklovanje	E- odm; ši; idv; ši; H ₂ SO ₄ ; Film Ni; Niklovanje (Wattsov tip); ši; idv; ši.	Alkalne i kisele Kisele
4	Tvrdo hromiranje	ši; idv; Tvrdo hromiranje; Hromsumporna kiselina; Skidanje Cr idv.	Hromne Kisele
5	Srebrenje i bakarisanje	E-odm; ši; idv; ši; HCl; Film Ag; Srebrenje; ši; idv; Na ₂ Cr ₂ O ₇ ; idv; Cijanidno bakarisanje; ši; idv; Skidanje Ni.	Cijanidne Kisele Alkalne i kisele Hromne
6	Ručna linija za različite postupke	NaOH; idv; Cinkovanje; idv; KCN; HNO ₃ ; HNO ₃ -pasivizacija; idv; Ni-sulphamatno niklovanje; ši; idv.	Cijanidne Kisele Alkalne Hromne
7	Bruniranje i fosfatiranje	E-odm; ši; idv; ši; H ₂ SO ₄ ; Fosfatiranje; ši; idv; Bruniranje; ši; idv; Nauljivanje; KMnO ₄ ; ši; idv.	Kisele Alkalne NO ₂ /Alkalne

Na slici 1 dat je prikaz pogona galvansko-hemijske zaštite u „ORAO“ a.d. Bijeljina.



*Pogon galvansko-hemijske zaštite
u „ORAO“ a.d. Bijeljina (juli 2012. slika N.Bratić)*

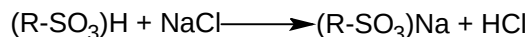
2. POSTUPCI PREČIŠĆAVANJA OTPADNE VODE GALVANSKO-HEMIJSKIH PROCESA

Postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda sa linija površinske zaštite (tabela1) se sastoji od:

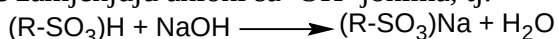
- Cilindričnog postrojenja sa jonskim izmjenjivačima za ispirne vode bez CN^- (linije eloksiranja i hromiranja; cinkovanja i kadmijumiziranja; niklovanja; bruniranja i fosfatiranja)
- Cilindričnog postrojenja sa jonskim izmjenjivačima za CN^- -ispirne vode: (linije srebrenje i bakarisanje; ručna linija za različite postupke)
- Sabirnika koncentrata
- Šaržne obrade otpadnih voda
- Filtriranja mulja
- Selektivnog čišćenja Cd,
- Selektivnog čišćenja bez Cd;
- Konačne neutralizacije i
- Konačne kontrole pH vrijednosti.

Nakon galvanskih postupaka, ispirne vode (nakon ispiranja sa demi H_2O) slobodnim padom dotiču u *sabirnik kružne vode* odakle se, preko patronskog filtra prebacuju u *kolone sa jonskim izmjenjivačima*.

U kationskom izmjenjivaču se u vodi prisutni kationi zamjenjuju sa H^+ jonima pri čemu, kao rezultat ove izmjene nastaju slobodne kiseline koje odgovaraju sadržaju soli u ispirnim vodama, tj.



U anionskom izmjenjivaču se zamjenjuju anioni sa OH^- jonima, tj.



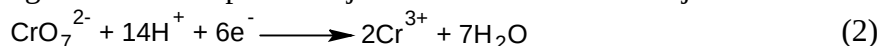
Regeneracija kationskih izmjenjivača se vrši sa HCl a anionskih sa NaOH . Prečišćena voda na izlazu iz jonskih izmjenjivača, po kvalitetu odgovara destilovanoj vodi i kao takva se vraća u *kade za ispiranje*. Otpadni koncentraci iz linije i regenerati jonske izmjene se skupljaju u *rezervoarima koncentrata*. Zbog velike raznolikosti postupaka obrade, koncentraci se

