

Marek OCHOWIAK¹, Paweł SADOWSKI²

e-mail: marek.ochowiak@put.poznan.pl

¹ Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań² SAPA Aluminium, Trzcianka

Analiza procesu oczyszczania ścieków poprodukcyjnych w zakładzie SAPA Aluminium Trzcianka

Wstęp

W dziale anodowania w zakładzie *SAPA Aluminium* w Trzciance prowadzony jest proces technologiczny anodowania profili aluminiowych. Anodowanie prowadzone jest na dwóch liniach, manualnej (A2) o długości wanien 6 m i automatycznej (A3) o możliwości anodowania profili do 9 m. Technologia obu linii jest taka sama, a linie technologiczne różnią się możliwościami barwienia profili anodowanych. Linia A3 umożliwia prowadzenie procesu elektrochemicznego barwienia profili w odcieniach od szampańskiego poprzez ciemnobrązowy do koloru czarnego włącznie. Na linii A2 prowadzi się barwienie chemiczne w odcieniach złota oraz barwienie elektrochemiczne w kolorze stali nierdzewnej. W zakładzie dziennie powstaje 100÷150 m³ ścieków zasadowych oraz kwaśnych. Ścieki poprodukcyjne oraz odpad należy odpowiednio oczyścić, zneutralizować i zagospodarować [Buczyło, 1972; Cywiński i inni, 1983; Lomotowski i Szpindor, 2002]. Optymalizacja procesu oczyszczania ścieków poprodukcyjnych powstających w wydziale anodowania w zakładzie *SAPA Aluminium* w Trzciance jest niezwykle ważna z punktu widzenia ochrony środowiska i prawa [Rozporządzenia: 2006a, 2006b; Umowa, 2003; Ustawy: 2001a, 2001b, 2001c], w związku z tym podjęto badania eksploatacyjne.

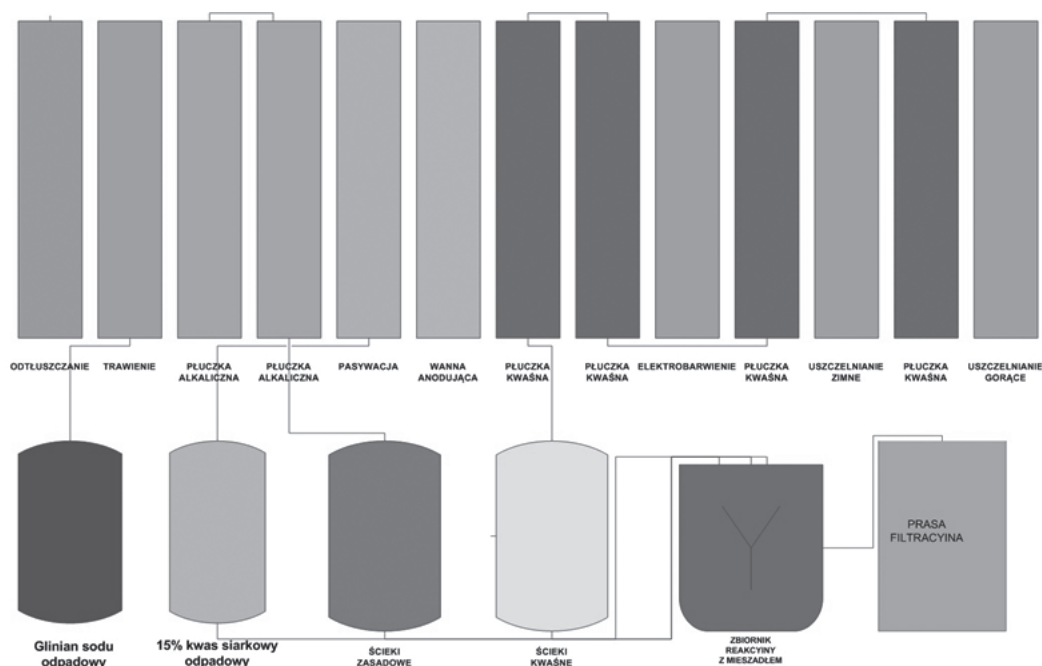
Celem pracy jest analiza metod oczyszczania ścieków poprodukcyjnych z wykorzystaniem dostępnych surowców odpadowych z procesu anodowania aluminium, tak aby spełniały one w sposób stabilny normy ochrony środowiska zapisane w pozwoleniu wodno-prawnym [Pozwolenie wodno-prawne, 2009]. W pracy wykonano szereg badań w celu ustalenia optymalnego czasu neutralizacji strumienia ścieków oraz wpływu kwasu siarkowego i solnego na zawartość siarczanów w strumieniu. Sprawdzono również wpływ flokulantów na zawartość siarczanów w ściekach.

