

РЕЦИКЛАЖА И ОДРЖИВИ РАЗВОЈ
UDK
Научни рад

Технички факултет у Бору – Универзитет у Београду, В.Ј. 12, 19210 Бор, Србија
Катедра за минералне и рециклажне технологије
Тел. +381 30 424 555, 424 556, Фак. +381 30 421 078

**ЕКО-ТЕХНОЛОШКИ ПОСТУПАК ПРЕРАДЕ МУЉА НАСТАЛОГ
ПРЕЧИШЋАВАЊЕМ ОТПАДНИХ ВОДА ПРОЦЕСА ГАЛВАНИЗАЦИЈЕ**

**ECO-TECHNOLOGICAL PROCEDURE OF TREATMENT OF THE SLUDGE
GENERATED IN THE GALVANIC WASTE WATER PURIFICATION**

Миодраг Станисављевић[#]

ИЗВОД

Предмет рада је еко-технолошки поступак прераде муља насталог конвенционалним пречишћавањем (оксидацијом CN^- , редукцијом Cr^{6+} , хемијском преципитацијом осталих метала) отпадних вода процеса галванизације. У раду је детаљно анализиран отпадни муљ одређивањем лако (водени елуат) и теже (HNO_3 елуат) покретљиве фракције као што су Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} .

Циљ рада је прерада муља као опасног отпада у користан производ стакло-керамика, уз елиминисање појаве опасних и штетних материја у животној средини.

Експериментална истраживања су остварила циљ и потврдила да са овим поступком хемијски активне материје (Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) могу превести фазним и хемијским трансформацијама у изузетно стабилну структуру где се полутанти не могу покренути и под критичним условима као што су висока температура, дејство киселина и база и слично.

Кључне речи: Отпадни муљ, еко-технолошки поступак, стакло-керамика.

ABSTRACT

The subject of the paper is eco-technological procedure of the treatment of the sludge generated during conventional purification (CN^- oxidation, Cr^{6+} reduction, chemical precipitation of the other metals) of the waste water from galvanic process. The detailed analysis of the waste sludge with the determination of high flow (the water eluate) and low flow (HNO_3 -eluate) fraction as Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} .

The point of the paper is the treatment of the sludge as the dangerous waste into useful product glass-ceramics, with eliminating of the generation of the dangerous and harmful materials in environment.

Experimental investigation has achieved the point and approved that with this procedure it is possible to transform chemical active matters (Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) using the phase and chemical transformation into very stable structure where the pollutants can not be activated even under critical conditions as high temperature, influence of acids and alkalies, etc.

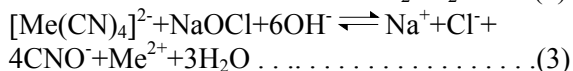
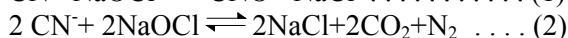
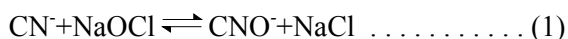
Key words: Waste sludge, eco-technological procedure, glass-ceramics.

[#] Особа за контакт: vode@ptt.yu

УВОДНА РАЗМАТРАЊА

Дуги низ година се ради на решавању проблема отпадног муља који настаје као последица конвенционалног пречишћавања отпадних вода из галванизација (хемијска оксидација цијанида, хемијска редукација хрома (VI) и хемијско таложење осталих метала).

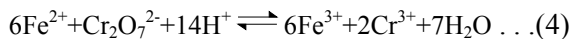
Хемијска оксидација цијанида се најчешће врши натријумхипохлоритом:



где је: Me=Cu, Zn, Cd, Ni.

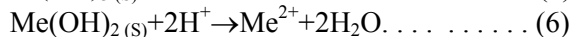
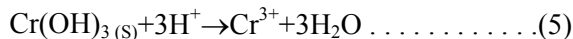
До цијаната (10-10³ пута су мање токсични од цијанида), угљен (IV) оксида, азота и јона метала.