sakupljaju pojedinačno. Tako imamo: rezervoar kiselih koncentrata, baznih, rezervoar NO₂ koncentrata, Ni koncentrata, kiselih koncentrata Cd koncentrata, Cr koncentrata, rezervoar CN koncentrata i rezervoar CN koncentrata Cd. Iz rezervoara koncentratu se prebacuju u odgovarajuću kadu šaržne obrade, gdje se na osnovu sastava koncentrata, vrši njihova obrada: redukcije hromata (Cr⁶⁺ u Cr³⁺), oksidacija nitrita, oksidacija cijanida i neutralizacija i obaranje teških metala.

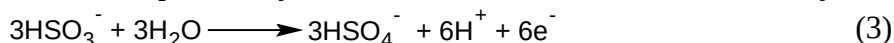
Redukcija hromata (Cr⁶⁺ u Cr³⁺): Hromne otpadne vode sadrže u neutralnom i alkalnom području pH Cr⁶⁺ u obliku CrO₄²⁻ a u kiselom području Cr₂O₇²⁻. Hromat u kiselom području prelazi preko prelaznog oblika hidro-hromata u dihromat i vodu:



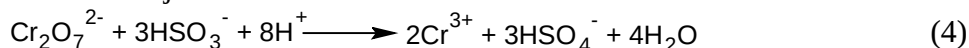
Redukciju Cr⁶⁺ postizemo dodatkom odgovarajućeg redukcionog sredstva, natrijum bisulfita, NaHSO₃. Za svaki gramatom Cr⁶⁺ potrebno je 3 elektron-ekvivalenta tj.



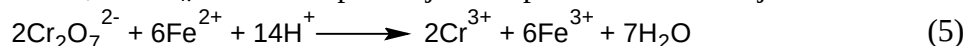
Za dobijanje 6 elektronekvivalenta, potrebno je dodati 3 elektronekvivalenta NaHSO₃, tj.



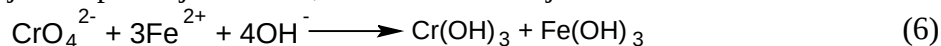
Sabiranjem jednačina 1 i 2 dobijamo:



Vrijeme potrebno za reakciju je 15 – 20 minuta. Kao redukciono sredstvo, vrlo često se upotrebljava i fero sulfat, FeSO₄. U kiselom području kod pH < 5 teče reakcija:



dok u baznom području kod pH vrijednosti 8,5 – 12 teče reakcija:



Oksidacija nitrita, NO₂: Dekontaminacija NO₂ se postiže rastvorom NaOCl (sa 13 – 15% aktivnog Cl).



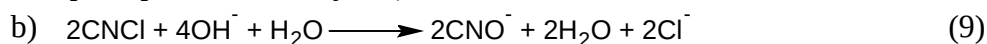
Reakcija teče kod pH 3 – 4, vrijeme reakcije je cca 10 min.

Oksidacija cijanida, CN⁻: Cijanidne otpadne vode sadrže slobodne i kompleksno vezane cijanide.

Dekontaminaciju CN postizemo rastvorom NaOCl (13-18% aktivnog Cl). Reakcioni mehanizam se odvija u 3 stepena:



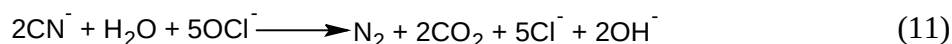
(reakcija je veoma brza i teče kod svih pH vrijednosti. Nastali hlorcijan je veoma toksičan, zato ga u sledećem stepenu prevodimo u cijanat):



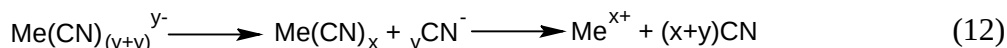
(reakcija hidrolize je spora i egzotermna, brzina reakcije zavisi od pH vrijednosti a najbrža je kod pH 10,5 - 12). Potrebnu pH vrijednost postizemo dodatkom NaOH ili Ca(OH)₂. Vrijeme potrebno za I i II stepen je 40 – 60 minuta.



