

Марко Суђић¹

**ОТПАДНЕ ВОДЕ ИЗ ПОГОНА ГАЛВАНИЗАЦИЈЕ ИНДУСТРИЈЕ
ЛЕЖАЈА — КОТОР И ПОСТУПАК ЊИХОВОГ ПРОЧИ-
ШЋАВАЊА ПРИЈЕ ИСПУШТАЊА У МОРЕ**

DIE ABWASSER AUS BETRIEB GALVANISIERUNG ILK UND VERFAHREN
IHREN REINIGUNG VOR DEN AUSLASSEN INS MEER

Извод

У овом раду анализирају се отпадне воде из погона галванизације ИЛК и поступак њихове обраде прије испуштања у море.

Сагледано је постројење у цјелини са освртом и на уочене недостатке.

Abstract

In dieser Forschungsarbeit analysierten sich Abwasser Galvanisierungs ILK und des Verfahren ihre Bearbeitung vor den Auslassen ins Meer.

Die technische Anlage ist in Ganze beieinander analysiert, und die nahenden Fehlbertragen sind hervorheben.

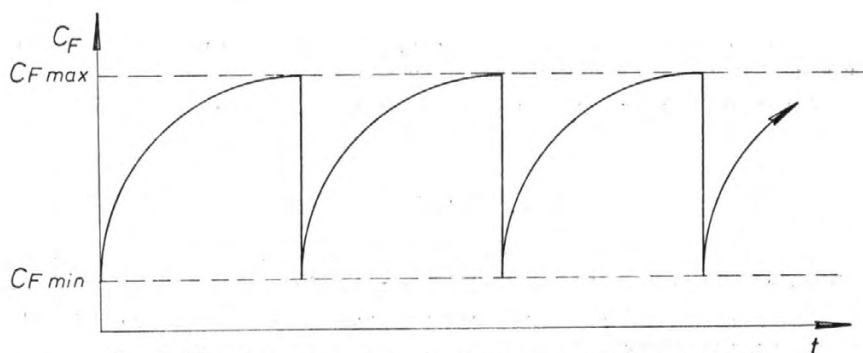
¹ Индустија лежаја — Котор

УВОД

По површинама клизних елемената, електрохемијским путем носе се галвански слојеви, који могу бити чисти елементи или њихове легуре. Електрохемијски процеси теку у киселим или алкалним растворима одређених металних соли. По завршетку неке хемијске или електрохемијске операције на површинама радних предмета, слиједи испирање у текућој градској води. Приликом преношења радних предмета из раствора у којима је обављена хемијска или електрохемијска операција, долази до изношења раствора (текућине) заједно са радним предметом, а количина изнијетог раствора креће се од 10—50 ml/m², што зависи од више фактора, као што су густина раствора, облик радног предмета, температура раствора и др. (Lutter, 1975).

У процесу испирања, површине радних предмета ослобађају се раствора који су на себи донијеле из станица у којима је обављена нека хемијска или електрохемијска операција, а онда вода којом се врши испирање постаје загађена одређеним компонентама хемијског или електрохемијског раствора.

Концентрација отпадних материја у води за испирање зависи од времена у коме се изводи испирање и учестаности испирања. На слици 1 показана је графичка зависност концентрације отпадних материја од времена у коме се изводи испирање (Nohse, 1974).



Сл. 1. Промјена концентрације отпадних материја с временом
Bild 1. Veraenderung der Konzentration der Abfallmaterien mit der Zeit

При већим протоцима градске воде концентрација отпадних материја у води за испирање се смањује, као и при већем временском размаку између два испирања.

Ефекат испирања је идеалан када је концентрација отпадних материја у води од испирања, која се изнесе са радним предметима, истоветна са концентрацијом отпадних материја у води у којој се врши испирање (Nohse, 1974). Диференцијална једначина дифузије двију текућина приказује дату зависност

$$\frac{dm}{dt} = \frac{vdc}{dt} = k(C_e - C_f) \cdot \dots \cdot l$$

гдје је:

- c — концентрација отпадних материја у посматраном тренутку
- c_e — концентрација отпадних материја у раствору који се износи из станице за неки хемијски или електрохемијски процес
- c_f — концентрација отпадних материја у води за испирање
- m — количина отпадних материја по једном испирању
- v — запремина текућине при изношењу.