Хемијска редукација хрома (VI) која се најчешће врши феросулфатом у одвојеном (као и оксидација цијанида) реактору или базену:



Метали (Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺) се таложе најчешће у облику хидроксида у базној средини (pH≥9) и чине отпадни муљ

(талог). Проблем муља код нас није решен док се на западу користе за пречишћавање отпадних вода галванизације операције и процеси који немају за последицу настанак отпадног муља (електрохемијски регенеративни процеси са неконвенционалним електродама, реверзна осмоза, хемијска редукација натријумборхидридомила) [1, 2]. Одлагањем муља на отвореном простору услед дејства атмосферских падавина које имају киселу рН долази до покретања веома токсичних и хемијски активних јона, метала према следећем хемизму:



где је: Me=Cu, Zn, Cd, Ni, Pb итд.

Могућност прераде отпадног муља су дате [3, 4, 5] међутим, предложени еко-технолошки поступак свеобухватније и једноставније решава проблем секундарног отпада (муљ, алуминијумска шљака и стаклени крш) уз потпуну заштиту животне средине и добијање корисног производа (стакло-керамика).

МЕТОДЕ ЕКСПЕРИМЕНТАЛНОГ ИСТРАЖИВАЊА

Инфрацрвени спектри узорак отпадног муља и стакло-керамике снимљени су на FT-IR спектрофотометру BOMENI (HARTMAN & BRRAUN, модел MB-Series у области таласних бројева од 4000 cm⁻¹ до 400 cm⁻¹ при резолуцији од 2 cm⁻¹, по методи пресованих таблета. За снимање спектра коришћена је калијумбромидна техника припреме узорак. Количина од 1 до 2 mg испитиваног узорка помеша се са 150 mg спектроскопски чистог KBr (приближно 1% чврсти раствор). Смеша се подвргава вакумирању и пресује под притиском од 200

MPa, при чему настају танке пропусне пастиле. Референтна пастила за снимање BACKGROUND припремљене су од чистог KBr.

ESP или EPR спектри узорак отпадног муља и стакло-керамике снимљени су на ESP спектрометру BRUKER ER 200 D, са опсегом магнетног поља 0-9 kG, модулацијом од 100 kHz, радном фреквенцијом клистрона 9,3 GHz и микроталасном снагом 13 mW. Мерења су извршена на фино спрашеним узорцима у кварцним киветама

чији је спољашњи пречник 4 mm, а унутрашњи 3 mm.

За утврђивање концентрације метала у лако и теже покретљивим фракцијама отпадног муља коришћени су атомски апсорбери: PERKIN ELMER AAM1100 и VARIAN AA-20.

Диференцијално термијска анализа (DTA), термогравиметријска (TG) и

диференцијално термогравиметријска (DTG) анализа урађене су на Дериватографу 1500, фирме МОМ Будимпешта.

За реализацију еко-технолошког поступка прераде отпадног муља коришћене су механичке (уситњавање и млевање на колоидном млину) и термохемијске методе.

ПРИКАЗ И ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛНОГ ИСТРАЖИВАЊА

Еколошки ризик отпадног муља утврђен је на основу одређивања лако и теже покретљивих фракција низа метала стандардним поступком U. S. EPA 1997/222. Примарни еколошки ризик отпадног муља је одређиван тако што је вршено испирање репрезентативних узорка дестилованом водом и анализирање метала. За ову покретну фракцију у резултатима је усвојен термин водени елуат. У циљу детаљнијег увида у потенцијал загађивања, а имајући при том у виду хемијску природу отпадног муља, одређивана је и мање покретна фракција, која је чвршће везана и стога представља резервоар полутаната. Теже покретљива фракција метала, изолована је, такође, стандардизованим поступком испи-

рања разблаженом азотном киселином, ова фракција је означена као HNO₃-елуат. Критеријуми по којима је вршено упоређивање концентрације метала у води након испирања репрезентативних узорка отпадног муља, су узети из Холандске листе 8935/1998, која је прихваћена од Европске заједнице. Ови резултати су приказани у табели 1.

