ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2002
Seria: INŻYNIERIA ŚRODOWISKA z.46 Nr kol. 1536

Jacek WIŚNIEWSKI[1], Grażyna WIŚNIEWSKA[1], Tomasz WINNICKI[1]

ELEKTRODIALIZA MONOPOLARNA I BIPOLARNA W PROCESACH ODZYSKIWANIA WODY I KWASU ZE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH

Streszczenie. Zastosowano dwustopniową elektrodializę do odzyskiwania wody wysokiej jakości ze ścieków z płukania po trawieniu metali w kwasie siarkowym. Otrzymano wodę o przewodności 37 μS/cm. W celu wydzielenia kwasu z koncentratu kwasu i soli po procesie ED1 zastosowano elektrodializę monoselektywną i elektrodializę bipolarną. Otrzymano kwas zatężony od 51 do 64 razy w stosunku do ścieków surowych.

MONOPOLAR AND BIPOLAR ELECTRODIALYSIS FOR WATER AND ACID RECOVERY FROM INDUSTRIAL WASTEWATER

Summary. Two-stage electrodialysis was applied to the recovery of high-quality water from the rinsing wastewater after metal etching in sulphuric acid. Conductivity of the recovered water amounted to 37 μS/cm. Sulphuric acid was recovered from the acid and salt concentrate in the processes of monoselective electrodialysis and bipolar electrodialysis. The acid was 51 to 64 times concentrated comparing to raw wastewater.

1. Wstęp

Elektrodializa jest atrakcyjną techniką, która umożliwia odzyskanie wartościowych składników ze ścieków z płukania po trawieniu metali, tj. wody i kwasu. Ze względu na relatywnie niskie stężenia kwasu w ściekach, za najbardziej uzasadnione należy uznać odzyskiwanie wody wysokiej jakości [1, 2]. Natomiast odzyskiwanie kwasu ze ścieków z płukania

[1] Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, e-mail: jwisniewski@iios.pwr.wroc.pl

po trawieniu metali jest uzasadnione wówczas, gdy otrzymany produkt ma odpowiednie stężenie i czystość (co oznacza brak lub niewielką domieszkę soli metali). Taki efekt można osiągnąć w procesie elektrodializy monoselektywnej [3,4] lub elektrodializy bipolarnej [5].

W pracy przedstawiono wyniki badań nad odzyskiwaniem wody wysokiej jakości ze ścieków z płukania po trawieniu metali w kwasie siarkowym w procesie dwustopniowej elektrodializy (ED1 – ED2). Koncentrat kwasu i soli metali otrzymany w procesie ED1 kierowany był następnie do elektrodializera z membranami monoselektywnymi (ED-MS) lub bipolarnymi (ED-BP) w celu rozdzielenia kwasu od soli metali i dalszego zatężenia kwasu.

2. Metodyka badań

2.1. Aparatura

Badaniom poddano ścieki z płukania po trawieniu metali w kwasie siarkowym. Skład ścieków przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Skład ścieków z płukania po trawieniu metali w kwasie siarkowym

Parametr	Jednostka	Wartość
Odczyn	pH	2,94
Przewodność	mS/cm	5,97
Kwasowość	eqH^+/m^3	16
Chlorki	gCl^-/m^3	262
Żelazo og.	gFe_{og}/m^3	29,1
Chrom	gCr^{3+}/m^3	18
Nikiel	gNi^{2+}/m^3	0,26

Proces elektrodializy prowadzono w laboratoryjnej jednostce Goemasep 136 wyposażonej w 20 par komór z membranami jonowymiennymi Neosepta o jednostkowej powierzchni czynnej 36 cm^2. W kolejnych procesach elektrodializy wykorzystano następujące rodzaje membran:

- w procesach ED1 i ED2 – membrany AMX i CMX,
- w procesie ED-MS – membrany AMX i CMS,
- w procesie ED-BP – membrany AMX i BP-1.

