

## **Technologie zneškodňování odpadních vod z galvanického vylučování povlaků ZnNi**

*Ing. Milan Vodehnal, AITEC s.r.o., Leděč nad Sázavou*

Používání galvanických lázní pro vylučování slitinových povlaků vzhledem k vzrůstajícím nárokům na korozní odolnost výrobků nabývá na významu. Své použití nachází v širokém spektru průmyslu, nicméně prioritní využití je při povrchové úpravě komponentů pro automobilový průmysl.

Odvrácenou stranou těchto technologií se jeví problematika likvidace odpadních vod. Je nutné si uvědomit, že lázně pro vylučování slitinových povlaků obsahují relativně velké množství komplexotvorných látek. Je to nezbytné vzhledem k vysoké pracovní hodnotě pH lázně, konkrétně u lázně ZnNi se pohybuje okolo 13. Dalším problémem je fakt, že při provozu lázně dochází k vzniku určitého množství kyanidů, které následně vážou ionty  $Ni^{2+}$  a  $Zn^{2+}$  do relativně stabilních komplexů. Proto likvidace oplachových odpadních vod z této technologie patří mezi obtížnější.

Zneškodňovací postup lze rozdělit na tři kroky:

### **Oxidace**

První krok a současně i klíčovým krokem zneškodňovací technologie je oxidace. Aby vůbec došlo k vysrážení iontů zinku a niklu je nutné je nejprve uvolnit z komplexů. To se provádí oxidací. Vzhledem k možné přítomnosti kyanidů se oxidace provozuje při hodnotě pH vyšší než 10. Vzhledem k relativní stabilitě komplexů je nutná poměrně dlouhá reakční doba, v praxi se pohybuje v řádech hodin. Jako oxidační činidlo lze použít chlornan, persíran popř. peroxid vodíku.

### *Sulfidické srážení*

Provádí se roztokem sulfidů alkalických kovů, alternativně lze použít roztok organických polysulfidů. Pracovní pH je mezi 6-7. Ionty nikelnaté a zinečnaté jsou sráženy ve formě nerozpustných sulfidů. Sulfidické srážení je vysoce účinné, tzn. dochází k vysrážení

nejen volných kovů ale současně i vázaných ve formě komplexů. Je nutné dodržet reakční podmínky a počítat s dostatečně dlouhou reakční dobou

## **Alkalické srážení**

Dalším krokem technologie je alkalizace roztokem vhodné alkálie. Nejčastěji se používá roztok NaOH, popř. vápenný hydrát. Vzhledem ke složení odpadních vod je použití vápenného hydrátu výrazně efektivnější. V přítomnosti přebytku vápenatých iontů totiž dochází k snížení stability obsažených komplexů. Zbylé ionty nikelnaté a zinečnaté se vylučují ve formě nerozpustných hydroxidů. Účinnost srážení je silně závislá na hodnotě pH v praxi se pohybuje mezi 8-10.

## **Sedimentace**

Důležitým krokem této technologie je sedimentace. Sulfidický kal se vylučuje ve formě relativně malých částic a za určitých podmínek se může vylučovat až ve formě koloidu. Proto je nezbytně nutné použít vhodný typ polymerního flokulantu a dodržet sedimentační dobu

## **Dočištění na ionexové pryskyřici**

Posledním krokem je dočištění na ionexu. Použití ionexů v případě této technologie je poněkud rozporuplné. Látky, které obsahují sulfidickou skupinu způsobují totiž nevratnou deaktivaci ionexu. Řada odborníků z tohoto důvodu používání ionexů po sulfidickém srážení nedoporučuje. Na základě našich praktických zkušeností tento názor nesdílíme. Použití ionexů i v případě sulfidického srážení má svůj význam. Je nutné ale dodržovat určité zásady.

Přebytek sulfidických iontů po srážení vždy odstranit jejich vysrážením ve formě sulfidů těžkých kovů s velmi malou rozpustností, např. pomocí železitých iontů. Před čerpání odpadní vody na ionex je nutné provést dostatečně účinné odstranění kalového podílu vhodně zvolenou filtrací. Před ionexovou kolonu je nezbytně nutné zařadit filtr s náplní aktivního uhlí o dostatečné kapacitě. I při dodržení těchto zásad nelze předpokládat účinnost zachycení na ionexech jako u běžných odpadních vod s obsahem těžkých kovů, v praxi se pohybuje zhruba v rozmezí 50-70 %. Také životnost ionexové náplně je o něco nižší, závisí samozřejmě na dodržení podmínek likvidační technologie.

Pokud se týká typu používané ionexové pryskyřice. používají se chelatační selektivní pryskyřice, které se běžně používají pro odstraňování těžkých kovů z odpadních vod.