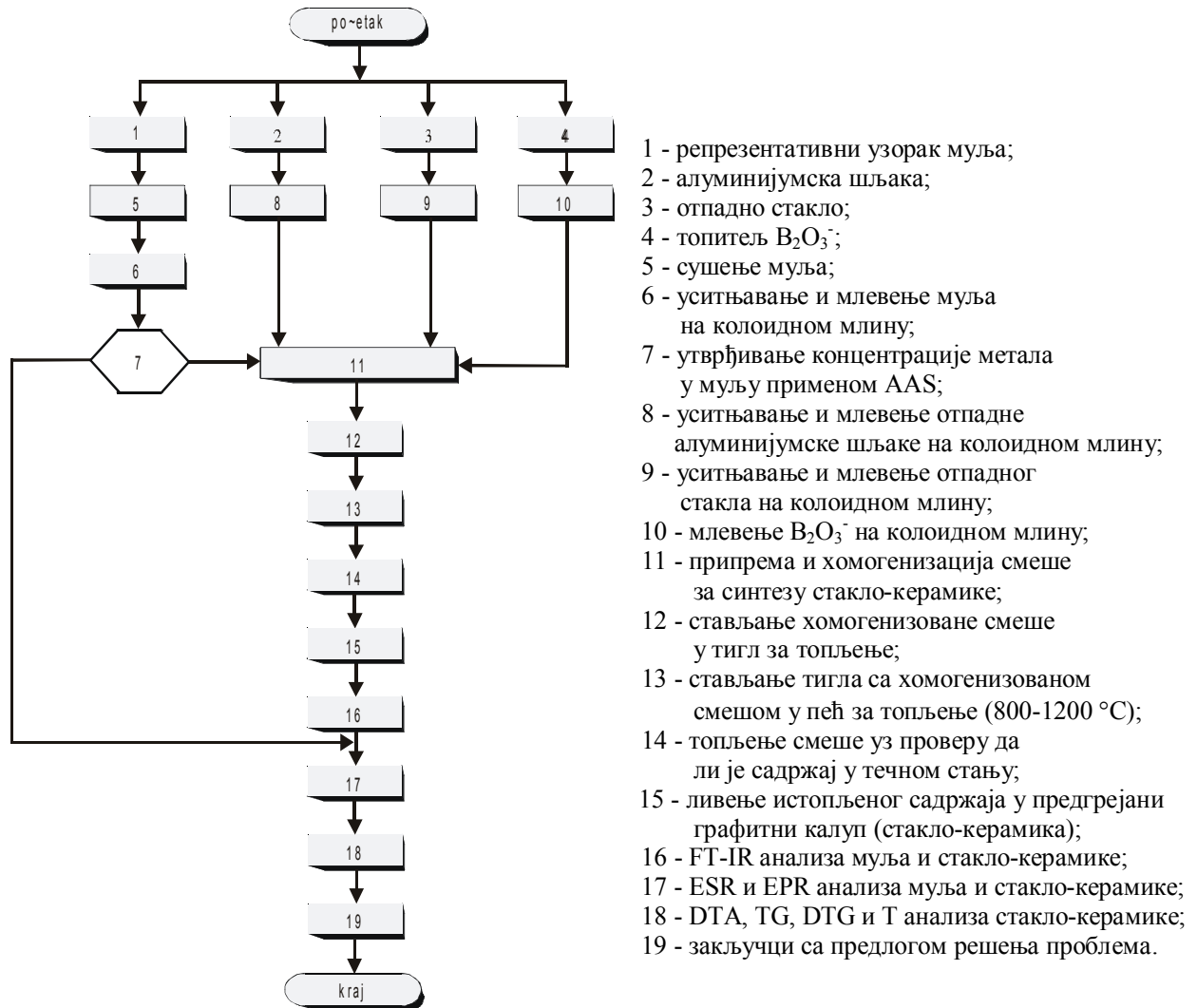
Еко-технолошки поступак прераде отпадног муља дат је моделно у облику логичке блок схеме на слици 1. Такође, су дате хемијске и физичко-хемијске анализе које потврђују превођење опасних и токсичних материја из муља у хемијски стабилну структуру у производ стакло-керамика.

Табела 1. Упоређивање концентрација лако покретљиве (H₂O-елуат) и теже покретљиве (HNO₃-елуат) фракције метала у репрезентативним узорцима отпадног муља, са стандардним вредностима према Холандској листи 8935/1998: А - референтна вредност за стандардну подземну воду; В - концентрација при којој се препоручује детаљније испитивање и мере заштите (пропис ЕЕЗ).

