



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 17.11.78 (P. 211018)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 16.06.80

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1984

Int. Cl.<sup>3</sup> C23G 1/36  
C02F 9/00

Twórcy wynalazku: Ryszard Mellerowicz, Ireneusz Siemieniako, Andrzej Rabsztyn

Uprawniony z patentu: Kombinat Produkcji i Montażu Obiektów Budownictwa Ogólnego z Lekkich Konstrukcji Stalowych „Metalplast”, Oborniki Wielkopolskie (Polska)

### Sposób i układ do obróbki kwaśnych ścieków z ocynkowni zawierających chlorki różnych metali

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób i układ do obróbki kwaśnych ścieków z ocynkowni zawierających chlorki różnych metali.

Ścieki z ocynkowni stanowią najczęściej mieszaniny chlorków metali. Skład ścieków z ocynkowni zależy od parametrów obróbki powierzchniowej. Głównymi źródłami ścieków są procesy odtłuszczania, trawienia, topnikowania, odtrawiania zbędnych powłok braków i wieszaków, ewentualnie także chromianowania oraz regeneracji surowców. Podstawowymi składnikami ścieków są chlorek żelazawy, cynkowy, sodowy, amonowy i kwas solny, a ponadto występują chlorek ołowiu, glinu, chromu oraz niewielkie ilości takich zanieczyszczeń jak fosforany, siarczany, detergenty, inhibitory i tłuszcze.

Tradycyjna, powszechnie stosowana obróbka ścieków z ocynkowni polega na dozowaniu mleka wapiennego lub innej substancji alkalicznej i wytrącaniu osadów wodorotlenków metali, które oddziela się od roztworów alkalicznych, rozcieńczonego przed emisją do środowiska naturalnego dużą ilością wody. Metoda ta nie zapewnia skutecznej ochrony środowiska naturalnego. Obecność chlorków, a zwłaszcza chlorku amonowego zwiększa rozpuszczalność wodorotlenku cynkowego i uniemożliwia całkowite wytrącenie cynku ze ścieków. Aby osiągnąć odpowiednio niskie i zgodne z obowiązującymi przepisami stężenie chlorków oraz cynku w ściekach, trzeba używać do rozcieńczania bardzo

2

dużych ilości wody. Rozcieńczanie wodą powoduje jedynie rozcieńczanie ścieków ale nie zmniejsza emisji zanieczyszczeń.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu oraz układu do obróbki ścieków z ocynkowni skutecznie chroniącego środowisko naturalne przed emisją ścieków z ocynkowni.

Zostało to rozwiązane według wynalazku w ten sposób, że ścieki neutralizuje się wapnem lub inną substancją alkaliczną rozpuszczoną w popłuczynach po alkalicznym odtłuszczaniu aż do osiągnięcia pH 9—11, oddziela się wytrącony osad wodorotlenków metali, następnie zatęża się ścieki aż do osiągnięcia stężenia sumy chlorków 50—150 g/l, utlenia się roztwór za pomocą znanego utleniacza, koryguje się odczyn pH za pomocą kwasu do wartości 8—9, oddziela się ponownie wytrącone osady, a oczyszczony w ten sposób roztwór chlorków metali alkalicznych zatęża się aż do uzyskania stężonego roztworu lub kryształów chlorków metali alkalicznych.

Układ do stosowania wynalazku składa się ze zbiorników uśredniających, połączonych z baterią, co najmniej dwóch równolegle naprzemian pracujących neutralizatorów posiadających dozownik substancji alkalicznej i współpracujących z baterią co najmniej dwóch równolegle pracujących pras filtracyjnych, tłoczących roztwór do zbiornika pośredniego połączonego szeregowo kolejno z wyparką, reaktorem posiadającym dozownik kwasu, prasą

filtracyjną, zbiornikiem pośrednim, wyparką współpracującą z krystalizatorem i posiadającą skraplacz połączony ze zbiornikiem wody.

• Dodatkowo prasy filtracyjne połączone są systemem rurociągów i zaworów pozwalających na wzajemne awaryjne zastępowanie się pras filtracyjnych. Podobne połączenia mają wyparki, a ponadto zbiornik pośredni po pierwszej filtracji posiada dodatkowo bezpośrednie połączenie z reaktorem do oczyszczania roztworu chlorków metali alkalicznych, co pozwala ominąć wyparkę do wstępnego zateżenia roztworu podczas oczyszczania porcji ścieków stężonych posiadających już stężenie sumy chlorków 50—150 g/l.

Sposób utylizacji ścieków według wynalazku powoduje całkowite wyeliminowanie emisji jakichkolwiek ścieków z ocynkowni. Odfiltrowane osady stanowią cenny surowiec dla huty cynku.

Chlorki metali alkalicznych stanowią dobry środek do likwidacji gołoledzi zimą na drogach, do czego szczególnie się nadają ze względu na to, że zawierają inhibitory hamujące korozję żelaza, pochodzące z procesu obróbki powierzchniowej. Chlorki mogą także znaleźć inne zastosowanie, zwłaszcza tam, gdzie nie jest wymagana duża czystość surowców. Skroploną wodę z wyparek zawraca się z powrotem na ocynkownię do procesu płukania. Układ do stosowania wynalazku posiada budowę zapewniającą zależnie od sytuacji możliwość pracy ciągłej i okresowej, jak również w przypadku awarii wzajemne zastępowanie się urządzeń.