Proces elektrodializy prowadzono z recyrkulacją strumieni dializatu i koncentratu, do osiągnięcia wymaganego stopnia usunięcia kwasu i soli z dializatu. Stosunek objętości stru-

mieni wynosił: w procesie ED1 – 28,8dm^3/1,92dm^3, w procesie ED2 – 27dm^3/1,8dm^3, natomiast w procesach ED - MS i ED – BP – 9dm^3/1,8 dm^3. W takich warunkach teoretyczny stopień odzysku wody ze ścieków w procesach ED1 – ED1 wynosi 87,9%.

2.2. Metody

W trakcie procesów oznaczano stężenie kwasu i jonów chlorkowych metodą miareczkową oraz jonów metali – za pomocą spektrofotometru DREL 2000. Na podstawie wyników analiz obliczano:

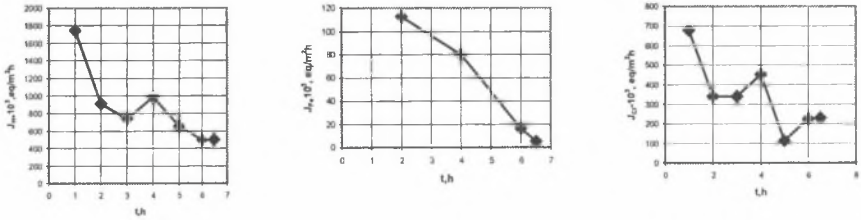
- usunięcie kwasu i soli z dializatu (α),
- strumień kwasu i soli przez membranę (J),
- stopień zatężenia odzyskanego kwasu w stosunku do ścieków surowych (n),
- przeciek soli żelaza do roztworu odzyskanego kwasu (β),
- wskaźnik zużycia energii (w_e).

Sposób wyznaczania powyższych parametrów przedstawiono w pracy [6].

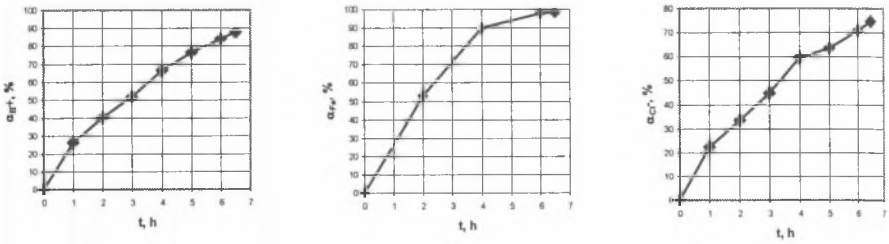
3. Wyniki badań

3.1. Odzyskiwanie wody ze ścieków

Proces ED1 prowadzono przy gęstości prądowej wynoszącej 60 A/m^2. Jest to wartość mniejsza od gęstości granicznej, która dla badanych ścieków wynosi 70 A/m^2 (graniczne gęstości prądowe dla roztworów kwasu siarkowego wyznaczono metodą Cowana i Browna [5]). Na rys.1. przedstawiono strumień kwasu, soli żelaza i chlorku sodu, zaś na rys. 2 – usunięcie tych składników z dializatu w czasie procesu ED1.



Rys.1. Strumień kwasu, soli żelaza i chlorku sodu w czasie procesu ED1
Fig.1. Acid flux, iron salt flux and sodium chloride flux in the ED1 process



Rys.2. Usunięcie kwasu, soli żelaza i chlorku sodu w czasie procesu ED1
Fig.2. Removal of acid, iron salt and sodium chloride in the ED1 process

