

Bożenna PISARSKA¹, Rafał DYLEWSKI²

BADANIA WARUNKÓW PRZEROBU ROZTWORÓW SIARCZANU SODU METODĄ ELEKTRO-ELEKTRODIALIZY

Streszczenie. Wykonano badania otrzymywania kwasu siarkowego i wodorotlenku sodu z roztworów siarczanu sodu w trójkomorowym elektro-elektrodializerze wyposażonym w membranę kationotową Nafion 427 i anionitową AESD - 2a. Określono wpływ gęstości prądu w granicach $2,5 \div 10,0 \text{ A/dm}^2$, stężenia początkowego Na_2SO_4 i NaOH . Stwierdzono, że w przypadku niejednakowych wydajności prądowych dializat zawiera, oprócz nieprzereagowanego siarczanu sodu, także ten produkt, który otrzymuje się w odpowiedniej komorze elektrodowej z niższą wydajnością.

STUDIES ON CONDITIONS OF SODIUM SULFATE PROCESSING WITH THE USE OF ELECTRO-ELECTRODIALYSIS

Summary. Studies on production of sulfuric acid and sodium hydroxide from solutions of sodium sulfate in three-chamber electro-electrodialyser equipped with cation Nafion 427 and anion AESD - 2a exchanger membrane were carried out. The influence of current density in the range $2,5 \div 10,0 \text{ A/dm}^2$, initial concentration of Na_2SO_4 and NaOH was studied. It was concluded that in the case of non-uniform current efficiencies, the dialysate contains, beside not fully converted sodium sulfate, also the product that is obtained in the proper electrode chamber with lower efficiency.

¹ Instytut Chemii Nieorganicznej, ul. Sowińskiego 11, 44-100 Gliwice,
e-mail: pisarska@ichn.gliwice.pl

² Politechnika Śląska, Instytut Chemii, Technologii Nieorganicznej i Elektrochemii,
ul. B. Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice

1. Wprowadzenie

W niektórych procesach chemicznych, na przykład przy produkcji włókien sztucznych, syntetycznych kwasów tłuszczowych [1], krzemionek aktywnych i in., powstają odpadowe roztwory siarczanu sodu. Roztwory te zwykle uważa się za mało toksyczne i odprowadza do ścieków. Dopuszczalne stężenia jonów Na^+ i SO_4^{2-} w wodach powierzchniowych i w ściekach określa w Polsce rozporządzenie [2].

Tabela 1

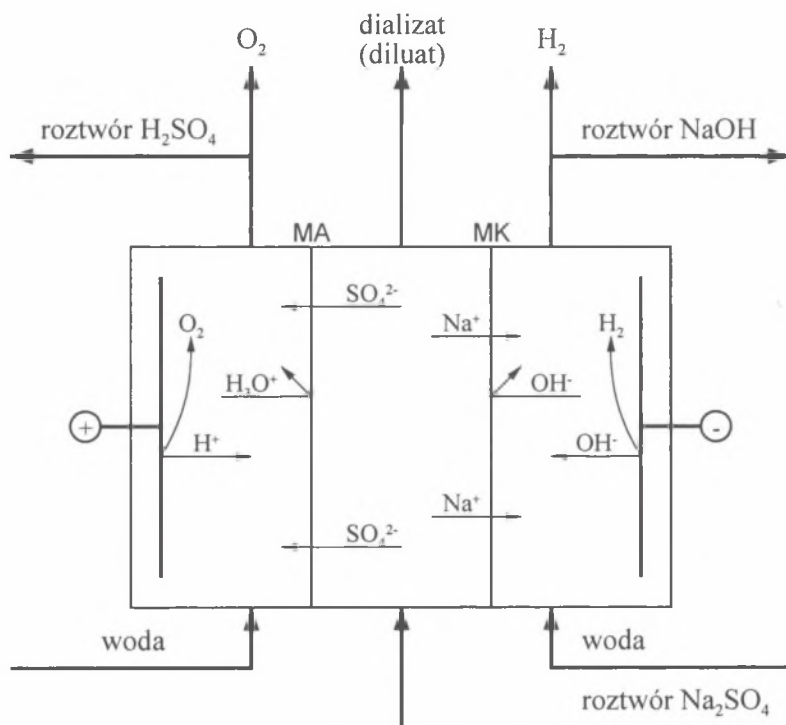
Dopuszczalne stężenia jonów Na^+ i SO_4^{2-} w śródlądowych wodach powierzchniowych oraz w ściekach odprowadzanych do wód i do ziemi [2]