Część doświadczalna

Proces anodowania

Uproszczony schemat linii technologicznej anodowania z neutralizacją w zakładzie *SAPA Aluminium* w Trzciance przedstawiono na rys. 1. Produkowane profile aluminiowe po zamontowaniu na wieszakach transportowane są do wanny odtłuszczającej, gdzie następuje usuwanie z powierzchni podłoża tłuszczów, ich pochodnych oraz innych zanieczyszczeń (różnego pochodzenia) pozostałych po wcześniejszych procesach obróbki profili. Następnie poddawane są one trawieniu, gdzie następuje oczyszczenie powierzchni aluminium z produktów korozji w wyniku działania roztworu NaOH. Po 12 minutach przebywania w kąpeli profile przenoszone są do płuczki gorącej, a następnie do 3 płuczek zimnych. Kolejnym procesem jest pasywacja w roztworze H₂SO₄ (dawniej stosowano HNO₃, który obecnie wycofany jest ze względów zdrowotnych), gdzie następuje usunięcie resztek kąpeli trawiącej. Proces anodowania pod wpływem przepływającego prądu stałego ma na celu wytworzenie warstwy tlenkowej anodowej o grubości od 5 do 25 μm. Po zakończeniu procesu anodowania profile są płukane w płuczkach, a następnie przenoszone do wanien uszczelniających, gdzie następuje zamknięcie porów w warstwie anodowanej. Proces ten decyduje o trwałości i estetyce warstwy anodowanej.

W procesie anodowania profili aluminiowych powstaje dziennie 100÷150 m³ ścieków zasadowych oraz kwaśnych, z których po neutralizacji w reaktorze ścieki podawane są na prasy filtracyjne. W efekcie otrzymuje się około 6 ton glinianu sodu na dobę. Strumienie ścieków rozcieńczonych zasadowych i kwaśnych są rozdzielane, a następnie kierowane do odpowiednich zbiorników magazynowych, skąd przepompowywane są do zbiornika reakcyjnego. Ścieki stężone kierowane są do oddzielnych zbiorników. Zużyta kąpiel trawiąca przekazywana



Rys. 1. Uproszczony schemat linii technologicznej anodowania z neutralizacją w zakładzie *SAPA Aluminium* w Trzciance

jest firmie zewnętrznej do zagospodarowania, a zużyta kąpiel anodująca wykorzystywana jest do neutralizacji nadmiaru ścieków zasadowych powstających w procesie.

Badania procesu anodowania

Ścieki pochodzące z przelewu wanień płuczających rozdzielane są na dwa strumienie: strumień ścieków kwaśnych pochodzący z płukania po procesie anodowania i kolorowania oraz strumień zasadowy pochodzący z płuczek po procesie trawienia profili. Głównymi składnikami ścieków kwaśnych są kwas siarkowy o stężeniu 20 ± 40 [g/dm³] oraz małe ilości siarczanu cyny z płuczki po procesie elektrobarwienia. Ścieki zasadowe składają się głównie z wodorotlenku sodowego oraz z pochodnych glinu (wodorotlenku glinowego, glinianu sodowego i kompleksowych związków glinu). Ze względu na dużą ilość ścieków zasadowych do ich neutralizacji stosuje się zużyta kąpiel pasywującą, której głównym składnikiem jest kwas siarkowy o stężeniu około 150 [g/dm³] oraz odpad kwasu siarkowego pochodzący z instalacji retardacji. W instalacji wykorzystano pompę dozującą o wydajności 200 [dm³/min]. Zużyta kąpiel trawiąca zawierająca średnio 50 [g/dm³] NaOH oraz 160 [g/dm³] glinu, kieruje się do oddzielnego zbiornika. Następnie przekazywana jest ona, jak wspomniano, zewnętrznej firmie do zagospodarowania.

