dr inż. Krzysztof Bartoszewski
mgr inż. Tadeusz Marcinkowski
dr inż. Ryszard Szpadt
Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska
Politechniki Wrocławskiej

MOŻLIWOŚCI ZAWRACANIA DO OBIEGU ZUŻYTYCH ŁUGÓW W PRZEMYŚLE FARB I LAKIERÓW

Usuwanie i neutralizacja odpadowych zużytych ługów stanowi trudny do rozwiązania problem w wielu gałęziach przemysłu. Odpady te powstają m. in. w przemyśle tłuszczowym, celulozowym, rafineryjnym oraz farb i lakierów [1, 2]. Regeneracja zużytych ługów pozwala na ich ponowne lub wielokrotne wykorzystanie, a przez to obniżenie zużycia surowców oraz zmniejszenie ilości silnie zanieczyszczonych ciekłych odpadów wymagających oczyszczania i stanowiących poważne zagrożenie dla środowiska. W artykule omówiona zostanie metoda regeneracji zużytych ługów z przemysłu farb i lakierów w celu ich ponownego wykorzystania.

Źródła pochodzenia i skład zużytych ługów

W zakładach przemysłu farb i lakierów zużyte ługi powstają głównie w oddziałach ługowni i warzelni oraz w mniejszych ilościach w ucieralni. W ługowni pochodzą one z mycia opakowań farb w tzw. ługownicach, zawierających 10-procentowy roztwór NaOH, podgrzewany parą wodną do temperatury 363 K. Ługi te zanieczyszczone są związkami nieorganicznymi i organicznymi, zawartymi w pozostałościach farb, olejach i żywicach organicznych. W oddziale warzelni odpadowe ługi powstają przy myciu reaktorów i egalizatorów, w których wytwarzane są produkty i półprodukty; natomiast w oddziale ucieralni — w procesie mycia młynów kulowych, egalizatorów, opakowań po pigmentach, spoiwach oraz produktach zmydlania żywic. Ich skład i właściwości fizyczno-chemiczne podano w tabeli 1.

Wskutek wysokiej mętności i barwy brązowo-czarnej ługi są niemal całkowicie nieprzezroczyste. Charakteryzują się silnie zasadowym odczynem 9,2—14 pH i wysoką zasadowością F i M, odpowiadającą stężeniu NaOH od 2,1 do 6,7%. Wysoka jest zawartość zanieczyszczeń organicznych, wyrażonych jako ChZT, zawiesin oraz ciał rozpuszczonych. Ługi zawierają ponadto znaczne ilości metali ciężkich, pochodzących z barwników stosowanych do produkcji farb. Zużyte ługi są usuwane z obiegu okresowo, a ich łączna ilość w zakładach średniej wielkości nie przekracza z reguły 1000 m³/miesiąc, z czego ługi z ługowni stanowią 27%, z warzelni 67%, z ucieralni 6% [3].

Tabela 1

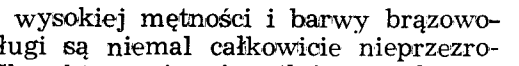
SKŁAD I WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNO-CHEMICZNE ZUŻYTYCH ŁUGÓW

Oznaczenie	Jednostka	Zakres zmian
Odczyn	pH	9,2—14
Barwa		[illegible]
Mętność	g SiO₂/m³	[illegible]
Zasadowość F	g HCl/m³	[illegible]
Zasadowość M	g HCl/m³	[illegible]
Ciała rozpuszczone		
ogólne	g/m³	[illegible]
Chlorki	g Cl/m³	[illegible]
Siarczany	g SO₄/m³	[illegible]
Zawiesina ogólna	g/m³	[illegible]
ChZT	g O/m³	**118000—138000**
Fenole	g/m³	172—250
Cynk	g Zn/m³	**2800—10784**
Ołów	g Pb/m³	**524—1311**
Miedź	g Cu/m³	**8,5—20**
Chrom	g Cr/m³	**227—302**

Regeneracja i ponowne zużycie ługów

W celu ponownego zużycia odpadowych ługów konieczna jest uprzednia regeneracja przez usunięcie z nich zanieczyszczeń, a następnie zatężenie przez dodatek czystego technicznego NaOH do wymaganego stężenia roztworu, wynoszącego 10% NaOH. Dobre efekty usuwania zanieczyszczeń z ługów i ich wstępnego zatężenia uzyskuje się przez chemiczne strącanie zanieczyszczeń z ługów przy użyciu jako reagenta wapna, w postaci suspensji w wodzie zawierającej 50% CaO [3, 4].