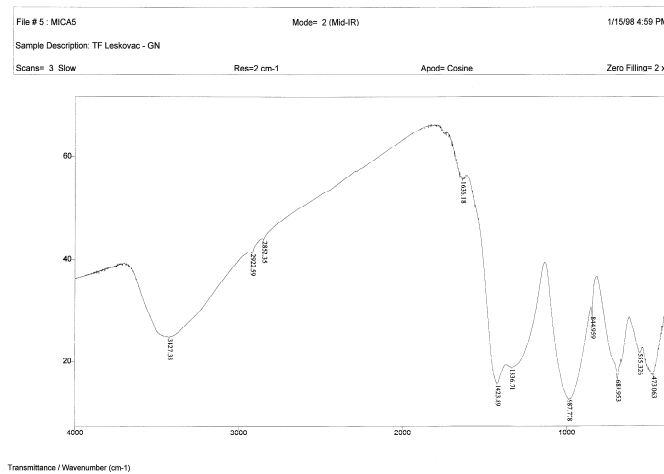
Полутант	H ₂ O-елуат (mg/dm ³)	HNO ₃ -елуат (mg/dm ³)	А (mg/dm ³)	В (mg/dm ³)	незадовољавање критеријума
Cu	0,137	106,1	0,015	0,050	А, В
Zn	0,269	1222	0,150	0,200	А, В
Сi	9,56	977	0,001	0,050	А, В
Ni	1,935	1210	0,015	0,050	А, В
Cd	2,839	1203	0,005	0,050	А, В
Pb	0,000	9,585	0,005	0,050	А, В

Потврђивање ефикасности еко-технолошког поступка прераде муља у стакло-керамику урађено је FT-IR спектрофотометријом и EPR или ESR спектроскопијом. При томе су доказане хемијске и фазне

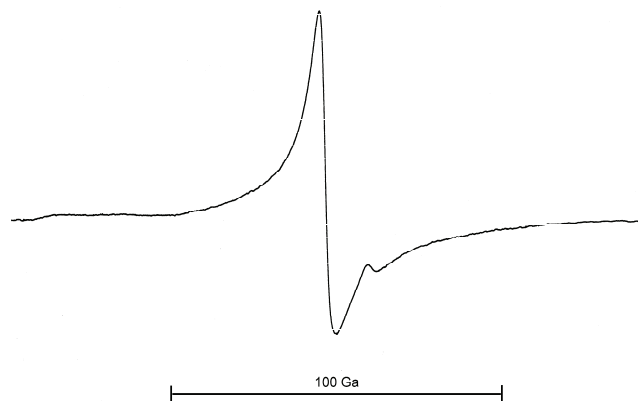
трансформације, уз везивање опасних и токсичних метала за алумосиликатну фазу у облику чврстих раствора. На слици 2 је приказан IR спектар добијене стакло-керамике.



Слика 1. Еко-технолошки поступак прераде галванског муља



Слика 2. IR спектар стакло-керамике



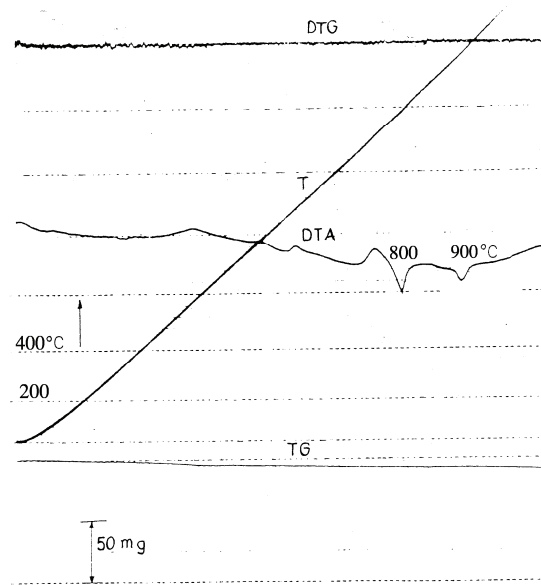
Слика 3. ESR спектар стакло-керамике

На бази IR спектра потврђена је структура стакло-керамике траком у области 555 до 987 cm^{-1} која нам указује на доминантан садржај алумосиликата у облику $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а траке у области од 473 до 844 cm^{-1} нам указују на инкорпорирање метала у облику чврстих раствора (Cr_2O_3 , CuTiO_3). На слици 3 је приказан ESR спектар стакло-керамике.