Aparatura

W badaniach wykorzystano dwa zbiorniki reakcyjne o wysokości $H = 3,40$ m i średnicy $D = 2,50$ m. Wysokość robocza zbiornika wynosiła $H_R = 3,00$ m. Objętość maksymalna wynosiła $V = 16,7$ m³, a objętość robocza reaktora $V_R = 14,7$ m³. Zbiorniki nie posiadały przegród. Wyposażone były w mieszadła łopatkowe RP2 o średnicy $d = 1,00$ m oraz motoreduktor RW66-80 firmy WELLE z przekładnią walcową płaską napędzaną silnikiem elektrycznym o mocy 2,2 kW. Pomiar pH wykonywano miernikiem pH/ION 340i firmy WTW Pomiar i Elektroniczny Sprzęt Techniczny wyposażonym w elektrodę SenTix 61. Gęstość mierzono areometrem o zakresie pomiaru $\rho \in (1000; 1060)$ [kg/m³], o podziałce 1 [kg/m³], wlewając próbkę do menzurki o pojemności 300 dm³. Pomiar temperatury wykonywano termometrem rtęciowym o zakresie pomiarowym $T \in (0; 100)^\circ\text{C}$ i podziałce 0,5°C. Pomiar zawartości siarczanów przeprowadzano wykorzystując zestaw Nanocolor Siarczany 1000 produkcji Macherey-Nagel GmbH & Co.KG oraz fotometr PF-11 metodą 0-87 [Instrukcja Macherey-Nagel GmbH & Co.KG]. Metoda ta polega na oznaczeniu zmętnienia spowodowanego wytrąceniem się siarczanu baru w zakresie stężeń $c \in (200; 1000)$ [mg SO₄²⁻/dm³] z dokładnością $\pm 10\%$ dla 500 [mg/dm³]. Długość fali wynosiła $\lambda \in (436; 445)$ nm.

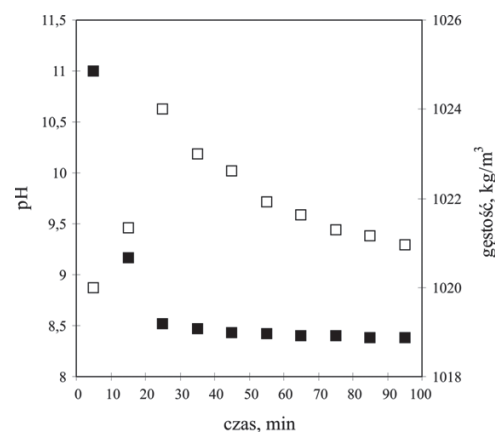
Metodyka badań

Badania podzielono na dwa etapy. Pierwszy etap miał na celu określenie optymalnego czasu zobojętniania, po którym reakcja jest zakończona i parametry nie zmieniają się w czasie. Parametrami badanymi w tym etapie były pH , temperatura i gęstość. Parametry te oznaczano natychmiast po pobraniu próbki z reaktora. Reakcję prowadzono do pH w zakresie od 9 do 8,5 oceniając parametry procesowe w 10-minutowych odstępach w czasie 90 minut. Pierwszą próbkę pobierano po napełnieniu zbiornika ściekami. Następnie włączano automatyczne dozowanie kwasu siarkowego sterowane za pośrednictwem pH -metru. Drugi etap miał na celu zbadanie wpływu odpadowego kwasu siarkowego na zawartość siarczanów w ściekach. Zbadano wpływ dwóch flokulantów (Flopam 913 i Flopam 934) na zawartość siarczanów w ściekach. Porównano również wpływ kwasu solnego do neutralizacji na poziom siarczanów. Po upływie ustalonego czasu (dobranego w pierwszym etapie), pobierano próbkę do analizy. Następną próbkę pobierano po 1 godzinie. Do części pobieranych prób dodawano flokulanty. Zgodnie z danymi producentów ilość flokulantów używana w procesie powinna wynosić od 0,08 do 0,1 [g/dm³]. Przy objętości roboczej zbiornika 15 m³ dozowano jednorazowo około 1200 g flokulantu. Po 5 minutach od ukończenia dozowania środka pobierano kolejną próbkę. Następnie wyłączano mieszadło, a kolejną próbkę pobierano po upływie 1 godziny. W pobranych próbkach mierzono zawartość siarczanów oraz wartość pH .