С обзиром на врсте материјала које се у галванским процесима, односно у процесима испирања, нагомилavaju у води за испирање, извршена је подјела отпадних вода на киселе, хроматне, цијанидне и нитратне. Наведене отпадне материје чине хемијска загађења и, с обзиром на то, овај проблем је посебно посматран. Остала загађења отпадних вода нијесу предмет студије у овом раду, из простог разлога што у отпадним водама погона галванизације ИЛК постоје само загађења хемијске природе, или, још одређеније, неорганске природе.

АНАЛИЗА ОТПАДНИХ ВОДА

Отпадне воде из погона галванизације ИЛК, пошто су загађене искључиво материјама неорганске природе, сврстане су у киселе и алкалне. Хроматне, цијанидне и нитратне отпадне воде у овом тренутку нијесу присутне.

Киселе отпадне воде, поред присуства ањона Cl^- ; SO_4^{2-} и BF_4^- садрже следеће катјоне: H^+ , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} .

Алкалне отпадне воде, поред ањона OH^- и CO_3^{2-} , садрже катјон Na^+ .

На овом мјесту нијесу узимани у обзир катјони и ањони које градска вода са изворишта званог Гурдић већ садржи. Оно што се мора истаћи за воду са изворишта Гурдића, битно са становишта процеса испирања, то је да она посједује тврдоћу у њемачким степенима од 14—18. Истина, у сушним периодима долази до инфилтрације морске воде у изворишту, тако да се знатно повећава некарбонатна тврдоћа.

При пуном оптерећењу галванског погона, степен загађености киселих и алкалних отпадних вода по појединим компонентама је

Киселе отпадне воде

Pb^{2+}	75,0 mg/l/h
Sn^{2+}	9,0 mg/l/h
Sn^{4+}	9,0 mg/l/h
Cu^{2+}	2,0 mg/l/h
Ni^{2+}	6,0 mg/l/h
Cl^-	60,0 mg/l/h
SO_4^{2-}	17,0 mg/l/h
BF_4^-	60,0 mg/l/h
pH	јако кисело

Алкалне отпадне воде

Na ⁺	105,0 mg/l/h
CO ₃ ²⁻	21,0 mg/l/h
pH	јако алкално

Укупни проток градске воде за сва испирања у галванском погону износи око 10,5 m³/h, од чега је 6 m³/h, након процеса испирања, сврстано у киселе отпадне воде, док су преостала 4,5 m³/h алкалне отпадне воде.

ОБРАДА ОТПАДНИХ ВОДА

За наведену врсту отпадних вода примјењен је класични систем обраде (неутрализације) који се базира само на хемијским процесима (Мурон, 1974). На шему у прилогу сл. 2 приказан је принцип хемијског поступка обраде отпадних вода када у њима, поред киселих и алкалних компонената, постоје и отровне компоненте, као што су хромати, цијаниди и нитрати.

Постројење за хемијски процес проточне неутрализације, за потребе ИЛК, пројектовано је и изведено на бази количина отпадних вода, као и на основу материја и њихових концентрација, које су садржане у водама. Процес обраде отпадних вода састоји се у неутрализацији и отстрањивању хидроксида метала који се у њој налазе.

На сљедећем шематском приказу у прилогу сл. 3 детаљно је приказан ток отпадних вода из погона галванизације ИЛК, уз претходно сабирање посебно киселих а посебно алкалних вода. У базену за неутрализацију аутоматском регулацијом помоћу рН-електроде врши се дозирање потребних хемикалија, а истовремено се командује и пумпама инсталираним у резервоарима са киселим и алкалним водама.

