

# PRISTUP PROBLEMU RJEŠAVANJA OTPADNIH VODA IZ PROCESA POVRŠINSKE ANTIKOROZIVNE ILI DEKORATIVNE ZAŠTITE METALA I PLASTIKE

## **DEFINICIJA PROBLEMA**

- Tokom procesa površinske zaštite ili dekoracije metala i drugih materijala (plastika, grafit, ..., keramika) javljaju se faze obrade
    - NAGRIZANJE (mineralne i organske kiseline)
    - ODMAŠČIVANJE (organski rastvarači, alkalije, deterdženti, silikatna jedinjenja otopljena u vodi)
    - IZRAVNAVANJE I POVEĆANJE SJAJA (površinski aktivne materije, saharoza, sorbitol, tutkalo EDTA) otopljene u vodi
    - NAOŠENJE ZAŠTITNOG SLOJA METALA ILI BOJE (soli metala, kiseline metala otopljene u vodi); pigmenti u rastvaraču ili organske boje
- POSLEDICA MEĐUFAZA NAVEDENIH OPERACIJA JE ISPIRANJE U VODI PREDMETA I POJAVA OTPADNIH VODA
- Sa koncentrovanim rastvorima materija u vodi nekoliko stotina grama na litar
  - Sa razblaženim rastvorima materija u vodi nekoliko stotina miligrama na litar

## ELEMENTI KOJI SE POJAVLJUJU U OTPADNIM VODAMA

### KATIONA:

Jaki akceptori	Srednje jaki akceptori	Slabi akceptori
Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Be <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup> , Cr <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup>
Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	Ti <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> ,
Pd <sup>2+</sup>		
Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
Fe <sup>3+</sup> , As <sup>3+</sup>		

### ANIONI:

Jaki donori	Srednje jaki donori	Slabi donori
F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SH <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SCH <sup>-</sup> , CO, R <sub>2</sub> S
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		

### ŠTA JE OTROVNO:

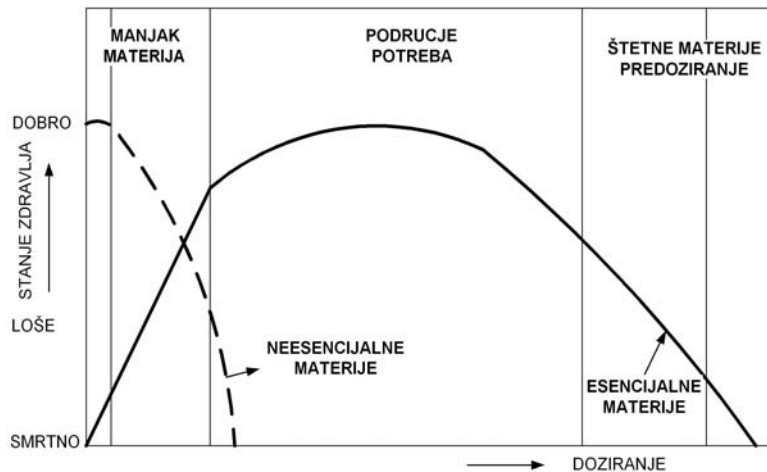
PARCELSUS – "SOLA DOSISFACIT VENUM"

SAMO KOLIČINA ODREĐUJE OTROVNO DJELOVANJE

## JAKI AKCEPTORI STVARAJU ČVRSTE VEZE SA JAKIM DONORIMA SLABI AKCEPTORI PREFERIRAJU SLABE DONORE

- Metali imaju sposobnost reakcije sa funkcionalnim grupama amino kiselina, peptida, proteina nukleinskih kiselina tvoreći stabilne spojeve
- Tragovi metala ubrzavaju oksidaciju SH grupa
- Kod metabolizma metal može biti vezan u aktivnom centru i kompleksirati sa sa ligandom
  - Toksičnost metala očituje se u inhibiciji encimskih procesa
  - Nagomilavaju se u živim organizmima jer se neuklanjaju iz EKO sistema
- Sa stanovišta zagađivanja metali mogu biti
  - Nekritični
  - Toksični i vrlo rijetki
  - Jako toksični i relativno prisutni