Wyniki badań wskazują (rys.1), że głównym nośnikiem prądu w procesie ED1 są jony powstające w trakcie dysocjacji kwasu siarkowego. Średni strumień kwasu (0,89 eq/m^{2}h) jest ponad 2 razy większy od strumienia chlorku sodu (0,35 eq/m^{2}h) i ok.14 razy większy od strumienia soli żelaza (0,065 eq/m^{2}h). Jest to efektem dominującego udziału kwasu w masie składników jonowych w ściekach surowych. Toteż pomimo relatywnie dużej wielkości jonów SO_4^{2-}, strumień kwasu siarkowego jest dwukrotnie większy od strumienia chlorku sodu. Należy jednak zwrócić uwagę, że w procesie ED1 uzyskano wysoką skuteczność usuwania zarówno kwasu, jak i soli (rys.2). Usunięcie kwasu, chlorku sodu i soli żelaza z dializatu wyniosło, odpowiednio, 88,75 i 98%. Wiąże się to z zastosowaniem w elektrodializerze membran o podwyższonych liczbach przenoszenia jonów dwuwartościowych.

W celu usunięcia resztkowych ilości kwasu i soli ze ścieków po procesie ED1, zastosowano proces elektrodializy drugiego stopnia (ED2). Proces ten prowadzono przy dwóch gęstościach prądowych wybranych na podstawie wcześniejszych prac [6]. Umożliwiło to wybór korzystnej wartości tego parametru, przy której jakość otrzymanej wody jest najlepsza. W wyniku dwustopniowej elektrodializy otrzymano wodę pozbawioną kwasu i soli niklu, z minimalną zawartością pozostałych soli (żelaza, chromu i chlorku sodu), o przewodności 37 μS/cm. Zużycie energii na transport jonów w procesach ED1 – ED2 wyniosło 0,82 kWh/m^3. Parametry otrzymanej wody przedstawiono w tabeli 2.

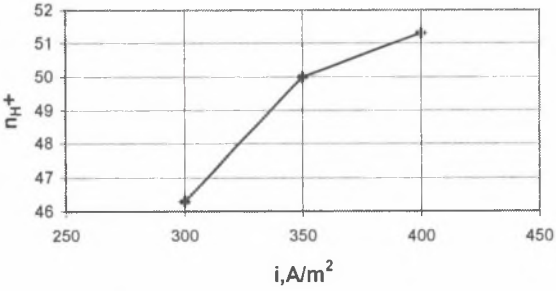
Tabela 2

Parametry wody otrzymanej ze ścieków w procesach ED1 - ED2

Parametr	Jednostka	Wartość
Odczyn	pH	4,50
Przewodność	μS/cm	37
Kwasowość	eqH^+/m^3	0
Chlorki	gCl^-/m^3	3,88
Żelazo og.	gFe_{og}/m^3	0,02
Chrom	gCr^{3+}/m^3	0,14
Nikiel	gNi^{2+}/m^3	0

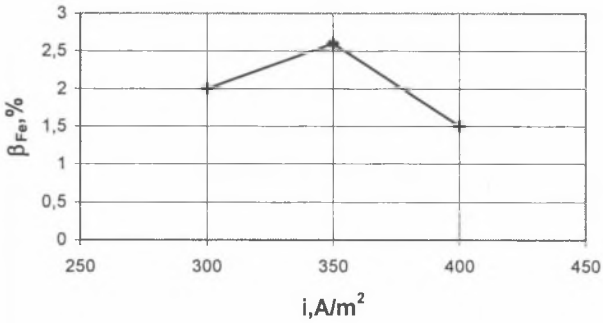
3.2. Odzyskiwanie kwasu z koncentratu po ED-1 w procesie elektrodializy monoselektywnej

W procesie ED-MS wykorzystano koncentrat kwasu i soli po ED-1 ($V=9\ dm^3$) jako źródło kwasu, natomiast jako odbiornik kwasu posłużył dializat po procesie ED1 ($V=1,8\ dm^3$). Graniczną gęstość prądową wyznaczono opierając się na równaniu Urano i in. [7], zaadaptowanym dla roztworu kwasu siarkowego i siarczanu żelaza. Przyjęto, że w dializacie pozostaje całkowita ilość soli żelaza i 0,2 początkowej ilości kwasu. Wówczas wartość i_{lim} dla koncentratu otrzymanego w procesie ED1 wynosi 395 A/m^2. Na rys. 3 i 4 przedstawiono efekty procesu przy różnych gęstościach prądowych.