Szczególnie korzystne wyniki stosowania wynalazku uzyskuje się w ocynkowni prowadzącej oszczędne gospodarowanie wodą. Po optymalizacji procesu obróbki powierzchniowej najlepiej przy użyciu metody analizy wartości ze szczególnym uwzględnieniem oszczędnego używania wody i po zmniejszeniu objętości ścieków do poziomu 0,2—0,3 m<sup>3</sup> na 1 tonę ocynkowanej konstrukcji okazuje się, że odparowanie wody ze ścieków jest tańsze niż rozcieńczanie ścieków wodą w celu uzyskania zgodnej z dopuszczalną normą zawartości chlorków.

Przykład. Przedmiot wynalazku jest przedstawiony na przykładzie ocynkowni ogniowej posiadającej 0,2 m<sup>3</sup> ścieków na 1 tonę ocynkowanej konstrukcji o powierzchni 120 m<sup>2</sup>. Oczyszczaniu poddaje się porcję ścieków o następującym składzie chemicznym:

|                               |        |     |
|-------------------------------|--------|-----|
| Cl <sup>-</sup>               | — 38,8 | g/l |
| Fe                            | — 12,1 | g/l |
| Zn <sup>+2</sup>              | — 18,7 | g/l |
| Na <sup>+</sup>               | — 3,2  | g/l |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | — 1,1  | g/l |
| Pb <sup>+2</sup>              | — 0,02 | g/l |
| Al <sup>+3</sup>              | — 0,01 | g/l |
| Cl <sup>+3</sup>              | — 0,03 | g/l |
| PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> | — 1,5  | g/l |
| SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> | — 0,1  | g/l |
| SiO <sub>2</sub>              | — 0,9  | g/l |
| pH                            | — 1    |     |

Porcję ścieków pompuje się ze zbiornika uśredniającego (1) do jednego z neutralizatorów (2), a następnie z dozownika (3) dozuje się 5% mleko wapienne aż do osiągnięcia pH = 10,3. Aby nie rozcieńczać ścieków wodą, mleko wapienne sporzą-

dza się przez rozpuszczenie wapna w popłuczynach po odtłuszczeniu alkalicznym.

Warunkiem dokładnego wytrącenia cynku jest dokładne ustalenie wartości pH, dokładne zmieszanie składników, oraz dostatecznie długi czas krystalizacji osadów. W czasie krystalizacji osadów w jednym neutralizatorze prowadzi się filtrację roztworu z drugiego neutralizatora. Neutralizatory pracują naprzemiennie w systemie równoległym. Wytrącony osad oddziela się na prasie filtracyjnej (4), a następnie wysyła do huty cynku.

Osad ten stanowi cenny surowiec dla huty cynku, ponieważ zawiera około 25% cynku. Odfiltrowany roztwór stanowiący zanieczyszczony roztwór chlorku wapniowego gromadzi się w zbiorniku pośrednim (5), a następnie zateża się wstępnie w wyparce (6) do osiągnięcia stężenia około 100 g/l anionów chloru. Gorący roztwór z wyparki (6) trafia do reaktora (7) w którym następuje utlenianie roztworu poprzez przedmuchiwanie powietrza.

Utlenianie prowadzi się tak długo, aż analiza roztworu wykaże w nim brak kationów Fe<sup>+2</sup> i dodaje się z dozownika (8) kwas siarkowy dla obniżenia pH do wartości 8. Wytrącony osad wodorotlenku żelazowego i siarczanu wapniowego oraz innych zanieczyszczeń oddziela się na prasie filtracyjnej (9), a oczyszczony roztwór chlorku wapniowego gromadzi się w zbiorniku pośrednim (10). Następnie zateża się roztwór w wyparce (11) współpracującej z krystalizatorem (12). Odzyskany krystaliczny dwuwodny chlorek wapniowy wysyła się do odbiorcy, natomiast wodę z wyparek skroploną w skraplaczu (13) gromadzi się w zbiorniku (14) i zawraca na ocynkownię.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób obróbki kwaśnych ścieków z ocynkowni zawierających chlorki różnych metali, **znamienny tym**, że ścieki neutralizuje się wapnem lub inną substancją alkaliczną rozpuszczoną w popłuczynach po alkalicznym odtłuszczeniu aż do osiągnięcia pH 9—11, oddziela się wytrącony osad wodorotlenków metali, wstępnie zateża się ścieki aż do osiągnięcia stężenia sumy chlorków 50—150 g/l, utlenia się roztwór za pomocą znanego utleniacza, koryguje się odczyn pH za pomocą kwasu do wartości 8—9, oddziela się ponownie wytrącone osady, a oczyszczony w ten sposób roztwór chlorków metali alkalicznych zateża się aż do uzyskania stężonego roztworu lub kryształów metali alkalicznych.

2. Układ do obróbki kwaśnych ścieków z ocynkowni zawierających chlorki różnych metali, **znamienny tym**, że składa się ze zbiorników uśredniających (1) połączonych z baterią co najmniej dwóch równolegle naprzemiennie pracujących neutralizatorów (2) posiadających dozownik substancji alkalicznej (3) i współpracujących z baterią co najmniej dwóch równolegle pracujących pras filtracyjnych (4) tłoczących roztwór do zbiornika pośredniego (5) połączonego szeregowo kolejno z wyparką (6), reaktorem (7) posiadającym dozownik kwasu (8), prasą filtracyjną (9), zbiornikiem pośrednim (10), wyparką (11) współpracującą z kry-

6

5

wyparki (6) i (11) są połączone dodatkowymi rurociągami zamkniętymi przez zawory (16) pozwalającymi na wzajemne awaryjne zastępowanie się wyparek.

5. Układ według zastrz. 2, **znamienny tym**, że zbiornik pośredni (5) jest połączony bezpośrednio z reaktorem (7) dodatkowym rurociągiem zamkniętym zaworem (17).