Zanieczyszczenie	j.m	Klasa czystości wody			Ścieki
		I	II	III	
Jony Na^+	mg/dm ³	100	120	150	800
Jony SO_4^{2-}	mg/dm ³	160	200	250	500

Analiza procesów, w których powstaje odpadowy siarczan sodu, wskazuje, że w większości z nich zużywa się kwas siarkowy i wodorotlenek sodu, które wywołują pożądane przemiany substratów, przy czym same przereagowują z wytworzeniem Na_2SO_4 . Zatem problemy ekologiczne wynikające z powstawania i odprowadzania do ścieków odpadowych roztworów siarczanu sodu mogłyby być rozwiązane, gdyby istniała efektywna i opłacalna metoda przerobu siarczanu sodu na kwas siarkowy i wodorotlenek sodu. Metoda taka mogłaby stanowić podstawę do tworzenia układów sprzężonych (zintegrowanych), w których instalacja przejmująca odpadowy siarczan sodu przerabiałaby go na wodorotlenek sodu i kwas siarkowy, niekoniecznie spełniające wymagania norm na techniczne produkty, natomiast nadające się do zawrócenia do głównego procesu.

Metody przerobu siarczanu sodu na kwas siarkowy i wodorotlenek sodu opisano w publikacji [3]. Z opisu tego wynika, że obecnie możliwość opracowania takiej metody stwarzają procesy elektrochemiczne, a przede wszystkim metody elektromembranowe; wśród nich proces prowadzony w aparacie trójkomorowym, łączący elektrodializę z elektrolizą, nazywany w literaturze naukowej elektro-elektrodializą. W istniejących warunkach zdecydowanie góruje on nad innymi, potencjalnie możliwymi procesami elektromembranowymi – elektrolizą, z powodu wyższej wydajności prądowej [4, 5], oraz elektrodializą z membranami bipolarnymi, z powodu korzystniejszej strony energetycznej [6].

Zasadę elektro-elektrodializy przedstawia rys. 1. Roztwór siarczanu sodu doprowadza się do komory środkowej (rozcieńczenia). Z komory środkowej odbiera się dializat (diluat), z komory anodowej czysty kwas siarkowy i tlen, z komory katodowej roztwór NaOH i wodór.



Rys. I. Zasada elektro-elektrodializy i budowy elektro-elektrodializera
 MA - membrana anionitowa, MK - membrana kationitowa

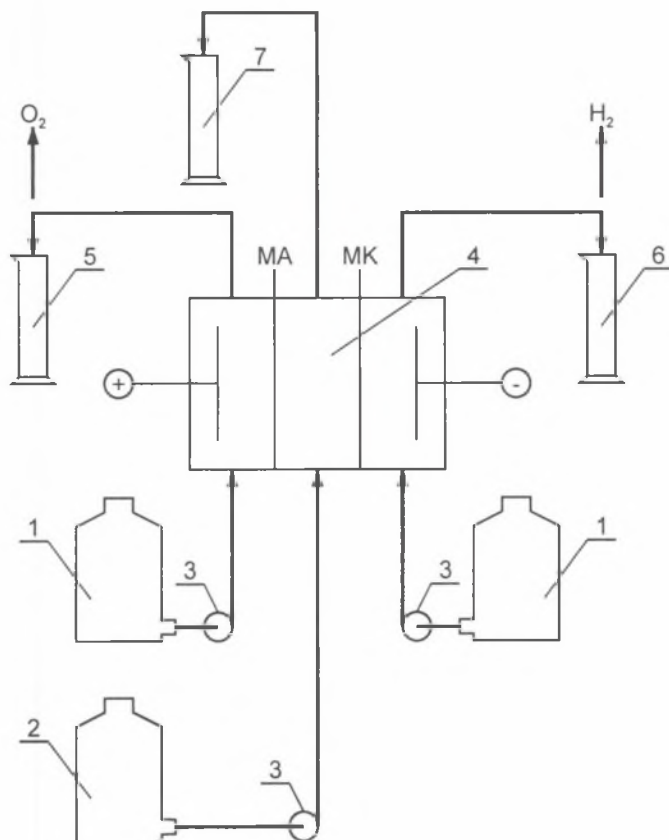
Fig. 1. The principle of electro-electrodialysis operation and electro-electrodialyser construction; MA - anion exchanger membrane, MK - cation exchanger membrane