U trećem stepenu se cijanat prevodi u N₂ i CO₂. Opšta jednačina (opšti tok) oksidacije CN:



Dekontaminacija CN – kompleksa metala je veoma zavisna od njihove sposobnosti disocijacije (u reakciji učestvuje samo disocirani CN).



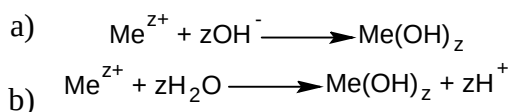
(za dekontaminaciju kompleksa metala kao što su Zn, Cd ili Cu nema posebnih problema, dok duže vrijeme reakcije i veći sadržaj oksidacionog sredstva zahtijevaju kompleksi Fe i Ni). Vrijeme iznosi 90 minuta i više, kod čega je potrebno 100% više oksidacionog sredstva, tj. NaOCl.

Neutralizacija i obaranje teških metala: Kisele i bazne otpadne vode imaju agresivan karakter. Njihova djelimična neutralizacija se vrši međusobnim miješanjem a potpuna neutralizacija sa dodatkom neutralizacionog sredstva. Pored slobodnih kiselina i baza ove otpadne vode sadrže i jone teških metala.

Neutralizacija slobodnih kiselina i baza teče prema reakciji:



Pored neutralizacije vrši se i taloženje teških metala (Fe, Zn i Cr) u obliku metalnih hidroksida ili metalnih baznih soli.



(za obaranje metala iznad pH 7 odgovara jednačina a) a ispod pH 7 jednačina b). Najpovoljnija pH vrijednost za kvantitativno obaranje je između 7,5 – 9,5 sa optimumom kod pH = 9,2.

Istaloženi $\text{Fe}(\text{OH})_3$ služi, istovremeno, kao flokulant za ostale nečistoće. Svaki Me-jon ima specifičnu pH vrijednost kod koje se najbolje izlučuje kao MeOH i istaloži u obliku mulja. Tako se Fe (III) obara već u kiselom području, Cr (III) kod pH < 8, Zn (II) kod pH > 8,5 a Ni kod pH > 9,5. Optimalna vrijednost pH je 9,2. Reakcija se odvija uz intenzivno miješanje. Nakon završene obrade vrši se *filtriranje mulja na filter-presama*. Bistar filtrat odlazi u odgovarajući *rezervoar selektivnog čišćenja* a stvoreni mulj se pakuje u filter vreće i deponuje na odgovarajući način. U koloni sa selektivnom izmjenjivačkom smolom (ima veliki afinitet prema teškim metalima), na smoli se prisutni teški metali zamijene sa metalnim Na^+ -jonom. Kada se smola zasiti potrebna joj je regeneracija. Regeneracija se vrši pomoću HCl i NaOH.

Obradena voda iz *selektivnog čišćenja* dotiče u *kadu konačne neutralizacije* gdje se vrši korekcija pH vrijednosti prije ispuštanja u odvod. Održava se pH vrijednost između 7 – 9 a reguliše se sa HCl i NaOH. Voda iz konačne neutralizacije dotiče u *konačnu kontrolu pH vrijednosti*. U slučaju odstupanja pH vrijednosti, uključi se alarm i isključi pumpa selektivnog čišćenja. Na taj način je spriječeno da nepravilno obrađena otpadna voda otiče u odvod.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Nakon gore opisanog tretmana otpadne vode koja nastaje u linijama galvansko-hemijske zaštite, iz *pufer rezervoara*, u koji se voda skladišti pred ispuštanje, uzet je uzorak vode. Analiza vode je izvršena u ovlaštenoj laboratoriji od strane Ministarstva poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede Republike Srpske, "Institut za vode" d.o.o. Bijeljina. U radu su prikazani rezultati analize za dva kvartala prethodne godine, a analiza vode iz ovog postrojenja se vrši četiri puta godišnje.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati analize prečišćene vode prikazani su u tabeli 2:

Tabela 2: Rezultati analize vode nakon tretmana u postrojenju galvansko-hemijske zaštite

Ispitivani parametar	Metoda ispitivanja	Jedinica mjere	Rezultat		Dozvoljene vrednosti parametara
			I mjerjenje	II mjerjenje	
1.	2.	3.	4.	5.	6.
pH	BAS ISO 10523:2002	-	7,49	7,07	6,5-9,0
HPK (O ₂ bihromatni)	Standard methods 5220-D(APHA-AWWA-WEF) 2005.	g/m ³	<5,0	<5,0	125
BPK ₅ (razblaženje i rasijavanje)	BAS EN 1899-1:2002	g/m ³	1	0,59	25
Ukupne suspend. materije	BAS ISO 11923:2002	g/m ³	<1,0	<1,0	25
NH ₃ -N	BAS ISO 7150-1:2002	g/m ³	0,05	0,06	10
NO ₃ -N	BAS EN 10304-1:2002	g/m ³	3,93	5,14	10
NO ₂ -N	BAS EN 26777:2002	g/m ³	<0,002	<0,002	1
Ujupan N po Kjeldahu	BAS EN 25663:2000	g/m ³	1,64	<0,5	-
Ukupni N	Računski sadržaj amonijačnog nitrarnog azota po Kjeldahu	g/m ³	5,57	5,64	15
Taloživost	Standard methods 5220-D(APHA-AWWA-WEF) 2005.	ml/l	<0,5	<0,5	5
Ukupni P	BAS ISO 6878:2002	g/m ³	-	0,01	3
Fluoridi	BAS EN ISO 10304-1:2002	g/m ³	0,78	0,83	2
Sulfati	BAS EN ISO 10304-1:2002	mg/m ³	24,14	27,46	200
Hloridi	BAS EN ISO 10304-1:2002	mg/m ³	33,7	34,3	250
Gvožđe	Standard methods 3111-B-(APHA-AWWA-WEF) 2005.	g/m ³	<0,03	<0,03	2
Srebro	Standard methods 3113-B-APHA-AWWA-WEF 2005.	mg/m ³	0,33	1,91	50
Ukupni hrom	BAS ISO 9174:2002	mg/m ³	2,3	5,09	100
Bakar	Standard methods 3113-B-APHA-AWWA-WEF 2005.	mg/m ³	2,32	3,39	300

Nikal	Standard methods 3111-B-(APHA-AWWWA-WEF) 2005.	mg/m ³	7,73	0,55	10
Cink	Standard methods 3111-B-(APHA-AWWWA-WEF) 2005.	mg/m ³	29,32	-	1000
Kadmijum	Standard methods 3111-B-(APHA-AWWWA-WEF) 2005.	mg/m ³	<0,03	0,15	10
Taloživost	Standard methods 3111-B-(APHA-AWWWA-WEF) 2005.	ml/l	<0,5	<0,5	
Šestovalentni hrom	Standard methods 3111-B-(APHA-AWWWA-WEF) 2005.	mg/m ³	1,98	4,91	100
Cijanidi	Spectrofotometer PC spectroll Lovibond-Piridin-barbiturna kiselina, 156	g/m ³	<0,01	<0,01	0,1
Sulfiti	Spectrofotometer PC spectroll Lovibond 368	g/m ³	<0,05	<0,05	1