Proces chemicznego strącania przebiega zgodnie z reakcją:



$$2R—Na + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NaOH + R—Ca—R\downarrow$$

w której:

R — reszta kwasowa lub rodnik organiczny.

Powstający w tym procesie osad należy usunąć z roztworu ługu i poddać dalszej obróbce przez odwadnianie, natomiast roztwór ługu zatężyć. Ilość technicznego NaOH wymaganego do zatężenia ługu zregenerowanego przed ponownym stosowaniem można wyznaczyć ze wzoru:

$$D_1 = \frac{(1—a)\cdot(u—x)}{y—u}\cdot V, \qquad (1)$$

a z uwzględnieniem konieczności uzupełnienia strat objętości ługu po regeneracji (wraz z usuwanym osadem) wg wzoru:

$$D_2 = a\,\frac{u}{y} + \frac{(u-x)\cdot(1-a)}{y-u}\cdot\left(1-\frac{u}{y}\right)\cdot V \qquad (2)$$

w których:

D_1, D_2 — objętości technicznego NaOH, m^3

V — objętość zużytego ługu, m^3

a — stosunek objętości osadu do objętości zużytego ługu

u — wymagane stężenie NaOH w ługu do ponownego zużycia, %(10%)

x — stężenie NaOH w ługu regenerowanym, %

y — stężenie NaOH w ługu technicznym, % (30%).

We wzorach tych nie uwzględniono objętości reagenta — suspensji wapna, którą można pominąć, gdyż przy zawartości 50% CaO, jej dawka nie przekracza 5% objętości ługu.

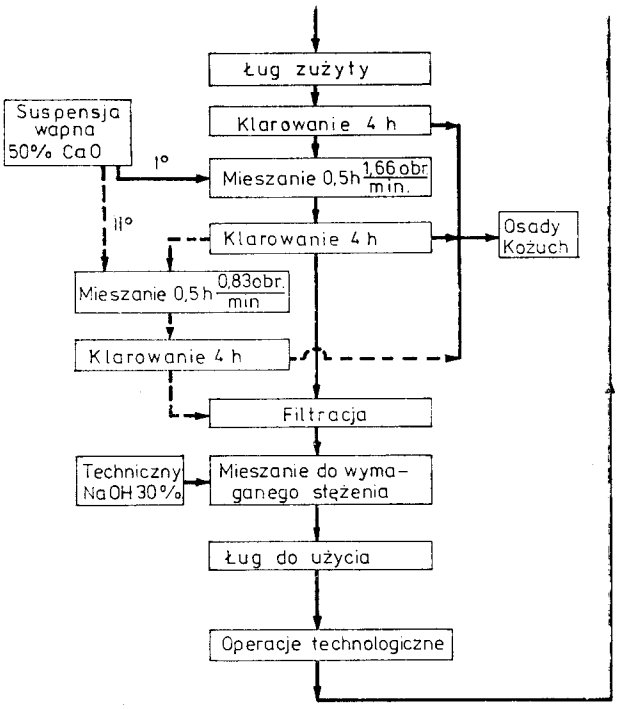
Stosowanie suspencji o niższej zawartości CaO jest nieekonomiczne, gdyż powodowałoby znaczne rozcieńczenie roztworu ługu, a w konsekwencji wzrost zapotrzebowania NaOH do jego końcowego zatężania.

Także dawkowanie wapna hydratyzowanego w postaci suchej nie daje dobrych efektów, gdyż nawet drobno zmielone pyliste cząstki wapna aglomerują się pomimo bardzo intensywnego mieszania. Zdolność ługu do regeneracji jest jednakże ograniczona i po kilkukrotnej regeneracji musi być on usuwany z obiegu i neutralizowany kwasem do odczynu około 8,5 pH, w celu wytrącenia metali ciężkich, a następnie dalej oczyszczany wspólnie z innymi ściekami przemysłowymi.

Badania laboratoryjne regeneracji ługów

Metodyka badań

Przeprowadzono badania laboratoryjne regeneracji ługów w celu sprawdzenia możliwości i efektów tego procesu oraz wyznaczenia niezbędnych dawek reagenta dla ługów z poszczególnych działów. Stosowano jedno- i dwustopniowe dawkowanie reagenta. Schemat blokowy układu podano na rys. 1. Zużyte ługi z każdego działu przed regeneracją klarowano wstępnie przez okres 4h w celu oddzielenia osadu i części pływających (kożucha). Stosowano mechaniczne mieszanie ługu z dawkowaną suspensją wapna, a następnie klarowanie oraz dla usunięcia pozostałych drobnych zawiesin, filtrację, przez jednorodne złoże piaskowe o uziarnieniu d=1,5 mm i wysokości h=0,7 m z prędkością v_f=4 m/h



Rys. 1 Schemat blokowy regeneracji ługów

W badaniach stosowano dawki wapna:

— dla ługów z ługowni, zarówno w pierwszym jak i drugim stopniu regeneracji od 1 do 30 kg CaO/m^3

— dla ługów z warzelni, ze względu na niską barwę i znaczne rozcieńczenie, jednokrotne strącanie dawką 20 kg CaO/m^3

— dla ługów z ucieralni, w obydwu stopniach regeneracji, od 7 do 20 kg CaO/m^3.