2. Część doświadczalna

Celem badań procesu elektro-elektrodializy było określenie wpływu gęstości prądu, początkowego stężenia roztworu siarczanu sodu oraz stężenia dializatu na wydajność prądową kwasu siarkowego i wodorotlenku sodu, a także wpływu cech użytych membran na skład dializatu oraz wielkość i kierunek transportu wody.

W badaniach stosowano membranę kationowymienną Nafion 427 firmy Du Pont (USA). Jest to membrana z grupami funkcyjnymi $-\text{SO}_3\text{H}$, przeznaczona do regeneracji mediów technologicznych, w tym kwasów i zasad [7,8]. W charakterze membrany anionitowej zastosowano membranę AESD-2a wyprodukowaną przez Zakłady Farmaceutyczne GALENA we Wrocławiu, mające grupy funkcyjne $-\text{NHCH}_3$. Przeznaczona jest ona do elektrodializy, a jej właściwości przedstawiono w publikacji [9].

Schemat instalacji badawczej przedstawia rysunek 2.

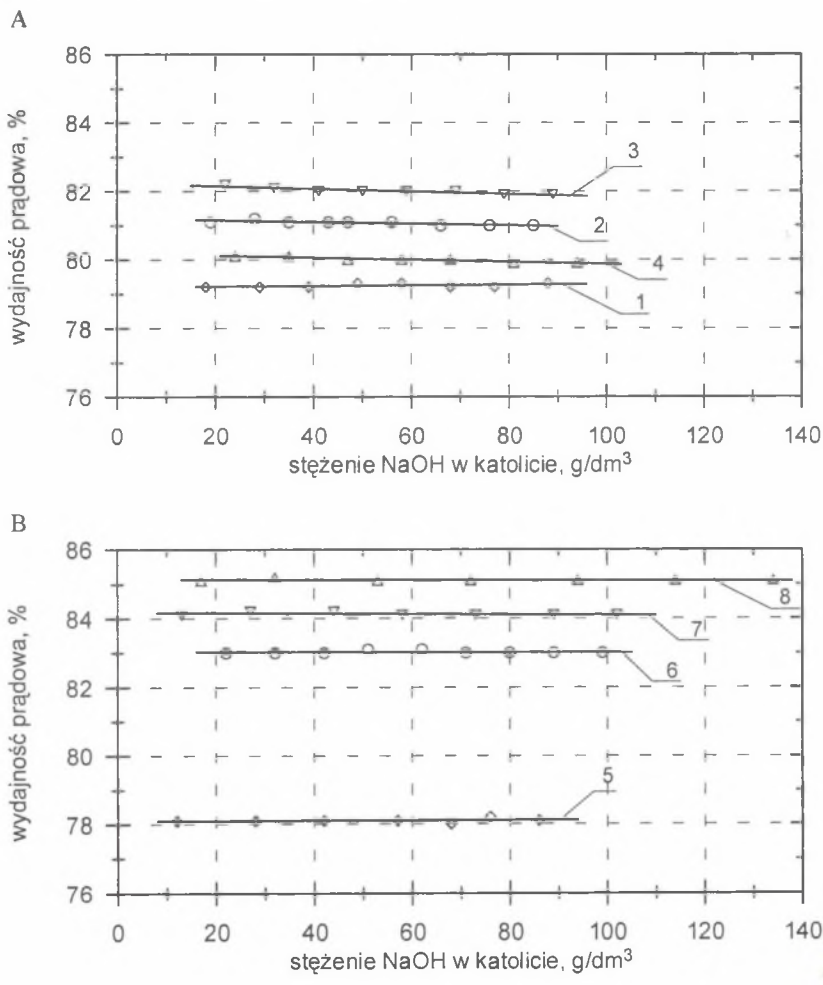


Rys.2. Schemat instalacji badawczej: 1 – zbiorniki wody, 2 – zbiornik roztworu Na_2SO_4 , 3 – pompy dozujące, 4 – elektro-elektrodializer, 5 – odbieralnik anolitu, 6 – odbieralnik katolitu, 7 – odbieralnik dializatu