## UTICAJ MATERIJA (ESENCIJALNE I NEESENCIJALNE) NA ZDRAVLJE LJUDSKOG ORGANIZMA



Približan sastav elemenata u ljudskom tijelu

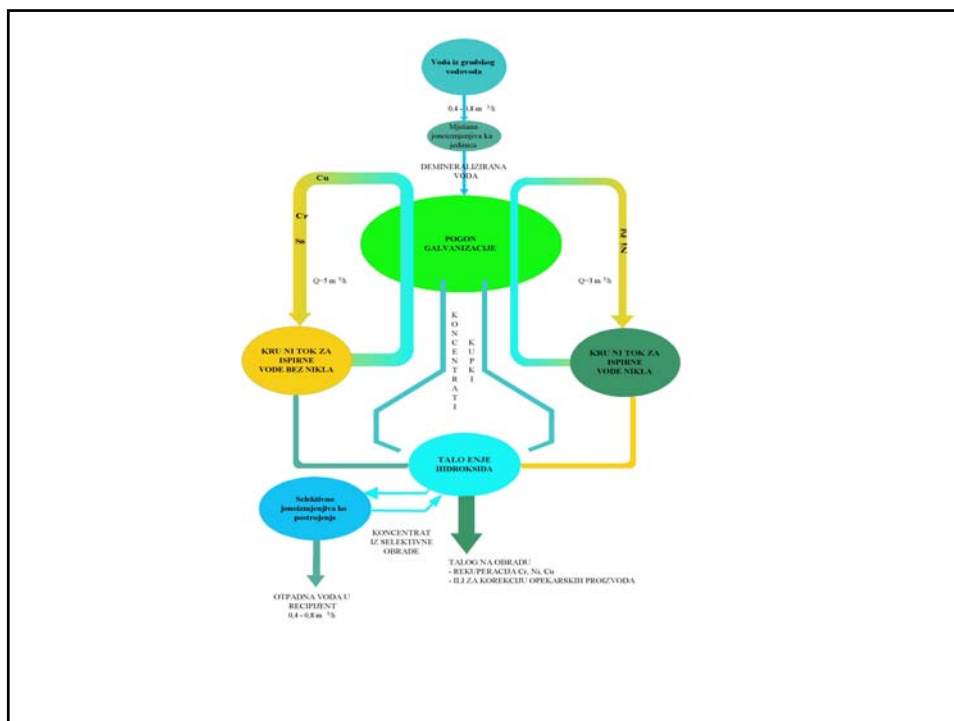
Element	Sadržaj u tijelu (g/70 kg)	Element	Sadržaj u tijelu (g/70 kg)
Vodonik	7.000	Magnezijum	35
Aluminijum	0,1	Molibden	0,005
Antimon	0,07	Natrijum	105
Arsen	0,014	Nikal	0,01
Barium	0,016	Niobij	0,1
Olovo	0,08	Fosfor	700
Bor	0,01	Rubidijum	1,1
Kadmijum	0,03	Kiseonik	45.500
Kalcijum	1.050	Sumpor	175
Hlor	150	Selen	0,02
Hrom	0,005	Silicijum	1,4
Kobalt	0,003	Azot	2.100
Željezo	4,2	Stroncijum	0,14
Fluor	0,8	Titan	0,01
Jod	0,03	Vanadjum	0,02
Kalijum	140	Cink	2,33
Karbon	12.600	Kalaj	0,03
Bakar	0,11	Cirkonijum	0,3
Mangan	0,02		

Potreba ljudskog organizma za osnovnim elementima

ELEMENT	Dnevni unos (mg)
Kalijum	2.000 – 5.500
Natrijum	1.100 – 3.300
Kalcijum	800 – 1.200
Magnezijum	350 – 400
Željezo	10 (muški) 18 (žene)
Cink	15
Mangan	2,5 – 5
Bakar	2 – 3
Molibden	0,15 – 0,5
Hrom	0,05 – 0,2
Selen	0,05 – 0,2
Jod	0,15

### **MOGUĆI IZBOR SISTEMA ZA OBRADU OTPADNIH VODA**

- Protočni sistem uklanjanja štetnih materija (kontinuirani)
- Šaržni sistem uklanjanja štetnih materija (diskontinuirani)
- Recirkulacioni sistemi kružnih voda uz šaržnu ili protočnu obradu koncentrata