Rys.3. Zależność stopnia zatężenia kwasu od gęstości prądowej w procesie ED – MS

Fig.3. Acid concentration versus current density in the ED-MS process



Rys.4. Przeciek soli żelaza do roztworu odzyskanego kwasu w procesie ED-MS
Fig.4. Iron salt leakage to the recovered acid solution in the ED-MS process

Analizując przedstawione wyniki można przyjąć, że najlepsze efekty zapewnia proces prowadzony przy wysokiej gęstości prądowej (400 A/m^2). W procesie tym otrzymuje się roztwór kwasu siarkowego o stężeniu 820 eq/m^3, tj. zatężonego 51 razy w stosunku do ścieków surowych. Ze względu na minimalny przeciek soli żelaza (1,5%), zanieczyszczenie odzyskanego kwasu solą żelaza wynosi tylko 0,16%. Procesowi towarzyszy stosunkowo niskie zużycie energii, które wynosi (w przeliczeniu na jednostkę masy odzyskanego kwasu) 0,79 kWh/kgH_2SO_4.

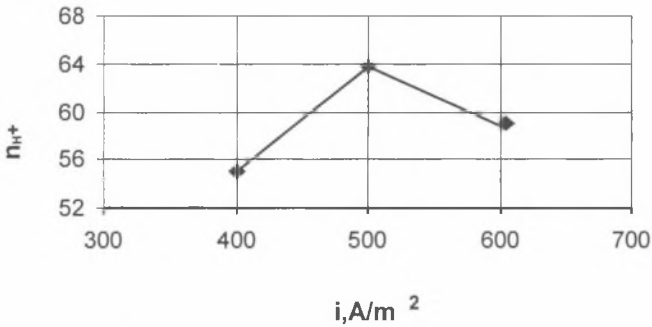
Warto również zwrócić uwagę na korzystny stosunek równoważnikowy chlorków do kwasu w odzyskanym roztworze. Wynosi on 0,33 i jest niższy niż w ściekach surowych (0,46). Oznacza to, że roztwór odzyskanego kwasu może być wykorzystany do uzupełnienia kąpieli trawiącej po dodaniu niewielkiej ilości NaCl.

3.3. Odzyskiwanie kwasu z koncentratu po ED1 w procesie elektrodializy bipolarnej

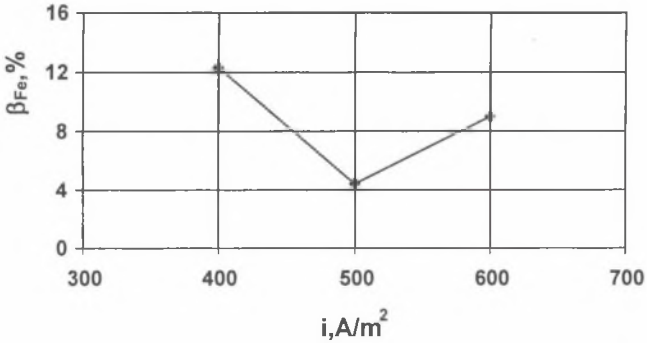
W procesie ED-BP wykorzystano dwa rodzaje roztworów:

- koncentrat kwasu i soli po ED1 (V=9 dm^3), jako odbiornik jonów OH^- wytwarzanych przez membranę bipolarną,
- dializat po ED1 (V=1,8 dm^3), jako odbiornik jonów H^+ wytwarzanych przez membranę bipolarną.

Proces ED-BP prowadzono przy wyższych gęstościach prądowych, niż w procesie ED-MS. Jest to związane z większą opornością membrany bipolarnej oraz jednostkowym napięciem rozbicia cząsteczek wody (1,6 V) [8]. Na rys. 5 i 6 przedstawiono efekty procesu przy różnych gęstościach prądowych.