Analiza wyników badań

W trakcie pomiarów temperatura prowadzenia procesu wzrastała na początku procesu przeważnie o około 1,5-2 °C, co było zgodne z oczekiwaniem, ponieważ reakcja zobojętniania jest reakcją egzotermiczną. Czas dolewania kwasu związany z korekcją pH wynosił poniżej 10 minut. Gęstość cieczy, po dodaniu kwasu siarkowego zawsze wzrastała, co było związane z powstającymi produktami neutralizacji (solami glinu). Następnie po okresie stabilizacji zaczynała ona spadać, co było wynikiem samoistnej sedymentacji zawiesiny powstającej w cieczy.

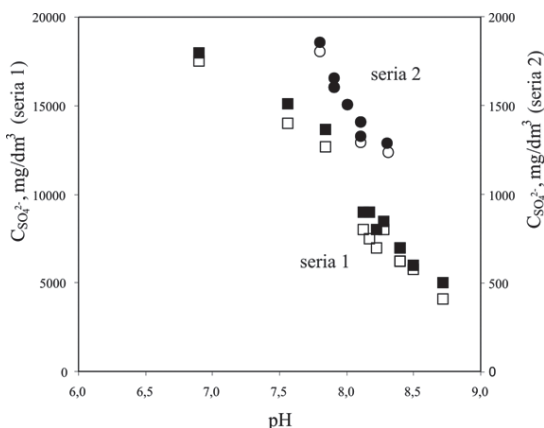
Wartość pH zaczynała się stabilizować po upływie 20 do 24 minut od rozpoczęcia procesu i przez następną godzinę zmieniała się w niewielkim zakresie (około 0,15 pH). Zmiany te mogą być spowodowane zachodzącymi reakcjami oraz błędem pomiaru pH . Po tym czasie gęstość cieczy spadała (temperatura była stabilna, a pH było praktycznie stałe), co mogło być wynikiem zachodzących samoistnych procesów sedymentacji. Na podstawie wyników badań sporządzono wykresy obrazujące zmianę pH oraz gęstości w czasie trwania procesu przedstawione na rys. 2. Analiza zależności wykazała, że w ciągu pierwszych 20 minut gęstość roztworu wzrastała, a po czym następował spadek gęstości roztworu w kolejnych pomiarach. Pierwsze trzy pomiary pH charakteryzują się dużymi zmianami wartości. Kolejne punkty mają praktycznie porównywalne wartości, co świadczy o stabilizacji pH roztworu. Na podstawie tych obserwacji wyznaczono minimalny czas prowadzenia reakcji około 24 min. Ze względów praktycznych przyjęto minimalny czas reakcji $t = 30$ min.



Rys. 2. Zmiany pH i gęstości w czasie trwania procesu (■ – pH , □ – gęstość)