Узорак је снимљен при следећим вредностима спектрометра:
 - Појачање (GAIN), $G=8,0 \cdot 10^4$;

- Атенуација, $AT=13$;
- Брзина писања, $ST=500\text{ sek}$;
- Ширина поља, $SW=2 \cdot 10^3\text{ Ga}$;
- Центар магнетног поља, $SF=1650\text{ Ga}$ и
- Модулација, $MOD=10-1$.

ESR спектар стакло-керамике има дефинисан сигнал при ниској вредности магнетног поља од 1650 Ga што се тумачи укупним смањењем (исрод 1%) парамагнетних метала у току третмана и њиховим везивањем за алумосиликатну фазу стакло-керамике. На слици 4 су приказане DTA, TG, DTG и T криве добијене стакло-керамике.



Слика 4. DTA, TG, DTG и T криве добијене стакло-керамике

Криве су добијене при следећим условима:

- маса узорка 310 mg;
- TG осетљивост 200 mg;
- DTA 1/10 mV;
- DTG 1/10 mV;
- T_{max} 1200°C;
- брзина загревања 10°/min;
- атмосфера-ваздух.

На основу слике 4 уочава се, да се до температуре од 600°C не дешавају никакве трансформације у испитиваној стакло-керамици. У току даљег загревања губи се око 5 mg у маси узорка. На температури од 800 и 900 °C дешавају се јасно дефинисане ендотермне трансформације од којих је друга топлеење испитиваног материјала.

ЗАКЉУЧАК

На бази експерименталног истраживања као и приказаних и дискутованих резултата могу се донети следећи закључци:

Утврђен је еколошки ризик при одлагању галванског отпадног муља применом стандардних поступака U.S. EPA 1997/222, одређивањем лако и теже покретљивих фракција метала.

Критеријуми по којима је вршено упоређивање концентрације метала у води након испирања репрезентативних узорка отпадног муља, су узети из Холандске листе 8935/1998, која је прихваћена од Европске заједнице. Из табеле 1 уочава се

незадовољавање критеријума за све испитиване метале осим олова у воденом елуату.

Експериментално је потврђена главна хипотеза, да хемијску активност отпадног галванског муља треба контролисати и усмеравати ка добијању корисног производа стакло-керамика применом еко-технолошког поступка прераде и не дозволити спонтане и дуготрајне процесе у муљу у контакту са животном средином.

Егзактно је потврђена ефикасност еко-технолошког поступка отпадног муља у керамику FT-IR спектрофотометријом. При

томе су доказане хемијске и фазне трансформације, уз везивање опасних штетних материја (Cr, Cu, Cd итд.) за

алумосиликатну фазу у облику чврстих раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Станисављевић М., Крстић И, „Електрохемијски системи пречишћавања и регенерације ефлуената из технолошког процеса галванизације“, Савремене технологије, Технолошки факултет, Лесковац, 2000.
2. Станисављевић М., „Оптимизација поступака за пречишћавање отпадних вода из металоперађивачке индустрије“, Магистарска теза, Ниш, 1994.
3. Карлович Е., Далмација Б., Клашња М., Дувњак С., „Детоксикација отпадних вода које садрже јоне метала и инактивација галванског муља“, Опасан отпад и животна средина, В. Бања, 1996.
4. Станисављевић М., Вељковић Н., „Карактеристике и прерада талоба из процеса галванизације у циљу заштите животне средине“, Дани превентивне медицине, Научни састанак са међународним учешћем, Ниш, 1996.
5. Stanisavljević M., “Recycling of the galvanic sludge with the aim of protecting of living environment”, Risk in technological systems and the environment, Nis, Yugoslavia, 1997
6. Станисављевић М., „Нови еко-технолошки поступак процеса прераде алуминијумске шљаке настале топљењем и ливењем алуминијума и његових легура“, Докторска дисертација, Ниш, 1999.
7. Griscom D. L., “Electronspin Resonance in Glasses“, Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 40 (211-272) 1998
8. Nakamoto K., “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds“, 3rd edition, John Wiley and Sons, New York, 1998