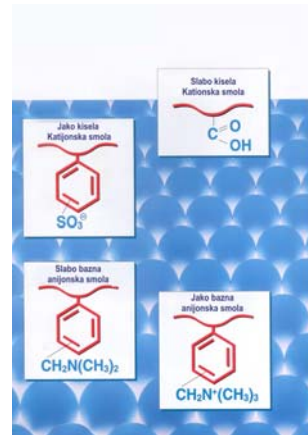
### POSTUPCI KOJI OBEZBJEĐUJU OPTIMIZIRANJE UPOTREBE VODE U GALVANIZACIJSKIM POSTROJENJIMA I POSTROJENJIMA POVRŠINSKE ZAŠTITE

- Izbor raspoloživih hemijskih supstanci za željeni proces galvanizacije/obrade površine
- Izbor tehnoloških rješenja rekuperacije hemikalija
  - Oksamat
  - Uparivači
  - Elektrolizeri
  - Reverzna osmoza
  - Selektivne jonoizmjenjivačke mase
  - Elektrodijaliza
  - .....
- Tehnike ispiranja predmeta
  - Štedno
  - Kaskadno
  - Protočno
  - Upotrba tuševa
- Kružni sistemi protočnih ispirnih voda



## KRUŽNI SISTEMI PROTOČNIH ISPIRNIH VODA

- Osnove procesa baziraju se na
  - Izmjena na kationskoj smoli  
 $2R-COOH + Me^{2+} \rightarrow (RCOO)_2-Me + 2H^+$
  - Regeneracija kationske smole  
 $(RCOO)_2-Me + 2HCl \rightarrow 2R-COOH + MeCl_2$
  - Izmjena na anionskoj smoli  
 $R-N(CH_3)_3OH + A^- \rightarrow R-N(CH_3)_3A + OH^-$
  - Regeneracija anionske smole  
 $R-N(CH_3)_3A + NaOH \rightarrow R-N(CH_3)_3OH + NaA$



### • Prednosti

- Visoka čistoća ispirne vode u svakom momentu ispod  $100 \mu S cm^{-1}$
- Ekonomske uštede na količini vode za pogon
- Reducirana potreba za vodom i smanjenje opterećenja otpadnih voda
- Dobiva se koncentrirani efluent nakon regeneracije

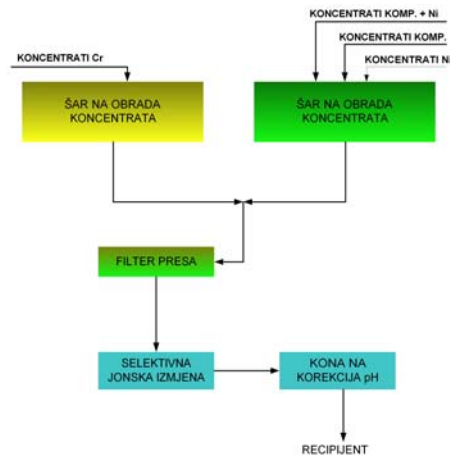
### • Nedostaci

- Potreba separatne obrade kružnih ispirnih voda zbog mogućnosti negativnog uticaja dodataka u kupke
- U određenom vremenskom periodu cjelokupan sistem vode se prazni i zamjenjuje svježim zbog koncentriranja organskih dodataka
- Periodično se mora izvršiti dezinfekcija sistema zbog razvoja mikroorganizama

## ŠARŽNA OBRADA KONCENTRATA

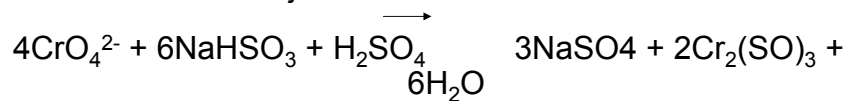
- Hemijska obrada koncentrata

- Koncentrati se razvrstavaju prema sadržanim kationima i anionima i mogućnosti njihovog mješanja sa ciljem prilagođavanja uslovima obrade taloženjem
- Prisutni koncentrati
  - kroma
  - nikel, bakar
  - nikla u obliku kompleksanata
  - < 7
  - > 7
- Obrada u dvije šaržne jedinice
  - Kromati, pH 8,7
  - Nikel, bakar, nikel-kompleksanti pH 10,2