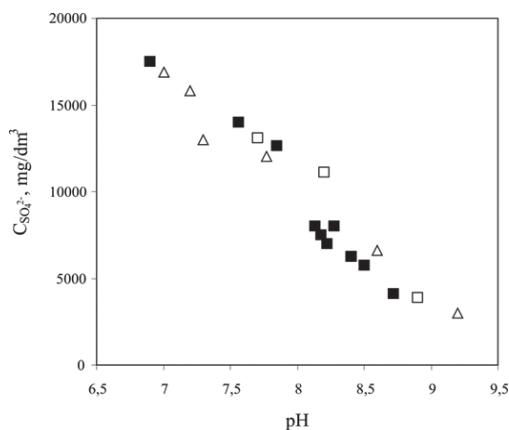
Pierwsze próby analityczne przeprowadzono bez dodatku flokulantu, badano pH przed reakcją, a następnie po upływie 30 i 60 minut porównawczych analizowano pH i zawartość siarczanów. W celach porównawczych przeprowadzono próby używając dwóch kwasów: odpadowego kwasu siarkowego oraz 30% kwasu solnego. Próbkę otrzymano podczas neutralizacji kwasem siarkowym (seria 1) oraz kwasem solnym (seria 2). Podczas neutralizowania ścieków kwasem siarkowym ilość siarczanów zmniejszała się o od 400 do 1000 [mgSO₄²⁻/dm³] w stosunku do ilości początkowej. W badaniach neutralizowania ścieków kwasem solnym ilość siarczanów w części prób zmniejszyła się o 50 [mgSO₄²⁻/dm³] po upływie 1 godziny. Jest to wartość granicy błędów metody pomiarowej, w związku z czym można stwierdzić, że ilość siarczanów w tym przypadku nie ulega zmianom w czasie (Rys. 3).

W kolejnym etapie pracy przeprowadzono analizę wpływu pH ścieków na zawartość siarczanów. Podczas neutralizacji kwasem solnym przy pH ścieków $pH < 8,0$ ilość siarczanów była większa niż w przypadku $pH > 8,0$. W badanych próbkach poziom siarczanów w ściekach był w granicach dopuszczalnego stężenia poniżej 3500 [mgSO₄²⁻/dm³]. Na podstawie przeprowadzonej analizy danych eksperymentalnych można stwierdzić, że lepiej prowadzić proces neutralizacji przy $pH > 8,0$. W przypadku neutralizowania ścieków odpadowym kwasem siarkowym dla $pH > 8,0$ ilość siarczanów była niższa niż w pozostałych



Rys. 3. Zmiana stężenia siarczanów przy neutralizacji kwasem siarkowym oraz kwasem solnym bez dodatku flokulantów (■ – H₂SO₄ – siarczany początkowe, □ – H₂SO₄ – ilość siarczanów po 1 godz., ● – HCl – siarczany początkowe, ○ – HCl – ilość siarczanów po 1 godz.)

próbach (Rys. 4). Rozpuszczony w wodzie siarczan glinu wykazuje z powodu silnej dysocjacji wyraźnie kwasowy charakter (niskie *pH*), a *pH* przyjmuje tym mniejszą wartość im bardziej stężony jest roztwór. Wyższe *pH* ścieków może świadczyć o mniejszej zawartości siarczanów.



Rys. 4. Wpływ *pH* na zawartość siarczanów w ściekach przy neutralizacji kwasem siarkowym z dodatkiem i bez dodatku flokulantów (■ – H₂SO₄ bez dodatków, □ – H₂SO₄ z dodatkiem Flopanu 913, Δ – H₂SO₄ z dodatkiem Flopanu 934)

Zaobserwowano, że ilość siarczanów w ściekach neutralizowanych kwasem siarkowym zmienia się tak samo w próbkach, w których był dodawany flokulant, jak w tych, gdzie nie zastosowano flokulantów. W badaniach neutralizowania ścieków kwasem solnym po upływie 1 godziny ilość siarczanów zmniejszała się o od 400 do 1000 [mgSO₄²⁻/dm³] w stosunku do ilości początkowej. Można zatem wyciągnąć wniosek, że dodatek flokulantu nie wpływa na ilość powstających siarczanów. Porównanie procesu neutralizacji kwasem solnym z neutralizacją kwasem siarkowym wykazało, że proces cechuje mniejsza ilość tworzących się siarczanów (Rys. 3), jednak koszt takiej metody jest znacznie wyższy. Zatem zalecane jest prowadzenie procesu z wykorzystaniem odpadowego kwasu siarkowego. Z analizy wszystkich próbek przeprowadzonych z wykorzystaniem kwasu siarkowego (z dodatkiem flokulantów i bez flokulantów) wynika, że przy *pH* > 8,5 zawartość siarczanów w ściekach jest mniejsza niż przy *pH* < 7,5.