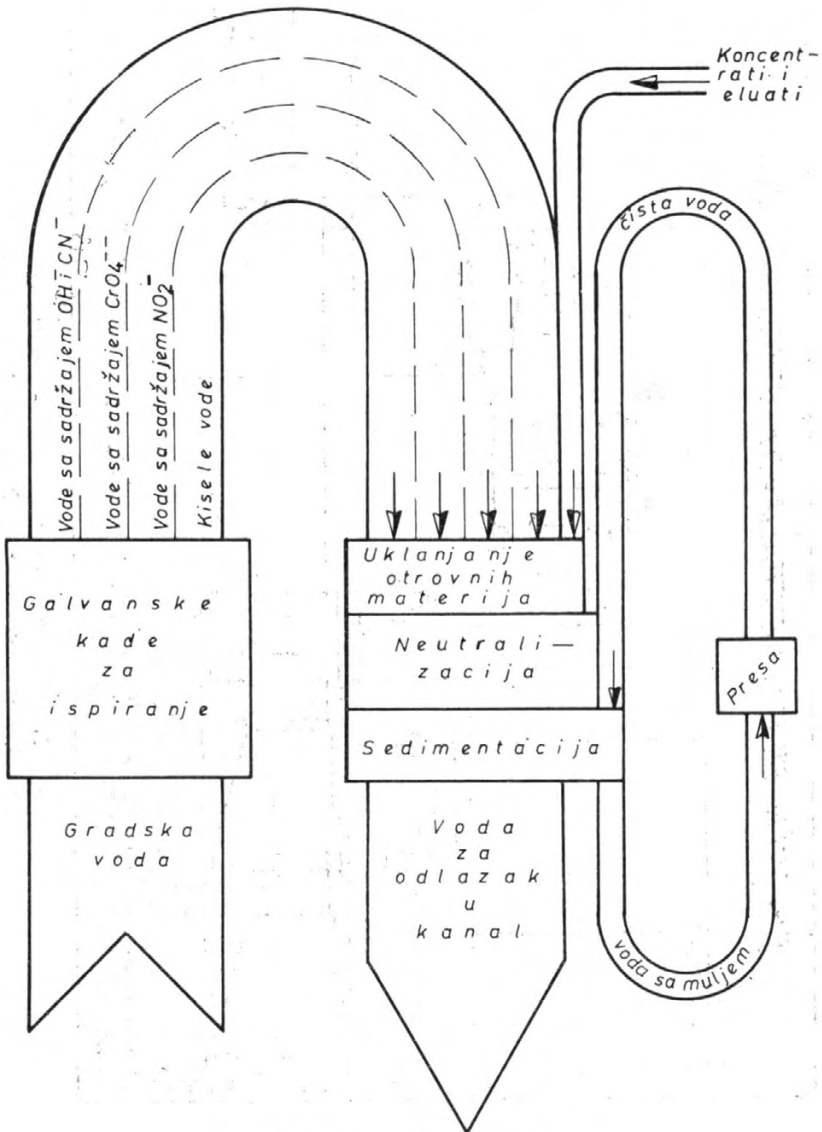
Управљање процесом неутрализације помоћу рН-електроде изведено је према шеми у прилогу сл. 4. Мјерни инструменти у командном ормару региструју стање рН-вриједности у базену гдје се врши неутрализација, и за дате рН-вриједности од 6,5—9,0; преноси се команда на одређене магнетне вентиле који дозирају потребне хемикалије.

Приликом неутрализације са натријум хидроксидом настају тешко растворна једињења (хидроксиди) метала који су присутни у отпадним водама. При рН-вриједности од 6,5—9,0, у којој области тече процес неутрализације у ИЛК, таложе се углавном сви хидроксиди напред наведених метала. На сл. 5 дате су криве издвајања хидроксида неких метала у зависности од рН-вриједности средине.

