

## Karakterizacija muljeva od neutralizacije otpadnih rastvora i ispirnih voda iz postupka toplog cinkovanja

*Muljevi nastali rešavanjem otpadnih voda i istrošenih rastvora od pripreme u pogonu toplog cinkovanja spadaju u grupu opasnog industrijskog otpada. Upravljanje ovom vrstom otpada složen je i delikatan posao. Prvi važan korak u upravljanju ovim otpadom je karakterizacija. U radu je prikazana zakonska regulativa, koja je usaglašena sa EU direktivama u karakterizaciji ovog tipa muljeva.*

### 1. UVOD

Proces površinske zaštite elemenata od gvožđa i čelika postupkom toplog cinkovanja može se voditi kontinuirano i diskontinuirano, zavisno od asortimana proizvoda koji se obrađuju. Ovaj oblik zaštite veoma je rasprostranjen, ekonomičan i ekološki pogodan. Tehnološki postupak toplog cinkovanja obuhvata pripremu površine osnovnog metala, nanošenje prevlake cinka i naknadnu obradu prevlake. Potencijalni rastvori koji se kao istrošeni nužno neutrališu ili regenerišu su rastvori od pripreme: rastvor od odmašćivanja, rastvor od nagrizanja i rastvor od skidanja prevlake cinka sa alata i sa neuspešno zaštićenih delova. Ispirne vode nastaju nakon ispiranja predmeta posle navedenih obrada. Kako su ovi pogoni, obzirom na asortiman delova koji zaštićuju, sa kadama velikih zapremina, to je sistem ispiranja uglavnom formiran kroz štedno i protočno ispiranje. Štedno ispiranje je stacionarno i ta voda se uglavnom vraća u radnu kadu iza koje je u redosledu tehnoloških operacija. Vode od protočnog ispiranja u znatno manjoj meri stižu u pogon neutralizacije. Kiselo-alkalne ispirne otpadne vode obrađuju se se kontinuirano ili diskontinuirano u bazenima za neutralizaciju. Obzirom na sastav rastvora za odmašćivanje, kao i na hemijske reakcije koje se odigravaju u ovom rastvoru, ispirne alkalne vode obično sadrže: natrijum karbonat, natrijum hidroksid, natrijum fosfat, površinsko aktivne materije i suspendovane materije. Kisele ispirne vode, obzirom na sastav rastvora za nagrizanje, kao i na hemijske reakcije koje se dešavaju u rastvoru sadrže: hlorovodoničnu kiselinu, gvožđe hlorid, okside gvožđa, gvožđe hidroksid, elementarno gvožđe i okalinu.

Kisele i alkalne ispirne vode se sakupljaju u zajednički vod, mešaju se i delimično se neutrališu, gde stepen neutralizacije zavisi od odnosa količine i koncentracije tih voda.

Primer količine nastalih ispirnih voda u procesu toplog cinkovanja, je pogon koji ima u liniji radne kade zapremine od 31,5 m<sup>3</sup>, sa diskontinuiranim radom, gde se pri radu dobija cca 9 m<sup>3</sup>/h kiselo-alkalnih ispirnih voda. U pogonu se mogu uvek pojaviti i takozvane slučajne vode koje nastaju iz bilo koga tehnološkog razloga (pranja podova, rasipanja hemikalija kod pripremanja radnih rastvora). Tehnološki postupak obrade otpadnih voda podrazumeva uklanjanje grubih čestica, uklanjanje masnih materija, potom neutralizaciju, taloženje i filtriranje mulja. Proces neutralizacije obuhvata dva procesa: neutralizaciju slobodnih kiselina i baza i taloženje teških metala u metalnih hidroksida delovanjem sa krečnim mlekom (Ca(OH)<sub>2</sub>), pri pH od 8 do 8,8. vreme reakcije kreće se od 15 do 20 minuta. Obradene vode se slobodnim padom prelivaju u bazen za taloženje. Mulj istaložen u taložniku je neutralan i sadrže od 2 do 6 % suve materije. Neutralizacija istrošenih radnih rastvora vrši se diskontinuirano, prelivanjem istih u specijalnu kadu namenjenu zato u pogonu za rešavanje otpadnih voda. Rastvor za nagrizanje smatra se istrošenim ako ima više od 100 g/l gvožđa i ako ima slobodne kiseline manje od 5% [1].