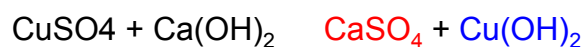
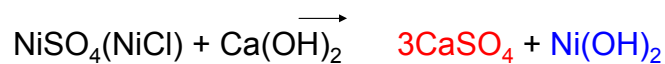
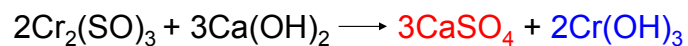


- Osnovi procesa obrade hemijskim postupcima

Hemizam taloženja u obliku hidroksida

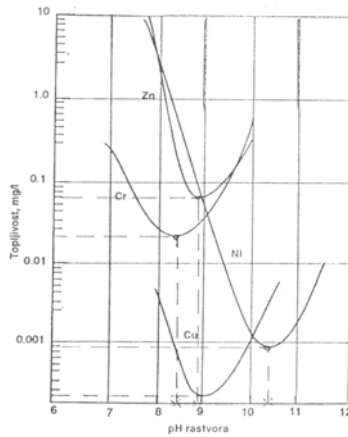


Temperatura okoline  
pH < 2,5



Temperatura okoline  
pH 8,7 | 10,2

- Konstante produkata topivosti hidroksida metala
  - $\text{Cr}(\text{OH})_3$   $1 \times 10^{-30}$
  - $\text{Cu}(\text{OH})_2$   $3 \times 10^{-19}$
  - $\text{Ni}(\text{OH})_2$   $5,8 \times 10^{-15}$
- Dijagram topivosti hidroksida metala

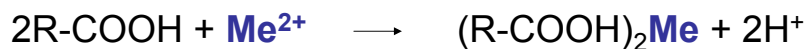


### Hemizam taloženja u obliku sulfida

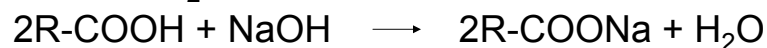
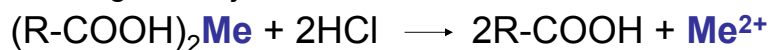
		Kons. Prod. Topivosti	
$\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} \longrightarrow$	$\text{PbS}$	$3 \cdot 10^{-28}$ ;	temperatura okoline
$\text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-} \longrightarrow$	$\text{CdS}$	$5,1 \cdot 10^{-29}$ ;	pH 6,5 – 8,0
$\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \longrightarrow$	$\text{FeS}$	$3,7 \cdot 10^{-19}$ ;	topivost sulfida u
suvišku			(dodatok za uklanjanje viška
$\text{S}^{2-}) \longrightarrow$			
$\text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-} \longrightarrow$	$\text{NiS}$	$1 \cdot 10^{-26}$	
$\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$\text{ZnS}$	$6,9 \cdot 10^{-26}$	

- Fizička obrada efluenta nakon taloženja hidroksida ili sulfida  
(selektivna jonska izmjena)

- Samo katinska

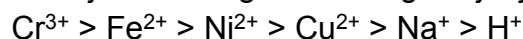


- Regeneracija



- Uvođenje Na u smolu u cilju poboljšanja selektivnosti

- Selektivnost jako kiselog kationskog izmjenjivača



- Selektivna jonska izmjena snižava koncentraciju metala na nivo deset puta manji od produkata topivosti odgovarajućeg hidroksida

- Selektivna jonska izmjena je barijera za neuspješan rada hemijskog taloženja hidroksida metala

- Otpadni efluent iza selektivne jonoizmjenjivačke jedinice se koriguje na pH vrijednost prema lokalnim propisima



- Tretman taloga

- Rekuperacija taloga i vađenje teških metala
- Korekcija sirovine (gline) u opekarsko – keramičkoj industriji

## KONTROLA PROCESA OBRADNE OTPADNIH VODA

- Instrumenti i regulacije

- Vodljivost u liniji kontinuirano 0 – 30  $\mu\text{Scm}^{-1}$
- pH elektroda tokom obrade šarže
- ORP elektroda tokom obrade šarže
- Nivo automatski blokovi (visok, srednji, nizak) za zaštitu uređaja
- Pritisak manometri
- Protok mjerači protoka