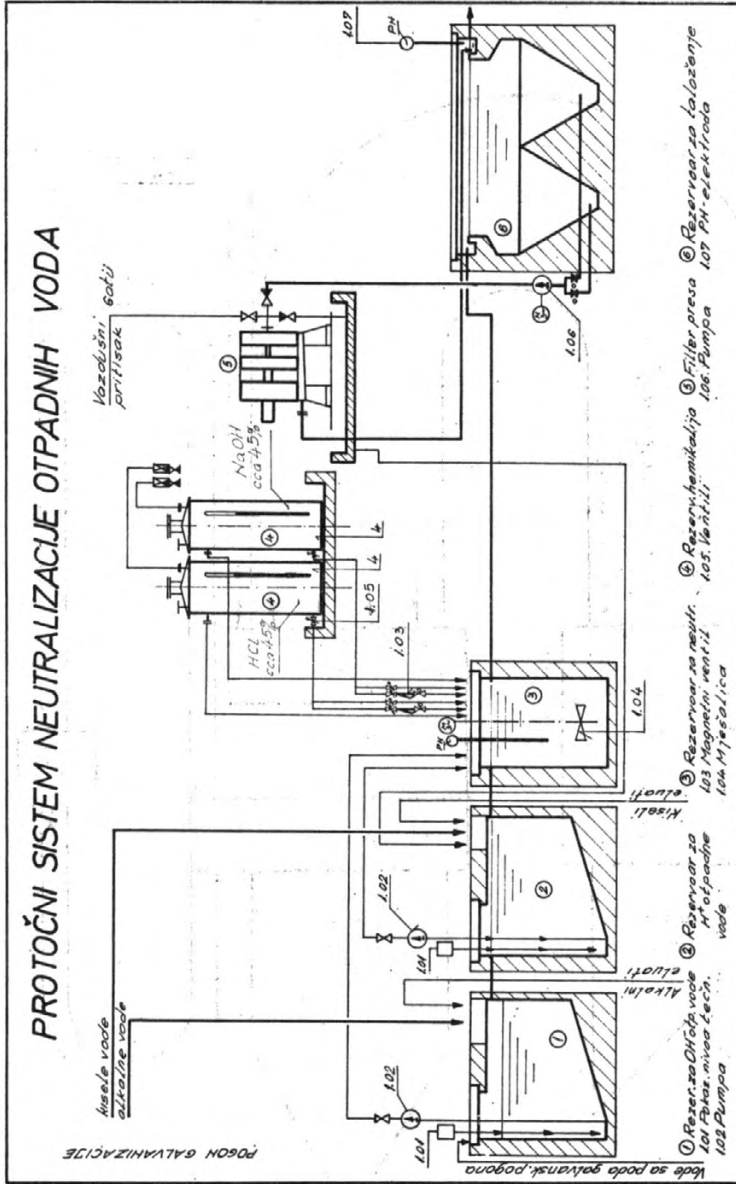
Хемијска анализа узорка отпадне воде након неутрализације и након одвајања насталих хидроксида показала је сљедеће резултате:

pH	7,5
Pb ²⁺	0,150 mg/l
Cu ²⁺	0,050 mg/l

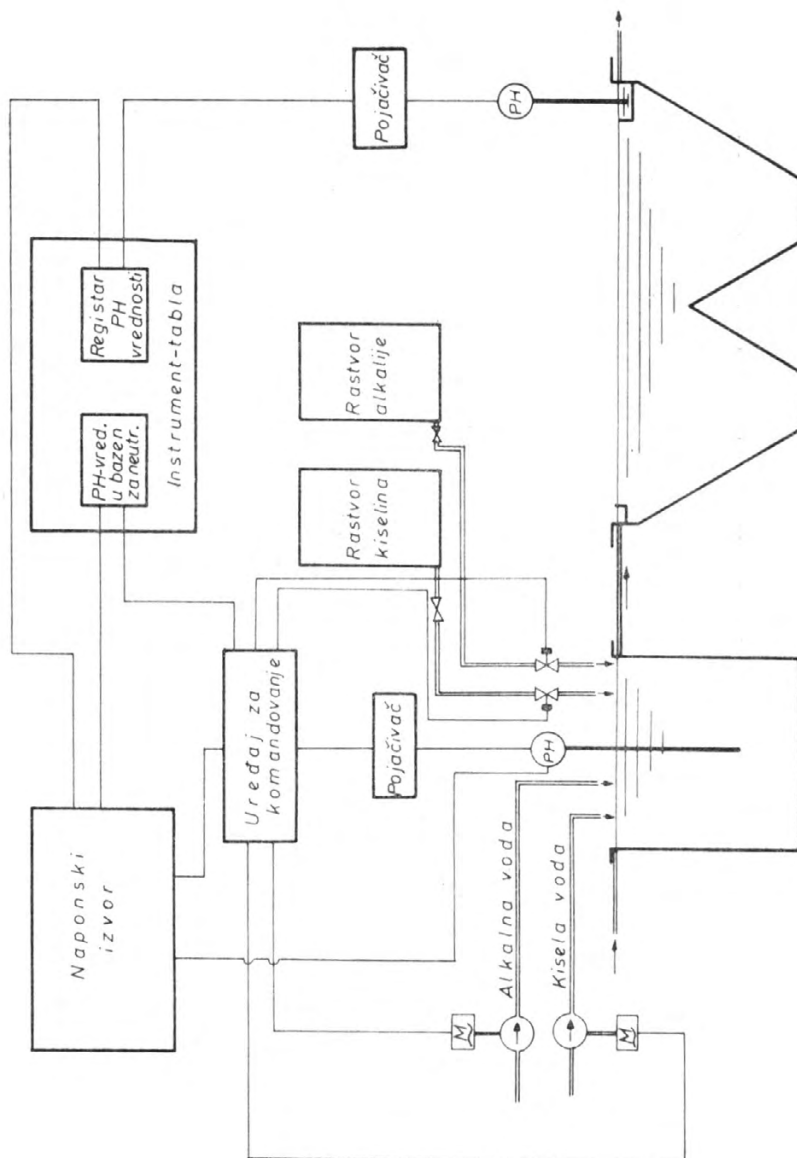
Sn укуп.	0,000 mg/l
Ni ²⁺	1,000 mg/l
SO ₄ ²⁻	14,00 mg/l
F ⁻	6,4 mg/l
BF ₄ ⁻	0,8 mg/l