Analiza składu i właściwości fizyczno-chemiczne ługów zużytych i regenerowanych obejmowała następujące oznaczenia: zasadowość F i M, barwę, stężenie NaOH, jonów wapnia Ca^{+2} i objętość, powstałego osadu po 4 h klarowania. Skład zużytych ługów poddawanych regeneracji podano w tab. 2.

Tabela 2

CHARAKTERYSTYKA ZUŻYTYCH ŁUGÓW PRZED REGENERACJĄ

Dział Produkcyjny z którego pochodzi zużyty ług	Próg barwy	Odczyn pH	Zasadowość g HCl/m^3 F	Zasadowość g HCl/m^3 M	NaOH %	Ca^{++} kg/m^3	Objętość osadów po wstępnym klarowaniu dm^3/m^3
Ługownia próba I	1:200	9,80	78475	104025	5,80	7,86	60
Ługownia próba II	1:300	6,30	74095	89973	6,30	7,70	90
Ucieralnia próba I	1:350	3,80	87600	125560	5,44	9,64	140
Ucieralnia próba II	1:400	9,30	85410	124100	5,00	19,00	110
Warzelnia próba I	1:50	9,55	21900	24820	2,10	0	30
Warzelnia próba II	1:50	10,70	34310	39420	3,20	0	50
Warzelnia próba III	1:50	14,00	76650	81395	7,80	0	40

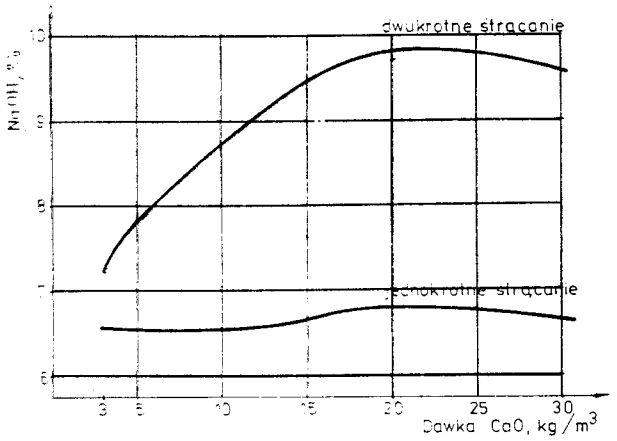
Omówienie wyników badań regeneracji

Ługi z ługowni

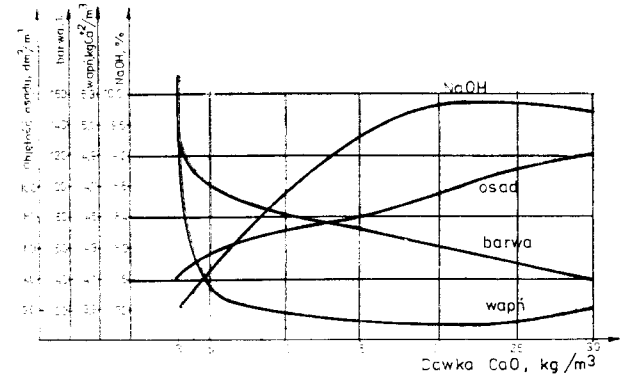
Badania wykazały znacznie wyższą sprawność układu dwustopniowej regeneracji ługu od układu jednostopniowego, szczególnie z uwagi na przyrost stężenia NaOH (rys. 2, 3, tab. 3). W układzie jednostopniowym w zależności od dawki CaO wynosił on w granicach od 5—8% (próba II) do 23,4% (próba I), natomiast w układzie dwustopniowym łącznie 26—56,2% (próba II).

Najwyższe uzyskane stężenie NaOH, w ługu zregenerowanym wyniosło 9,84%. Dawką optymalną, w układzie jednostopniowym była 20 kg CaO/m³, powyżej niej nie uzyskiwano już dalszego przyrostu stężenia NaOH. Również w drugim stopniu osiągnięto najwyższe efekty regeneracji przy ponownym strącaniu dawką 20 kg CaO/m³. W czasie regeneracji uzyskano ponadto wysoki stopień usunięcia barwy (max. do 93%) i zanieczyszczeń organicznych ługu.