Fig.2. The scheme of experimental installation: 1 – water containers, 2 – Na_2SO_4 solution container, 3 – dosing pumps 4 – electro-elektrodialiser, 5 – anolite receiver, 6 – catolite receiver, 7 – dialysate receiver

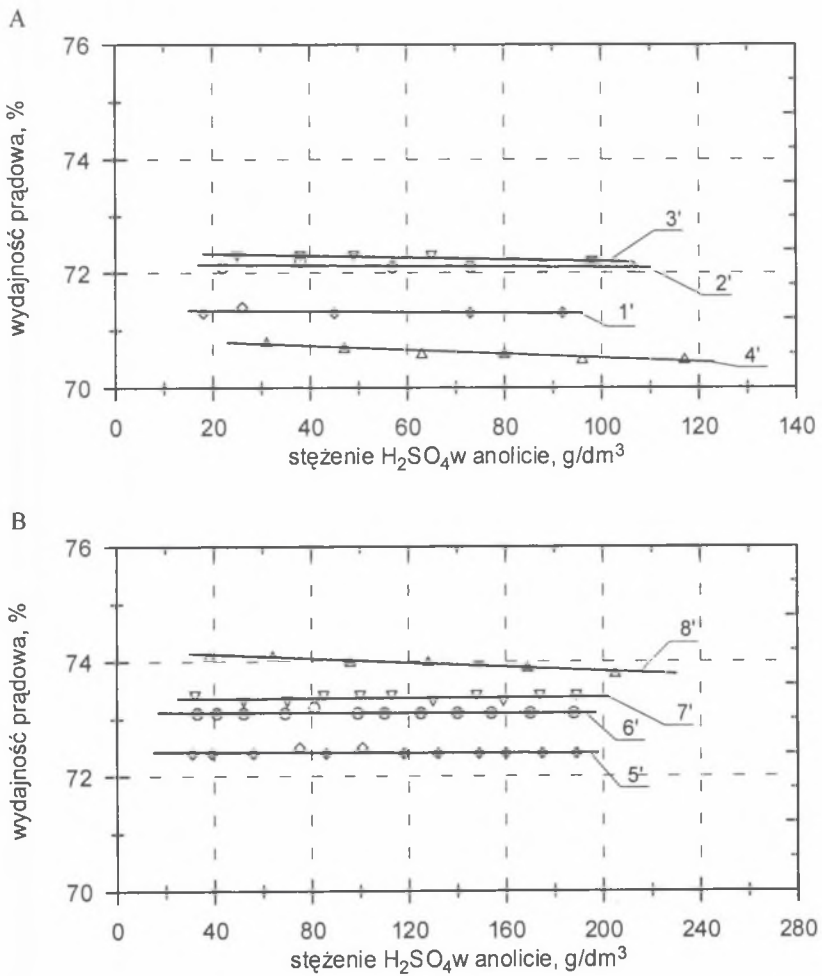
Aby osiągnąć cel badań (przedstawiony powyżej), zmieniano początkowe stężenie siarczanu sodu (50 i 100g/dm^3), gęstość prądu (od $2,5$ do $10,0\text{ A/dm}^2$) oraz natężenie przepływu roztworów przez odpowiednie komory. Objętości odbieranych roztworów (anolitu, katolitu i dializatu) mierzono. W anolocie oznaczano stężenie kwasu siarkowego, w katolicyce – stężenie NaOH (wrywkowo wykonywano próby obecności jonów SO_4^{2-} ; wszystkie dały wynik ujemny). W dializacie oznaczano stężenie jonów SO_4^{2-} oraz nadmiar wolnego kwasu lub wo-

dorotlenku (we wszystkich przypadkach w dializacie był obecny kwas siarkowy). Wyniki badań przedstawiono na rys. 3 i 4 oraz w tabelicy 2.