## Provozní zásady

Aby efektivita likvidační technologie byla dostatečná, je nutné přesně dodržovat provozní technologické parametry:

### Vstupní koncentrace zinečnatých a nikelnatých iontů

Je nezbytně nutné dodržovat složení odpadních vod ze slitinového vylučování povlaků ZnNi. Tyto vody je nutné zcela separovat od ostatních odpadních vod. Koncentrace niklu a zinku by v součtu neměla přesáhnout 1 g/l.

### Dávka oxidačního činidla

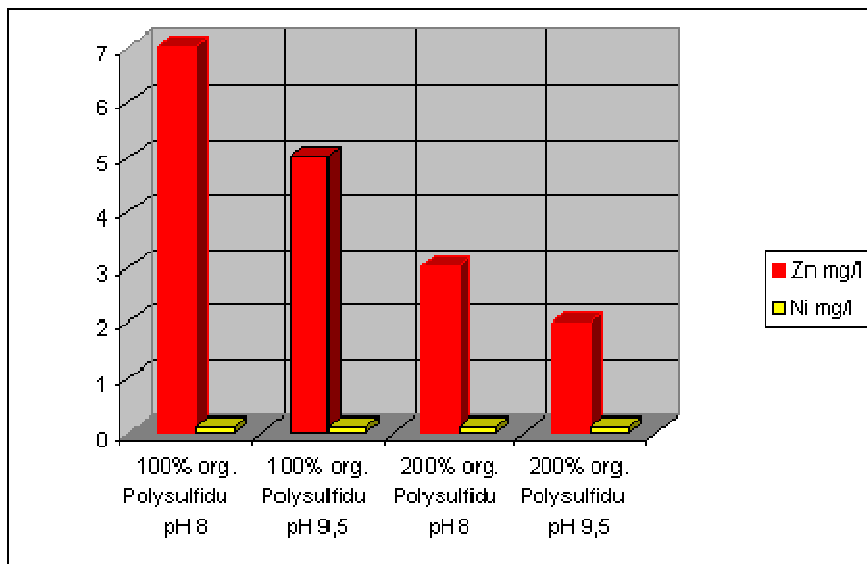
Oxidační činidlo dávkovat v dostatečném přebytku. Zvolit vhodnou metodu analytické kontroly přebytku oxidačního činidla. Dodržovat dostatečnou reakční dobu reakce.

### Dávka organického polysulfidu

Organický polysulfid nutné dávkovat ve výrazné přebytku oproti stechiometrii.

### Alkalizace vápenným hydrátem

Stanovit a dodržovat optimální hodnotu pH pro vysrážení zbylých kovů.



Obrázek 1

Na obrázku 1 je uveden orientační graf koncentrace Zn a Ni v závislosti na pH a dávce polysulfidu. Jak je patrné problematické jsou zejména zbytkové koncentrace zinečnatých iontů, koncentrace nikelnatých iontů jsou ve všech případech řádově pod 0,1 mg/l.

Vliv hodnoty pH alkalizace vápenným hydrátem je evidentní, při pH 9,5 je obsah zinku o 50 % nižší než při pH 8,5. Vliv dávky organického polysulfidu je dokonce vyšší než 100%.

V praxi se používají dvě likvidační technologie.

### **Technologie I**

- úprava pH kyselinou sírovou na 9
- oxidace roztokem peroxosíranu sodného v přítomnosti mědnatých iontů
- okyselení kyselinu sírovou na pH 6
- dávkování organického polysulfidu
- alkalizace vápenným mlékem
- dávkování polyflokulantu
- sedimentace
- filtrace a dočištění na ionexu

### **Technologie II**

- úprava pH na 12,5
- oxidace roztokem chlornanu sodného
- odstranění přebytku chlornanu dithioničitanem sodným
- úprava pH na 6
- dávkování organického polysulfidu
- dávkování Preflocu –síran železitý
- alkalizace vápenným mlékem
- dávkování polyflokulantu
- sedimentace

-filtrace a dočištění na ionexu

Z hlediska účinnosti jsou obě dvě technologie srovnatelné. Provozní náklady na technologii I jsou ale výrazně vyšší než u technologie II vzhledem k výrazně vyšší ceně peroxosíranu sodného oproti chlornanu a dále kvůli nutnosti vysrážet dodané množství měďnatých iontů. Také ekologické zatížení vzhledem k přítomnosti toxických měďnatých iontů je vyšší. Použití chlornanové technologie je tedy výrazně výhodnější.

Z likvidací odpadních vod z technologie vylučování povlaku ZnNi mají pracovníci firmy AITEC s.r.o. hluboké praktické zkušenosti.

Firmou byly realizovány již dvě automatické zneškodňovací stanice –akce MEP Postřelmov a CVP Galvanika s.r.o. Příbram, provoz 03 - Ždánice.