Stężenie jonów wapnia w roztworze ługu zregenerowanego było niższe o około 9—23%, po pierwszym i około 48%, po drugim stopniu regeneracji od początkowego ich stężenia w zużytym ługu. Wynikało to głównie z wytrącania osadów soli wapniowych, których objętość zwiększała się ze wzrostem dawki wapna. Objętość osadu po 4 h klarowania i zagęszczania stanowiła od 3 do 14% objętości ługu.



Rys. 2 Porównanie przyrostu zawartości % NaOH w dwustopniowym procesie chemicznego strącania ługów z ługowni



Rys. 3 Wyniki regeneracji ługów z ługowni po dwukrotnym chemicznym strącaniu i filtracji

Tabela 3

WYNIKI REGENERACJI ZUŻYTYCH ŁUGÓW Z ŁUGOWNI (PRÓBY FILTROWANE)

Dawka CaO kg/m³	Próba I						Próba II					
	Próg barwy	Zas. F gHCl/m³	Zas. M gHCl/m³	NaOH %	Ca^{++} kg/m³	Objęt. osadu dm³/m³	Próg barwy	Zas. F gHCl/m³	Zas. M gHCl/m³	NaOH %	Ca^{++} kg/m³	Objęt. osadu dm³/m³
I stopień regeneracji												
1	1:150	75190	97455	5,80	6,90	30	—	—	—	—	—	—
3	1:150	78475	99463	6,30	6,65	35	1:200	91250	122275	6,60	8,40	40
5	1:125	73365	86505	6,60	6,26	40	1:150	91250	122640	6,56	8,40	40
7	1:100	78475	95265	6,76	6,07	40	—	—	—	—	—	—
15	1:50	84680	104755	7,08	6,14	50	1:75	89790	118990	6,64	8,71	60
20	1:50	77380	89425	7,16	7,16	60	1:50	91250	120450	6,80	8,57	70
30	—	—	—	—	—	—	1:40	93988	125925	6,80	9,21	80
II stopień regeneraji												
5							1:100	97090	124100	7,92	4,0	15
15							1:50	101470	116800	9,44	4,0	25
20							1:30	105850	121910	9,84	3,90	30
30							1:20	100740	113150	9,68	4,00	35

Ług z warzelni

Dobre efekty uzyskano w wyniku jednostopniowej regeneracji dawką 20 kg CaO/m³ (tab. 4). Zregenerowane ługi były klarowne, barwę usunięto w 80%. Uzyskano wzrost stężenia NaOH z ługu o około 10%, przy nieznacznym zwiększeniu stężenia jonów Ca^{+2}. Objętość osadów, po chemicznym strącaniu stanowiła średnio około 6% objętości próby wyjściowej. Przeprowadzone próby dwustopniowej regeneracji nie dały pozytywnych rezultatów.

Ług z ucieralni

Regenerację ługów prowadzono w układzie dwustopniowym. Optymalną dawką w obydwu stopniach była dawka 15 kg CaO/m³ (rys. 4, tabl. 5). Uzyskano łącznie w obydwu stopniach wzrost stężenia NaOH o około 21—32%, przy jednoczesnej obniżce barwy o ok. 75% i stężenia jonów Ca^{+2} o ok. 35%. Sumaryczna objętość osadów, z chemicznego strącania wynosiła średnio około 20% objętości początkowej prób.

Tabela 4

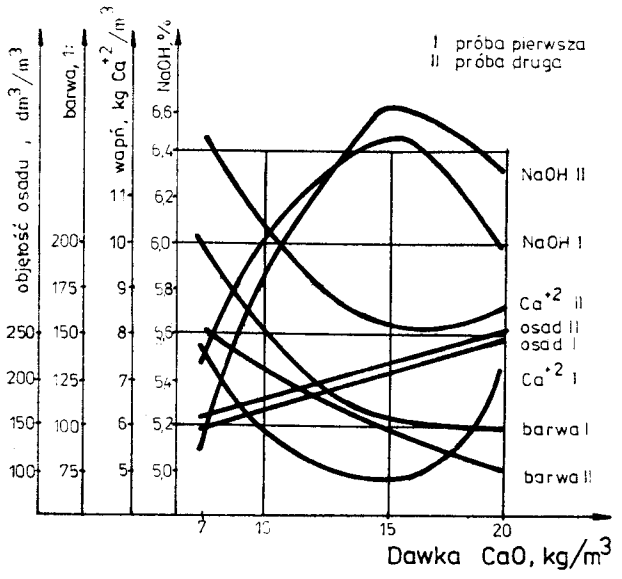
WYNIKI REGENERACJI ŁUGÓW Z WARZELNI PO JEDNOKROTNYM CHEMICZNYM STRĄCANIU I FILTRACJI