Rys.5. Zależność stopnia zatężenia kwasu od gęstości prądowej w procesie ED-BP
Fig.5. Acid concentration versus current density in the ED-BP process



Rys.6. Przeciek soli żelaza do roztworu odzyskanego kwasu w procesie ED-BP
Fig.6. Iron salt leakage to the recovered acid solution in the ED-BP process

Najlepsze efekty uzyskano w procesie ED-BP przy gęstości prądowej 500 A/m^2. Otrzymano roztwór kwasu siarkowego o stężeniu 1020 eq/m^3, co oznacza 64-krotne zatężenie w stosunku do ścieków surowych. Przy niewielkim przecieku soli żelaza (4,4%) zanieczyszcze nie odzyskanego kwasu nie przekroczyło 0,34%. Zużycie energii (w przeliczeniu na jednostkę masy odzyskanego kwasu) wynosiło 1,71 kWh/kg H_2SO_4 - wynika stąd, że proces charakteryzuje się ponad 2 razy większym zużyciem energii, niż proces ED-MS.

W roztworze kwasu siarkowego odzyskanego metodą elektrodializy bipolarnej uzyskano korzystny stosunek równoważnikowy chlorków do kwasu (0,34) – daje to możliwość wykorzystania roztworu w procesie trawienia metali.

3.4. Porównanie efektywności odzyskiwania kwasu siarkowego w procesie elektrodializy monoselektywnej i elektrodializy bipolarnej

W tabeli 3 zestawiono ważniejsze parametry kwasu siarkowego otrzymanego w procesie ED-MS i ED-BP.

Tabela 3

Parametry kwasu siarkowego otrzymanego w procesie ED-MS i ED-BP

Parametr	Proces	
	ED-MS	ED-BP
Stopień zatężenia	51,3	63,8
Stężenie kwasu, g/dm^3	40,18	49,98
Stężenie chlorków, g/dm^3	9,51	12,40
Stężenie jonów Fe, g/dm^3	0,037	0,096
Zużycie energii, kWh/kgH_2SO_4	0,79	1,71

Analizując powyższe dane można zauważyć, że roztwór otrzymany w procesie ED-BP charaktryzuje się wyższym stężeniem kwasu i chlorków, niż roztwór otrzymany w procesie ED-MS. Zarazem wyższe jest zanieczyszczenie roztworu jonami żelaza. W obu procesach uzyskano korzystną relację między chlorkami i kwasem. Stosunek równoważnikowy tych składników wynosi od 0,33 do 0,34 i jest mniejszy niż w ściekach surowych (0,43). Oznacza to możliwość wykorzystania roztworu kwasu odzyskanego w procesie ED-MS i ED-BP po dodaniu niewielkiej ilości chlorku sodu.

Biorąc dodatkowo pod uwagę zużycie energii i koszt membran, proces elektrodializy monoselektywnej należy uznać za korzystniejszy. Zużycie energii w tym procesie jest ok. 2 razy mniejsze niż w procesie elektrodializy bipolarnej. Natomiast koszt pary membran (CMS/AMX) jest ok. 6 razy mniejszy od kosztu pary membran stosowanych w procesie ED-BP (BP-1/AMX) [9].