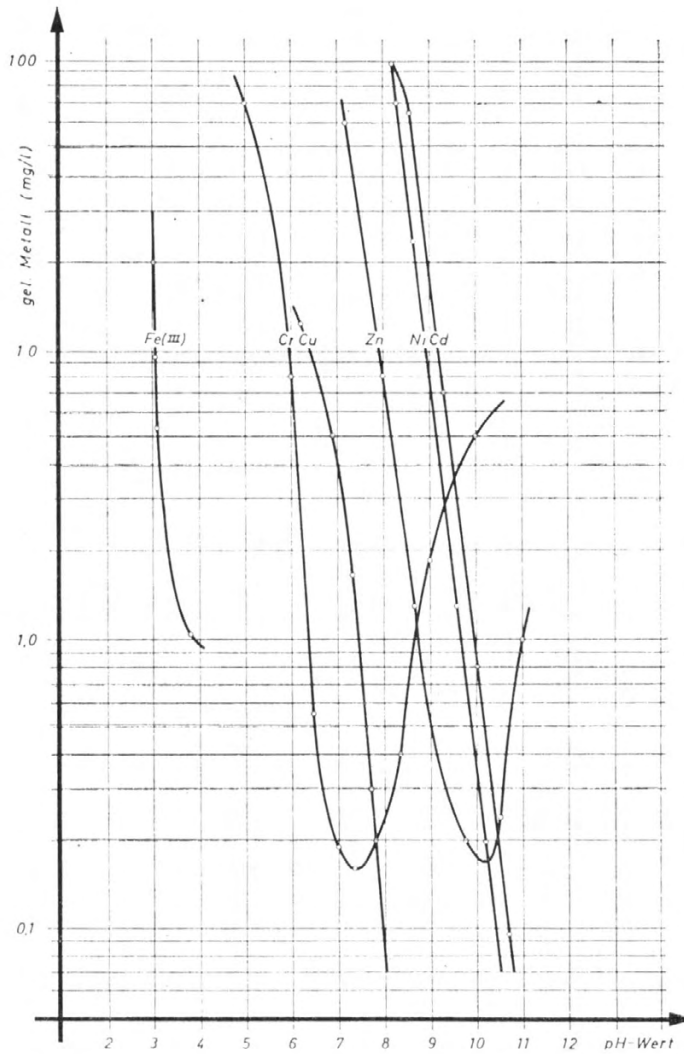
Сл. 2. Класични систем обраде воде
 Bild 2. Klassisches System der Wasserbearbeitung



Сл. 3. Проточни систем неутрализације отпадних вода
 Bild 3. Durchlauf system der Neutralisation der Abfallwasser