Dawka CaO g/dm³	Numer próby	Próg barwy	Zas. F gHCl/m²	Zas. M gHCl/m²	NaOH %	Ca++ kg/m²	Obj. osadów dm³/m³
20,0	I	1:10	22630	24273	2,3	0,88	50
20,0	II	1:10	35770	40515	3,4	0,92	50
20,0	II	1:10	80300	83034	8,5	0,73	50

Podsumowanie

W artykule wykazano celowość i skuteczność regeneracji zużytych ługów z przemysłu farb i lakierów. Regeneracja przebiega efektywnie przy zastosowaniu jako reagenta (w procesie chemicznego strącania) wapna w postaci suspensji w wodzie, zawierającej 50% CaO.

Proces regeneracji jest szczególnie efektywny dla ługów z ługowni i ucieralni, w mniejszym stopniu dla ługów z warzelni.



Rys. 4 Wyniki regeneracji ługów z ucieralni po dwukrotnym chemicznym strącaniu i filtracji

Tabela 5

WYNIKI REGENERACJI ŁUGÓW Z UCIERALNI PO DWUKROTNYM CHEMICZNYM STRĄCANIU I FILTRACJI

Dawka CaO kg/m³	Próba I						Próba II					
	Próg barwy	Zas. F gHCl/m²	Zas. M gHCl/m²	NaOH %	Ca++ kg/m²	Objęt. osadu dm³/m³	Próg barwy	Zas. F gHCl/m²	Zas. M gHCl/m²	NaOH %	Ca++ kg/m²	Objęt. osadu dm³/m³
7	1:200	81030	112055	5,48	7,600	150	1:150	83585	120815	5,10	12,370	150
15	1:100	83585	107310	6,56	4,700	200	1:100	83585	139795	6,40	8,140	220
20	1:100	84688	114610	6,00	7,400	230	1:75	87965	117530	6,48	8,210	250

Najlepsze efekty uzyskano:

— w przypadku ługu z ługowni, przy dwustopniowej regeneracji dawką 20 kg CaO/m³ w każdym stopniu, osiągnięto wtedy wzrost stężenia NaOH w ługu o ok. 26—56%

— w przypadku ługu z ucieralni, przy dwustopniowej regeneracji dawką 15 kg CaO/m³ w każdym stopniu, wzrost stężenia NaOH w ługu wynosił 21—32%

— w przypadku ługu z warzelni, przy jednostopniowej regeneracji dawką 15 kg CaO/m³ osiągnięto wzrost stężenia NaOH w ługu o 9—11%.

Możliwa jest kilkakrotna regeneracja ługów i ich zawracanie do obiegu, co pozwala na znaczne oszczędności NaOH, używanego tylko do zatężania zregenerowanego ługu i uzupełniania jego strat. W warunkach optymalnych oszczędności te wynoszą nawet od 50% (dla ługów z warzelni) do 80% (dla ługów z ługowni).

Zaletą tej metody jest (z uwagi na okresowy zrzut zużytych ługów) możliwość prowadzenia procesów regeneracji i neutralizacji w tych samych (na ogół już istniejących) urządzeniach, co nie wymaga żadnych dodatkowych inwestycji.

Dzięki znacznemu odciążeniu oczyszczalni ogólnozakładowej przez częściowe zamknięcie obiegów ługów zużytych, uzyska się ponadto poprawę efektów oczyszczania pozostałych ścieków przemysłowych z korzyścią dla stanu czystości ich odbiornika.

LITERATURA

1. F. MEINCK, H. STOOFF, H. KOHLSCHÜTTER: Ścieki przemysłowe, Arkady, Warszawa 1975.
2. B. KOZIOROWSKI: Oczyszczanie ścieków przemysłowych, WNT, Warszawa 1980.
3. E. KEMPA, K. BARTOSZEWSKI, J. DOBOSZ: Badania podstawowe i aplikacyjne oraz program ogólny gospodarki odpadami i osadami w WFFiL „Polifarb". Raporty Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, nr 353/78, Wrocław 1978 (nie publ.)
4. K. BARTOSZEWSKI, T. MARCINKOWSKI, R. SZPADT: Regeneracja zużytych ługów. Gaz Woda i Technika Sanitarna, VI-81.