Jednym ze sposobów optymalizacji układu jest zamontowanie pompy o mniejszej wydajności. Pozwoli to na zmniejszenie różnicy między zadaną wielkością wyjściową, a faktycznie istniejącą wartością wielkości wyjściowej, w tym przypadku są to wartości *pH*. W idealnym układzie regulacji różnica ta powinna być równa lub praktycznie równa

zeru (cecha definicyjna układu regulacji). Istotne jest przy tym, aby dążenie do zlikwidowania tej różnicy miało miejsce nawet przy niewielkich zmianach właściwości obiektu regulacji lub w obecności zakłóceń. Różnicę tę można zmniejszyć poprzez zastosowanie pompy o wydajności 50 lub 20 [dm³/min] zamiast stosowanej obecnie pompy o wydajności 200 [dm³/min]. W przeprowadzonych badaniach nie uwzględniano wahań stężenia kwasu siarkowego używanego do neutralizacji, który to parametr również może wpływać na ilość siarczanów.

Wnioski

W pracy przedstawiono analizę zagadnienia neutralizacji ścieków występujących w przemyśle galwanotechnicznym. Przeprowadzono eksploatacyjne badania doświadczalne oczyszczania ścieków poprodukcyjnych w zakładzie *SAPA Aluminium* w Trzciance z wykorzystaniem dostępnych surowców odpadowych ukierunkowane na spełnienie norm ochrony środowiska zapisanych w pozwoleniu wodno-prawnym.

W wyniku przeprowadzonych badań można było stwierdzić, że:

- jedynie neutralizacja z wykorzystaniem kwasu solnego pozwala osiągnąć poziom siarczanów zgodny z normą,
- wydaje się celowym (ze względu na zawartość siarczanów) zwiększenie wartości *pH* zrzucanych ścieków do *pH* 9,5 czyli górnej granicy dopuszczanej przez normę,
- porównanie procesu neutralizacji kwasem solnym z neutralizacją kwasem siarkowym wykazało, że pierwszy proces cechuje mniejsza ilość tworzących się siarczanów, jednak koszt takiej metody jest znacznie wyższy – zatem słuszne jest prowadzenie procesu z wykorzystaniem odpadowego kwasu siarkowego,
- jednym ze sposobów poprawy prowadzenia procesu i jego optymalizacji jest zamontowanie pompy o mniejszej wydajności. Pozwoli to na zmniejszenie uchybu regulacji układu złożonego z *pH*-metru, układu automatyki i zaworów oraz wpłynie na ilość dozowanego kwasu siarkowego. Można to osiągnąć przez zastosowanie pompy o odpowiedniej wydajności,
- po zmianie pompy należy ponownie wyznaczyć minimalny czas reakcji (stabilizacji *pH*).

LITERATURA

- Buczyło E., 1972. *Oczyszczanie ścieków z wytrawialni i galwanizerni*. Wydawnictwo Śląsk, Katowice.
- Cywiński B., Gdula S., Kempa E., Kurbiel J., Płoszczański H., 1983. *Oczyszczanie ścieków*. Arkady, Warszawa.
- Łomotowski J., Szpindor A., 2002. *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*. Arkady, Warszawa.
- Instrukcja (dotycząca artykułu nr 985 087) Mecherey-Nagel GmbH & Co. KG, Niemcy.
- Pozwolenie wodno-prawne nr DSR.III.6213-56/09 z dnia 18 marca 2009.
- Rozporządzenie (2006a) Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych (Dz.U. 2006.136.964).
- Rozporządzenie (2006b) Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2006.137.984).
- Umowa (2003) o zaopatrzenie w wodę i odprowadzanie ścieków nr 200-5591 Z12003 z dnia 28 marca 2003.
- Ustawa (2001a) z dnia 27 kwietnia 2001 Prawo ochrony środowiska (Dz.U. 2001.62.627).
- Ustawa (2001b) z dnia 6 czerwca 2001. O zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu w ścieków (Dz.U. 2006.123.858).
- Ustawa (2001c) z dnia 18 lipca 2001. Prawo wodne (Dz.U. 2005.339.2019).

Praca została wykonana w ramach działalności statutowej Politechniki Poznańskiej DS ICT-32/113.