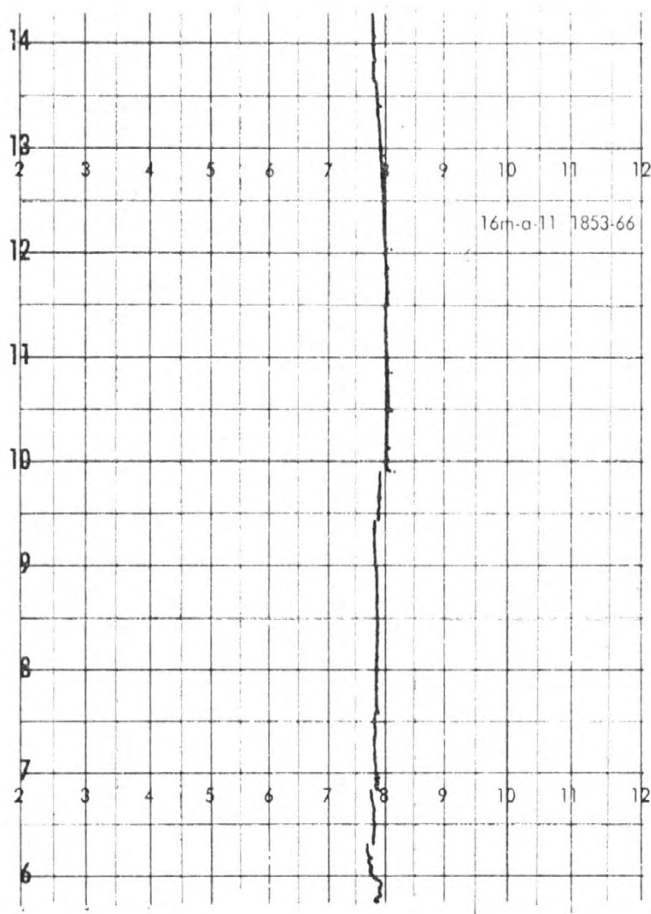


Сл. 4. Шема аутоматског управљања системом за неутрализацију отпадних вода
 Bild 4. Schema der automatischen Steuerung des Systems fuer Neutralisation der Abfallwasser



Сл. 5. Криве таложења метала за разне рН-вриједности
 Bild 5. Kurven der Sedimentation der Metalle fuer verschiedene pH-Werte

На сл. 6 показано је кретање рН-вриједности воде која одлази у канал и даље у море за дан 11. мај 1976. године, у времену од 06⁰⁰—14⁰⁰ h.



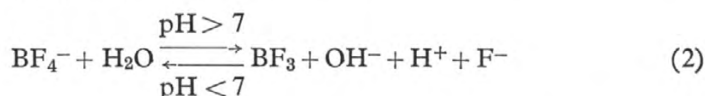
Сл. 6. Кретање рН-вриједности испусне воде од 06—14 h
Bild 6. Tendenz der рН-Werte des Auslaufwassers ab 06—14 Uhr

АНАЛИЗА РЕЗУЛТАТА МЈЕРЕЊА И РАДА СИСТЕМА ЗА НЕУТРАЛИЗАЦИЈУ

Анализирајући добијене резултате, закључује се да је рН-вриједност воде која отиче у канал и даље у море — задовољавајућа, а то исто може се рећи и за садржај Pb^{2+} , Sn^{4+} , Cu^{4+} и SO_4^{2-} . Што се тиче Ni^{2+} , одмах се може рећи да је овако повећани садржај никла у води која отиче у канал и даље у море, резултат релативно ниске рН-вриједности која се одржава у базену за неутрализацију и која просјечно износи око 8,0. При овим рН-вриједностима, (видљиво из сл. 5) јони Ni^{2+}

квантитативно се не таложе у виду хидроксида, већ знатним дијелом заостају у раствору.

Појава јона F^- резултат је хидролизе јона BF_4^- у неутралним а знатно јаче у алкалним срединама (Wiberg, 1952). Процес хидролизе тече по следећој релацији:

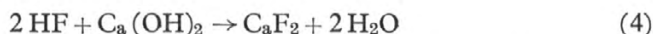


Анализирајући константу хидролизе у неутралним воденим растворима, гдје је:

$$K_h = \frac{[BF_3OH^-] \times [HF]}{[HBF_4]} = 2,3 \times 10^{-3} \quad (3)$$

закључује се да у слабо алкалним и алкалним срединама реакција бива усмјерена удесно, при чему долази до смањења концентрације јона BF_4^- , односно до повећања концентрације јона F^- .