Muljevi su jedan od više vrsta otpada koji nastaju u procesu toplog cinkovanja. Količina i sastav mulja formiranog od rada pogona za toplo cinkovanje zavisi u prvom redu od toga, da li se proces vodi diskontinuirano ili kontinuirano, od kapaciteta radnih kada, od načina rada i praćenja tehnološkog procesa sa stanovišta koncentracije osnovnih komponenata u rastvoru i ispirnim vodama. Upravljanje kako ostalim vrstama otpada, tako i muljevima, u pogonu podrazumeva praćenje od momenta nastajanja do zbrinjavanja, a to je jedan od osnovnih zadataka u interesu zaštite životne sredine. Sagledavanje ovog problema ukazuje na dva pozitivna efekta, jedan ekonomski, a drugi posmatran sa aspekta kontrole procesa u okviru tehnološkog postupka, prvenstveno izvršenja zakonskih obaveza po pitanju otpada [2].

Adresa autora: <sup>1</sup>Institut za ispitivanje materijala a.d., 11000 Beograd, Bulevar vojvode Mišića 43, <sup>1</sup>Institut za rudarstvo i metalurgiju, 19210 Bor, Zeleni bulevar 35

Rešavanje mulja, kao opasnog otpada od neutralizacije otpadnih rastvora i voda iz pogona toplog cinkovanja, putem reciklaže i korišćenja kao sirovine u industriji je veoma dobar pristup, kako zbog ekonomije preduzeće, tako i zbog zaštite životne sredine [3,4,5].

Karakterizacija muljeva je postupak ispitivanja, kojim se utvrđuju fizičko-hemijske i hemijske, po potrebi i biološke osobine, pa se na osnovu rezultata ispitivanja, te na osnovu toga da li otpad-mulj sadrži ili ne sadrži jednu ili više opasnih karakteristika, svrstava u grupu opasnog ili otpada koji nije opasan. Prema pravilniku [6] muljevi nastali iz pogona toplog cinkovanja mogu se prema katalogu otpada svrstati pod indeksom 11 kao otpadi od hemijskog tretmana površine metala, odnosno uzevši i poreklo u grupi otpada iz procesa vrele galvanizacije, kao otpadi koji nisu drugačije specificirani pod indeksnim brojem 11 05 99. Muljevi razmatrani pod indeksom 19 iz kataloga otpada, razmatraju se kao otpadi iz objekata za obradu otpada i pogona za tretman otpadnih voda, a navedeni su pod indeksnim brojem 19 02 05 kao muljevi iz fizičko/hemijskog tretmana koji sadrže opasne supstance. Kako u većini proizvodnih pogona uz pogon toplog cinkovanja ide pogon za rešavanje, odnosno hemijsko-fizički tretman otpadnih rastvora i otpadnih voda, to se ove dve specifikacije dopunjuju u cilju potpunog definisanja mesta nastanka i vrste otpada, odnosno razvrstavanja i čuvanja otpada. Pravilnik [7] definiše način postupanja sa pojedinim otpadima koji imaju svojstva opasnih materija, način vođenja evidencija o vrstama i količinama opasnih materija u proizvodnji, upotrebi, prevozu, prometu, skladištenju i odlaganju.

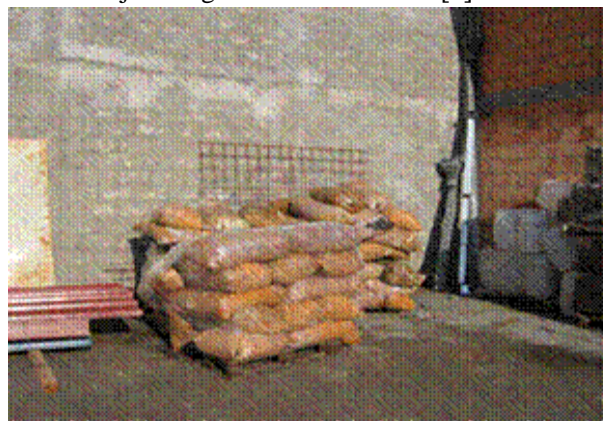
## 2. POSTUPAK KARAKTERIZACIJE MULJEVA KROZ PROVOĐENJE PROCEDURE ISPITIVANJA PREMA ZAKONSKOJ REGULATIVI

Ispitivanje i karakterizacija obavljeno je na muljevima iz pogona toplog cinkovanja koji rade diskontinuirano i kontinuirano. Uzorkovanje je obavljeno u privremenim skladištima u zatvorenim objektima određenim za ovu namenu, kako je prikazano na slici 1a.

Kako je prikazano na slici 1b mulj je u formi pogače posle filtriranja, sivo-žuto-crvenkaste boje, zavisno od rastvora koji je neutralisan.