- **Hemijska kontrola procesa**

- Pristupstvo kromata  $\text{CrO}_4^{2-}$  (u šaržnoj posudi i izlazu otpadne vode u prijemnik)
  - Difenil karbazid (diphenylkarbazid) u acetonu
  - Fosforna kiselina 25% u destilovanoj vodi
    - Obojenje nježno roza do purpurna  
 $\approx 0,1 \text{ mg/l CrO}_3$  -  $\approx$  nekoliko miligrama  $\text{CrO}_3$
- Pristupstvo teških metala (u šaržnoj posudi i izlazu otpadne vode u prijemnik)
  - Na-dietilditiokarbaminata
  - Azotna kiselina p.a. 1-5%
  - Natrijev hidroksid p.a. 1-5%
  - pH papir za područje 1-11
    - Slabo crvena boja intenzivno obojenje  
 $\approx 1 \text{ mg/l}$  teški metali  $\approx$  više  $\text{mg/l}$  teških metala

## NEOVISNA KONTROLA EFIKASNOSTI RADA

Kontrola neutralne institucije (atomska apsorpcioni spektrofotometar) IHI Tuzla

Redni broj	Pokazatelj	Ulaz	Izlaz	Efekat uklanjanja
		mg/l	mg/l	%
1.	Suspendovane materije	5177,0	47,8	99,0767
2.	Krom (Cr)	2387,0	0,51	99,9786
3.	Bakar (Cu)	938	0,08	99,9763
4.	Nikl (Ni)	280	0,49	99,8250

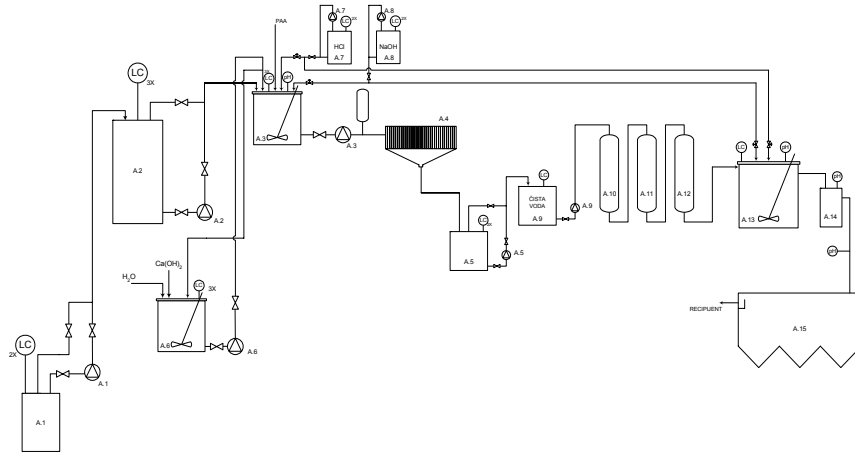
- Registracija veličina

- Zapis za arhivu
- Registracija pH izlaznog efluenta
- Registracija protoka izlaznog efluenta

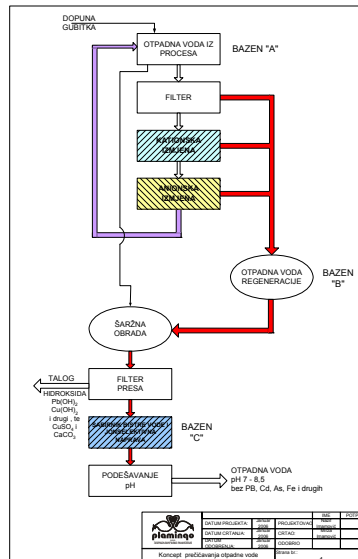
## REFERENSE

- Pogon kružnih voda i obrade koncentrata PLAMINGO Gračanica 2003
- Pogon kružnih voda i obrade koncentrata ISTRA Kula SCG 2005
- Idejno rješenje obrade otpadnih voda UNICO FILTER Tešanj 2005
- Idejno rješenje obrade otpadnih voda reciklaže olovnih akumulatora KONDOR INOS Užice SCG 2006
- Idejno rješenje obrade otpadnih voda galvanizacije EUROJAJ SURTEC Konjic 2006
- Idejno rješenje obrade otpadnih voda galvanizacije KOVAN Gračanica 2005

# UNICO FILTER Tešanj



# KONDOR INOS Užice SCG



# EUROJAJ SURTEC Konjic