Dobijeni rezultati su upoređeni sa propisanim vrijednostima u zakonskoj regulativi u Republici Srpskoj o ispuštanju vode u vodotokove i kanalizacione sisteme i na taj način je dobijena slika o efikasnosti prečišćavanja vode u ovom postrojenju. Na osnovu dobijenih rezultata, potvrđeno je da zagađena voda koja je prošla tretman ima zadovoljavajuće rezultate. Potvrđeno je da je sadržaj teških metala u vodi, kao veliki problem u otpadnim vodama, sveden na minimum, tako da je voda nakon prikazanog tretmana bezopasna i da se rezultati nalaze u opsezima koje propisuje zakonska regulativa [7]. Pored teških metala, sadržaj i ostalih štetnih materija u vodi je sveden na minimum, prvenstveno je riječ o cijanidima, sulfitima i dr. Dobijeni rezultati, takođe pokazuju da je tretman vode u ovom postrojenju veoma efikasan i da je u skladu sa propisima koje propisuje Pravilnik o ispuštanju otpadne vode u površinske tokove i kanalizacione sisteme.

ZAKLJUČAK

Sa ekološko inženjerskog aspekta, pogodnom kombinacijom prikazanih hemijskih i fizičko-hemijskih postupaka tretmana otpadnih voda i na osnovu dobijenih rezultata vode koja je prošla prikazani opisani tretman, dobija se zadovoljavajući kvalitet prečišćene vode, koja se, prema važećoj zakonskoj regulativi u Republici Srpskoj, može ispuštati, kako u gradski kanalizacioni sistem, tako i u površinske tokove. Na ovaj način, sa prikazanog aspekta, naša odgovornost prema životnoj sredini je ispunjena.

ZAHVALNOST

„ORAO“ a.d. Bijeljina se zahvaljuje Vladi Republike Srpske za pomoć pri finansiranju projekta br. OP-26-00 „Izgradnja i opremanje objekta za reparaciju dijelova“ na kome su otvorene mogućnosti opsežnih istraživanja. Ovaj rad je jedan od mnogobrojnih koji je proizašao realizacijom projekta.

LITERATURA

- [1] "Plaming" Projektna dokumentacija: "Galvanizacija i čišćenje otpadnih voda "Uputstva za rad i održavanje, P 1129; Mapa 1/5, 2012. godina
- [2] I. Krstić, M. Stanisavljević, V. Lazarević, LJ. Takić: Redizajniranje tretmana otpadnih voda tehnološkog procesa galvanizacije, (II) Inženjerstvo, ekologija i materijali u procesnoj industriji, Jahorina, 2011. godina
- [3] M. Pavlović: Ekološko inženjerstvo (II): Tehnički fakultet „Mihailo Pupin“, Zrenjanin, 2011. godina
- [4] B. Arsenović: Program verifikacionih ispitivanja u pogonu galvansko-hemijske zaštite; OP-26-00-005 SLIM/P „ORAO“ a.d. Bijeljina, 2011. godina
- [5] B. Arsenović: „Izveštaj o verifikacionim ispitivanjima u pogonu galvansko-hemijske zaštite“; OP-26-00-008; SLIM/P „ORAO“ a.d. Bijeljina, 2013. godina
- [6] B. Arsenović: „Rad sa štetnim i opasnim materijama“: 052/88-LQ-96, SLIM/P, "ORAO", a.d. Bijeljina, 2012. godina
- [7] Službeni glasnik Republike Srpske br 44, 2001. godina
- [8] B. Arsenović: Uputstvo za kontrolisanje sastava rastvora galvansko-hemijske zaštite i rastvora u praonici: 052/LQ-44, SLIM/P, "ORAO", a.d. Bijeljina, 2008. godina
- [9] „ORAO“ a.d. Bijeljina: „Odluka o imenovanju Nadzornog organa (imenovana B. Arsenović) za vršenje nadzora nad izvođenjem radova na instalaciji opreme za galvansko-hemijsku zaštitu i prečišćavanje otpadnih voda u objektu za reparaciju dijelova u „Orao“ a.d. Bijeljina; N^o 042/57-18 od 16.05.2012. godina
- [10] B. Arsenović: "Neka pitanja morfologije i strukture elektrohemijски istaloženih prevlaka metala"; Doktorska disertacija; decembar 2008. godina.