Nakon određivanja stanja i izgleda mulja, pri karakterizaciji mulja prvo se određuje suvi ostatak i sadržaj vode [8]. Metoda definisana ovim standardom primenjuje se za određivanje suvog ostatka i sadržaja vode u muljevima koji se sastoje od tečnosti, čvrste materije ili materije u obliku paste. Pod suvim ostatkom podrazumeva se udeo suve mase u mulju koji je

dobijen posle utvrđenog postupka sušenja. Izražava se u procentima ili u gramima po kilogramu. Sadržaj vode je maseni udeo vode prisutne u mulju. Određuje se preko gubitka mase pod određenim uslovima, posle definisanog postupka sušenja. Uzorci mulja se suše u sušnici na temperaturi  $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$  do konstantne mase. Za izračunavanje suvog ostatka i sadržaja vode uzima razlika između mase pre i posle procesa sušenja. U slučaju muljeva koji sadrže značajne količine vode, poželjno je da se proces isparivanja većeg dela vode pažljivo sprovede u vodenom kupatilu, radi sprečavanja gubitka supstance usled prskanja. U slučaju muljeva sa visokim sadržajem čvrste materije (napr. suvog ostatka više od 30%) postoji opasnost da voda u mulju ostane zadržana i posle sušenja. Za ispitivanje se koristi posuda za uparavanje ili lončić za žarenje. Posuda treba da bude otporna na temperaturu od  $105^\circ\text{C}$ , za analizu suvog ostatka ili  $505^\circ\text{C}$  za analizu gubitka pri žarenju, ako se to zahteva prema standardu [9]. Prema ovom evropskom standardu utvrđuje se metoda za određivanje gubitka žarenjem na  $550^\circ\text{C}$  suve mase mulja i muljevitih proizvoda posle određivanja suvog ostatka u skladu sa [8].



a



b

Slika 1 - Uzorkovanje mulja od neutralizacije otpadnih voda iz pogona toplog cinkovanja: a- privremeno skladište; b- izgled pogače posle filtriranja mulja posle neutralizacije

Izračunavanje rezultata ispitivanja sadržaja vode i gubitka žarenjem suve mase ispitivanog mulja vrši prema sledećim formulama:

$$W_w = \frac{(m_b - m_c)}{(m_b - m_a)} 100 \quad (1)$$

$W_w$  -sadržaj vode u uzorku mulja, u procentima ili gramima po kilogramu;  $m_a$  - masa prazne posude za uparavanje ili lončića u gramima;  $m_b$  - masa posude za uparavanje ili lončića sa uzorkom mulja u gramima;  $m_c$  - masa posude za uparavanje ili lončiću sa suvom materijom iz mulja u gramima.

$$W_v = \frac{(m_b - m_c)}{(m_b - m_a)} 100 \quad (2)$$

$W_v$  -gubitak žarenjem suve mase mulja, izražen u procentima ;  $m_a$  - masa praznog lončića u gramima;  $m_b$  - masa lončića sa suvom masom uzorka u gramima;  $m_c$  - masa lončića sa izarenom suvom masom uzorka u gramima.

Ispitivanje je izvršeno na tri uzorka pogače dobijenih filtriranjem muljeva posle neutralizacije istošćenih rastvora skupa sa trenutno rešenim ispirnim vodom iz pogona. Odabrana su dva pogona sa diskontinuiranim radom i jedan sa kontinuiranim radom. Rezultati ispitivanja sadržaja vode u uzorcima muljeva dati su u tabeli 1.

Tabela 1 - Rezultati ispitivanja sadržaja vode u ispitivanim uzorcima mulja

Broj uzorka	$m_a$ [g]	$m_b$ [g]	$m_c$ [g]	$W_v$ [%]
Uzorak 1	13,0006	14,0701	13,6352	40,66
Uzorak 2	20,0545	21,0598	20,7722	28,61
Uzorak 3	11,5591	12,5590	12,2140	34,50

Rezultati ispitivanja ukazuju da su bile pogače od filtriranja mulja, jer se procenat vode u ispitivanim muljevima kretao od 28,61 do 40,66 %. Rezultati ispitivanja gubitka žarenjem suve mase na istim uzorcima dati su u tabeli 2.

Tabela 2 - Rezultati ispitivanja gubitka žarenjem suve mase u ispitivanim uzorcima mulja

Broj uzorka	$m_a$ [g]	$m_b$ [g]	$m_c$ [g]	$W_v$ [%]
Uzorak 1	18,9060	19,6960	19,2209	60,15
Uzorak 2	25,0674	27,0590	25,6718	69,65
Uzorak 3	11,0045	12,5590	11,3874	75,34

Sledeći korak u ispitivanju muljeva radi karakterizacije je određivanje hemijskog sastava suvog ostatka mulja pogodnom metodom. U našem radu korišćena

je metoda energetske disperzivne rendgensko-fluorescentne spektrometrije (EDXRF), koja je nedestruktivna kvalitativna i kvantitativna metoda.