За елиминацију насталог флуоридног ањона потребно је у процесу неутрализације, поред раствора $NaOH$, употребљавати и раствор $Ca(OH)_2$ — кречног млијека, тако да би настајао тешко растворљиви CaF_2 према релацији:



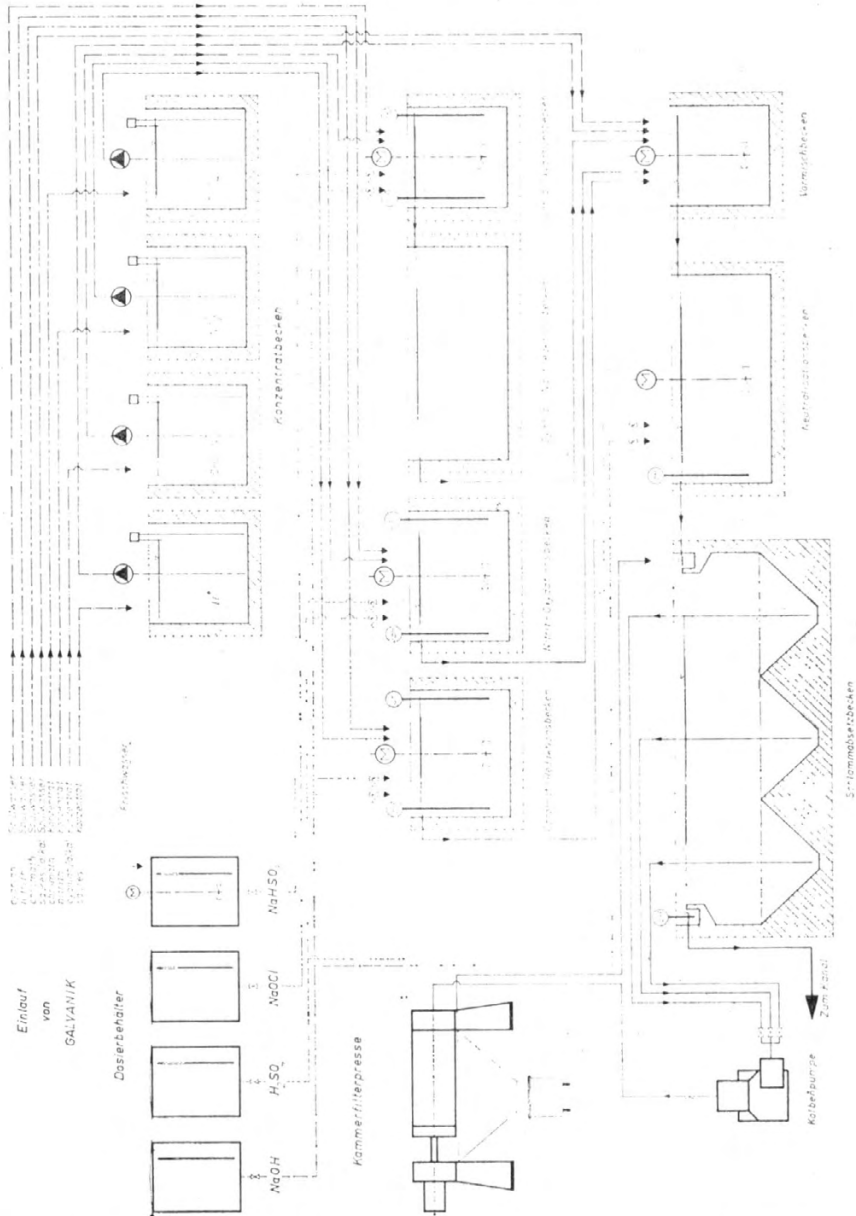
Остаје за дискусију шта да се уради са преосталом нехидролизованом количином BF_4^- јона. Анализом установљена количина $0,8 \text{ mg/l } BF_4^-$ указује да наведени ањон након неутрализације заостаје у води и као такав одлази у море. Поставља се питање (на које треба очекивати одговор од стручњака за биолошки свијет мора) какав може да буде утицај овог ањона на равнотежу биолошког система у мору.