4. Wnioski

- Ścieki z płukania po trawieniu metali w kwasie siarkowym zawierają dwa wartościowe składniki: wodę i kwas – ich odzyskanie jest warte rozważenia ze względu na zmniejszenie ilości ścieków i ładunku soli w ściekach po neutralizacji.
- Proces dwustopniowej elektrodializy umożliwia otrzymanie wody wysokiej jakości ze ścieków z płukania po trawieniu w kwasie siarkowym. Odzyskana woda charakteryzuje się niską przewodnością (37 μS/cm), zawiera niewielką ilość NaCl oraz znikome ilości soli żelaza i chromu. Teoretyczny odzysk wody w procesie ED1-ED2 wynosi 87,9%.
- Elektrodializa monoselektywna lub elektrodializa bipolarna umożliwia otrzymanie roztworu zatężonego kwasu siarkowego z koncentratu po procesie ED1. Otrzymany kwas jest od 51 do 64 razy zatężony w stosynku do ścieków surowych, a jego zanieczyszczenie solą żelaza wynosi tylko od 0,16 do 0,34%. Korzystny stosunek równoważnikowy chlorków do kwasu pozwala na wykorzystanie roztworu w procesie trawienia metali, np: do uzupełnienia kąpieli trawiącej.
- Elektrodializa monoselektywna jest korzystniejszym procesem rozdziału kwasu i soli metali niż elektrodializa bipolarna. Jest to związane przede wszystkim z dwukrotnie mniejszym zużyciem energii oraz sześciokrotnie mniejszym kosztem membran jonowymiennych stosowanych w procesie ED-MS.

Literatura

1. Wiśniewski J., Wiśniewska G.: Application of electrodialysis and cation exchang technique to water and acid recovery. Environment Protection Engineering 3-4 (1997), 35-45.
2. Wiśniewski J., Wiśniewska G., Winnicki T.: Analiza technologiczno-ekonomiczn wariantów odzysku wody ze ścieków z płukania po trawieniu metali. Materiały Konferencyjne I Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej: Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska, Wisła, (1995), 55-61.
3. Boucher M. i in.: Recovery of spent acid by electrodialysis in the zinc hydrometallurgy industry: performance study of different cation exchange membranes. Hydrometallurgy, 45 (1977), 137-160.
4. Wiśniewski J.i Wiśniewska G.: Water and acid recovery from the rinse after metal etching operations. Hydrometallurgy, 53 (1999), 105-119.

5. Rautenbach R.: Procesy membranowe. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa
6. Urano K. i in.: Recovery of acid from wastewater by electrodialysis. Desalination, 51 (1984), 213-226.
7. Tokuyama Europe GmbH: Specification of bipolar membrane. Neosepta BP-1.
8. Tokuyama Europe GmbH: Price list.

Abstract

Studies on high-quality water and acid recovery from rinsing wastewater after metal etching were presented. The effluent under study contained sulphuric acid (16 eqH^+/m^3), sodium chloride (262 gCl^-/m^3), chromium salt (18 gCr^{3+}/m^3) and small amounts of nickel salts (0.26 gNi^{2+}/m^3). Water recovery was investigated with the use of two stage electrodialysis (ED1-ED2). It was found that two-stage electrodialysis made possible to recover high-quality water from the rinsing wastewater. The recovered water contained small amount of sodium chloride, whereas iron salt and chromium salt occurred in trace amounts. Conductivity totalled 37 μS/cm and energy consumption for ionic transport amounted to 0.82 kWh/m^3. Parameters of the recovered water were listed in Table 2.

The concentrate of the acid and salts produced in the course of ED1 was subjected to monoselective electrodialysis (ED-MS) for recovery and further concentration of sulphuric acid. The concentration of the recovered acid reached $40g/dm^3$, whereas contamination with iron salt amounted to 0.16%. It is also worth noting that equivalent ratio of sodium chloride and sulphuric acid in the recovered stream was lower than that in the raw wastewater that makes possible to reuse the acid solution in the etching process.

Another process of acid recovery was bipolar electrodialysis (ED-BP). The concentration of the recovered acid reached 50 g/dm^3, whereas contamination with iron salt amounted to 0.34%. The ratio of sodium chloride and sulphuric acid in the recovered stream was lower than that in the raw wastewater.

Parametres of sulphuric acid solution obtained in the ED-MS and ED-BP processes were listed in Table 3. Basing on the results obtained it was found that ED-MS process was more adventageous for the acid recovery due to lower energy consumption and much lower cost of the membranes.