Prvi korak u pripremi uzoraka za ispitivanje otpadnih muljeva po ovoj metodi je homogenizacija uzorka, zatim sušenje na 105 °C do konstantne mase. Osušeni uzorci su mleveni u vibracionom mlinu, da bi se dobila zahtevana veličina čestica manja od 45 μm, a zatim se presuju hidrauličnom presom. Uslovi presovanja su: pritisak presovanja od 20 t i vreme od 10 s. Kao nosač uzorka pri presovanju korišćena je borna kiselina. U tabeli 3 prikazani su rezultati ispitivanja hemijskog sastava uzorkovanog mulja iz pogona toplog cinkovanja.

Na osnovu priloženih rezultata ispitivanja uočava se da je u uzorkovanim muljevima visoka koncentracija metala cinka i gvožđa i anjona hlorida, što ga svrstava u grupu opasnog otpada. S druge strane, visoki sadržaj cinka od 25,8% do 27,7% i gvožđa od 11,1 do 27,91 % u muljevima iz pogona sa diskontinuiranim radom, odnosno sa 11,66 % cinka i 11,18 % gvožđa iz pogona sa kontinuiranim radom ukazuje na činjenicu da se radi o materijalima iz kojih se reciklažom mogu dobiti metali ili jedinjenja metala koja se mogu koristiti kao sirovine, kako u samom postupku toplog cinkovanja, tako i u drugim industrijskim postupcima.

U upravljanju ovom vrstom otpada bilo da se radi o privremenom odlaganju dok čeka na reciklažu ili dužem odlaganju bitno je izvesti u sledećem koraku karakterizacije analizu eluata prema standardu [10]. Eluat se definiše kao rastvor dobijen posle testa izluživanjem.

Uzorci muljeva su izluživani u skladu sa procedurom definisanom standardom [11] koja se odnosi na određivanje sadržaja teških metala izluženih iz uzoraka mulja sa visokim sadržajem čvrste komponente i česticama veličine ispod 4 mm. Uzeto je 2 kg uzorka mulja koji je podeljen na četiri dela i prosejan kroz sito od 4 mm i osušen na 40°C. Određen je sadržaj suvog ostatka na 105 ±5°C, kao i sadržaj vlage na istoj temperaturi.

Od laboratorijskog uzorka izmereno je 0.175 ±0.005 kg suvog uzorka i dodato destilovane vode u skladu sa jednačinom:

$$L = (2 - MC/100) * M_d \quad (3)$$

$L$  – zapremina tečnosti za izluživanje u l;  $M_d$  – masa suvog uzorka za ispitivanje u kg;  $MC$  – sadržaj vlage u %.

Uzorak mulja sa vodom je mućkan 24 ± 0,5 h, nakon čega 15 ± 5 min je ostavljen da se staloži i pro-

ceđen kroz filter membranu 0,45  $\mu\text{m}$  uz korišćenje vakum pumpe. Određen je pH eluata, a sadržaj teških metala u dobijenim eluatima je ispitan pomoću AAS, a rezultati ispitivanja prikazani su u tabeli 4.

Tabela 3 - Hemijski sastav ispitivanih uzoraka mulja

Parametar	Diskontinuirani proces I uzorak 1 koncentracija (mg/kg)	Kontinuirani proces uzorak 2 koncentracija (mg/kg)	Diskontinuirani proces II uzorak 3 koncentracija (mg/kg)
Kadmijum, Cd	< 0,1	< 0,1	1
Olovo, Pb	< 0,1	604	370
Arsen, As	70	23	45
Ukupni hrom, Cr	251	49	54
Nikal, Ni	260	149	660
Bakar, Cu	200	33	140
Cink, Zn	27700	116600	258000
Antimon, Sb	< 0,1	< 0,1	3
Živa, Hg	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Molibden, Mo	28	< 0,1	0
Gvožđe, Fe	279100	111800	111000
Aluminium, Al	1800	512	900
Selen, Se	< 0,1	< 0,1	5
Barijum, Ba	8	25	30
Hloridi, Cl <sup>-</sup>	56400	44400	47000