Поред наведеног, употреба кречног млијека помогла би још и да се настали хидроксиди метала добију у форми лако растреситог талога, док је талог хидроксида метала настао у раствору $NaOH$ јако вискозан, љепљив па се веома тешко скида са филтер-платна.

Настали колач који се помоћу филтер-пресе издваја и сакупља у посебним судовима, може се употријебити као сировина за експлоатацију бакра, калаја, олова и никла; а уколико за то нема оправданих економских разлога, исти се мора отпремити у одређене депоније које би се налазиле на мјестима гдје нема подземних извора, односно гдје је мала могућност да се под утицајем воде и угљене киселине у њој, раствори и у растворном стању наведени елементи доспију у море и слично. Депоноване овог материјала још увјек није рјешено у ИЛК, мада се чине напори, у заједници са органима Скупштине которске општине, како би се овај проблем ријешено.

Приказани проточни систем неутрализације отпадних вода које пролазе из погона галванизације ИЛК, врло лако је могуће допунити елементима уз помоћ којих би могао одстрањивати отровне материје као што су хромати, цијаниди и нитрати.

На сл. 7 приказан је изглед таквог уређаја са цијелокупном мјерном техником.



Сл. 7. Шематски приказ проточног система за обраду отпадних вода
 Bild 7. Schematische Uebersicht des Durchlaufsystems fuer Bearbeitung der Abfallwasser

ЗАКЉУЧАК

Изведени проточни систем неутрализације отпадних вода из погона галванизације ИЛК може се оцијенити као веома успјешан.

Запажени недостатци система били би то што не посједује уређај за припрему кречног млијека како би се њиме, а у комбинацији са раствором натријум хидроксида, вршила неутрализација. Овим поступком избјегла би се појава дозвољене количине флуоридног јона у води која отиче у море. Са друге стране, а у циљу потпунијег таложења јона никла у виду хидроксида, требало би да уређај има један процес преднеутрализације, гдје би дошло до потпунијег издвајања никал-хидроксида. Нормално је очекивати да ће у овом процесу преднеутрализације коју би требало изводити са раствором кречног млијека доћи до интензивније хидролизе јона BF_4^- и једновремено би се издвајао нерастворни талог калцијум флуорида. Овим путем долази се до тога да у води која одлази у море не буде преко дозвољених граница нити F^- нити BF_4^- јона.

Питање отпадног колача треба адекватно ријешити на један од напријед наведених начина.

Проширења система, ако то буде потребно, могуће је извести, али се мора подвући да сви додатни уређаји у којима би се обрађивале отпадне воде са отровним материјама, морају бити снабђевени свим потребним управљачким уређајима.

На крају ваља нагласити да изведени систем неутрализације за обраду хемијски загађених отпадних вода треба да послужи свима који се са оваквим и сличним проблемима сусрећу или се буду сусретали.

Откривени недостатци треба да укажу свима будућим пројектантама на конструкцију система, како се не би исте грешке понављале.

ЛИТЕРАТУРА

- Lutter, D. (1975): Die Abkochtentfettung. Galvanotechnik 66, Heft 3.
Nohse, W. (1974): Was hat eigentlich Spülen mit Entgiften zu tun? Galvanotechnik 65, Heft 7.
Myron, C. (1974): Waste Water treatment metal finishing (803).
Wiberg, E. (1952): Anorganska hemija. Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Marko SUDIĆ

DIE ABWASSER AUS BETRIEB GALVANISIERUNG ILK UND VERVAHREN
IHREN REINIGUNG VOR DEN AUSLASSEN INS MEER

Z u s a m m e n f a s s u n g

Diese Farschungsarbeit Abwasserbildung ins Betrieb Galvanisierungs bearbeitet, dann analysiert Fermdstoffart und Fermdstoffstufe. Mit Rücksicht auf Herkunft Fermdstoff, ist die chemischer Vorgang, in welcher Reinigungsleistung mit Sonderrückblik an Anlagen Mess- und Kontroltechnik bearbeitet.

Dann ist Effekt Vorgang Reinigung analysiert, und begleitet Qualität Wassers velches ins Meer abfährt.

Am Ende kommen Empfehlunge für eventuellen Erweiterungen in die Reini-gungstechnik für Fallen wann sind anwesend in Abwasser mehr oder weniger andere Abfall-substanzen.