Tabela 4 - Hemijski sastav eluata uzorkovanih muljeva

Parametar	Diskontinuirani proces eluat od uzorka koncentracija (mg/kg)	Kontinuirani proces eluat od uzorka 2 koncentracija (mg/kg)	Diskontinuirani proces II- eluat od uzorka 3 koncentracija (mg/kg)
Kadmijum, Cd	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Olovo, Pb	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Arsen, As	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Ukupni hrom, Cr	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Nikal, Ni	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Bakar, Cu	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Cink, Zn	4,3	2,7	3,9
Antimon, Sb	< 0,05	< 0,05	3
Živa, Hg	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Selen, Se	< 0,1	< 0,1	5
Barijum, Ba	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Hloridi, Cl <sup>-</sup>	9600	8400	8800
pH vrednost	7,4	6,8	7,8

### 3. ZAKLJUČAK

Rezultati ispitivanja eluata od uzorkovanog otpada zadovoljili su kriterijume za odlaganje opasnog otpada na deponijama za neopasan otpad, što daje mogućnost privremenog odlaganja pogača of mulja nastalog od neutralizacije istrošenih rastvora i otpadnih voda [12].

Prikazana karakterizacija muljeva koji nastaju nakon neutralizacije istrošenih radnih rastvora i otpadnih voda iz pogona toplog cinkovanja sa diskontinuiranim i kontinuiranim radom.

Rezultati ispitivanja pokazali su da ispitivani muljevi pripadaju grupi opasnog otpada, ali kako sadrže

visoki procet cinka do 27,7% i gvožđa do 27,91 % veoma su pogodni za reciklažu.

Rezultati ispitivanja eluata pokazali su da ova vrsta opasnog otpada može se privremeno odlagati na deponije za neopasan otpad, što je značajan podatak, kada se radi o potrebi za privremenim odlaganjem do prerade.

#### ZAHVALNOST

Ovaj rad je potpomognut od Ministarstva za nauku Republike Srbije, a u okviru projekta "Razvoj tehnologija zaštite voda regeneracijom rastvora i reciklažom metala iz pogona vrućeg cinkovanja", program tehnološkog razvoja (MNTR - 19026).

#### 4. LITERATURA

- [1] B.Petrović, V.Gardić, Nanošenje prevlake cinka toplim postupkom na gvožđe i čelik, Deo I, Zaštita materijala, vol.50(2009) 47-51.
- [2] B. Petrović, V. Gardić, Lj. Mišić, Lj. Miličić, M. Aćimović, Strategija upravljanja otpadom u pogonu toplog cinkovanja, Reciklaža i održivi razvoj, vol.2 (2008) 77-82.
- [3] V. Gardić, B. Petrović, Lj. Mišić, A. Ivanović, Pregled metoda regeneracije otpadnih rastvora iz pogona za vruće cinkovanje, Reciklažne tehnologije i održivi razvoj, Zbornik radova, Soko Banja, 2008, 384.
- [4] A. Bielicka, I. Bojanowska, A. Wisniewski, Polish Journal of Environmental Studies Vol. 14, No2 (2005), 145-148.
- [5] B. Cohen, D. S. Shipley, A. R. Tong, at. all, Minerals Engineering, vol. 18,13-14 (2005) 1344-1347.
- [6] Pravilnik o uslovima i načinu razvrstavanja, pakovanja i čuvanja sekundarnih sirovina, Sl.list RS broj 55/2001
- [7] Pravilnik o načinu postupanja sa otpacima koji imaju svojstva opasnih materija, Sl. glasnik RS broj 12/1995.
- [8] SRPS EN 12880: 2007 Karakterizacija mulja-određivanje suvog ostatka i sadržaja vode
- [9] SRPS EN 12879: 2007 Karakterizacija mulja-određivanje gubitka žarenjem suve mase
- [10] SRPS EN 12506: 2007 Karakterizacija otpada- Analiza eluata- Određivanje pH, As, Ba, Cd, Cl<sup>-</sup>, Co, Cr, Cr VI, Cu, Mo, Ni, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Pb, Ukupnog S, SO<sub>4</sub>, V i Zn.
- [11] BS EN 12457-1-4: 2002 Characterisation of waste- Leaching-Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges
- [12] COUNCIL DIRECTIVE 1999/31/EC ON THE LANDFILL OF WASTE

#### SUUMARY

##### CHARACTERIZATION OF SLUDGE FROM NEUTRALIZATION OF WASTE SOLUTIONS AND RINSING WATERS IN HOT DIP GALVANIZING PROCESSES

*Sludge issued from waste water and spent solutions in hot dip galvanizing process pertains to hazardous industrial waste group. Managing of this type of waste is very complex and delicate. Initial step in managing of this specific waste is characterization. This paper presents Serbian regulative which is compatible with rules of European Directives in characterization of sludges.*