Rys.3. Zależność wydajności prądowej wodorotlenku sodu od jego stężenia w katolicy i od gęstości prądu: A - $C_0 = 50 \text{ g Na}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$, B - $C_0 = 100 \text{ g Na}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$, Gęstość prądu j_m , A/dm²: 1 i 5 - 2,5; 2 i 6 - 5,0; 3 i 7 - 7,5; 4 i 8 - 10,0

Fig.3. The dependence of the current efficiency of sodium hydroxide on its concentration in catholyte and the current density: A - $C_0 = 50 \text{ g Na}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$, B - $C_0 = 100 \text{ g Na}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$, Current density j_m , A/dm²: 1 i 5 - 2,5; 2 i 6 - 5,0; 3 i 7 - 7,5; 4 i 8 - 10,0



Rys.4. Zależność wydajności prądowej kwasu sarkowego od jego stężenia w anolicy i od gęstości prądu: A – $C_0 = 50 \text{ g Na}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$, B – $C_0 = 100 \text{ g Na}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$, Gęstość prądu j_m , A/ dm^2 : 1' i 5' – 2,5; 2' i 6' – 5,0; 3' i 7' – 7,5; 4' i 8' – 10,0

Fig.4. The dependence of the current efficiency of sulfuric acid on its concentration in anolyte and the current density: A – $C_0 = 50 \text{ g Na}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$, B – $C_0 = 100 \text{ g Na}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$, Current density j_m , A/ dm^2 : 1' i 5' – 2,5; 2' i 6' – 5,0; 3' i 7' – 7,5; 4' i 8' – 10,0

Tabela 2

Zestawienie niektórych warunków i wskaźników elektro-elektrodializy roztworów siarczanu sodu

Stężenie początkowe $\text{gNa}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$	Gęstość prądu A/dm^2	Nr zależności na rys. 3 i 4	Skład dializatu, g/dm^3		Transport wody	
			Na_2SO_4	H_2SO_4	moli $\text{H}_2\text{O}/$ 1 mol NaOH	moli $\text{H}_2\text{O}/$ 1 mol H_2SO_4
50	2,5	1 i 1	21,56	1,15	+4,39	-12,31
	5,0	2 i 2	5,92	5,29	+4,22	-15,42
	7,5	3 i 3	6,93	4,43	+3,83	-19,56
	10,0	4 i 4	6,86	4,02	+4,15	-17,68
100	2,5	5 i 5	81,02	2,28	+5,72	-13,76
	5,0	6 i 6	87,44	1,56	+3,75	-19,88
	7,5	7 i 7	54,20	3,68	+3,54	-21,28
	10,0	8 i 8	46,12	3,89	+3,89	-22,94

3. Omówienie wyników

Wyniki zamieszczone na rysunkach 3B i 4B wskazują, że wydajność prądowa wodorotlenku sodu, ze wzrostem gęstości prądu od 2,5 do 10,0 A/dm^2 , zwiększa się od ok. 78% do ok. 85%. Jednocześnie wydajność prądowa kwasu siarkowego wzrasta od ok. 72,3% do 74%. Prawdopodobnie tę można wytłumaczyć następująco. Wydajność prądowa każdego z produktów jest wypadkową przeciwstawnych procesów: przyrostu ilości produktów w wyniku elektrolizy oraz pożądanej migracji jonów Na^+ i SO_4^{2-} do odpowiednich komór, a także strat produktów w wyniku niepożądanego wymiany masy przez membranę, będącej następstwem ich realnych selektywności, zawsze niższych niż 1,00. Przepływ jonów w polu elektrycznym, także przez membranę, jest związany z przepływem prądu elektrycznego i zależy od jego gęstości, natomiast efekty wymiany składników roztworu w wyniku dyfuzji, konwekcji itd. nie zależą bezpośrednio od przepływu prądu elektrycznego, lecz od składu roztworów i od czasu. Zatem im większa jest gęstość prądu, tym prędzej następuje pożądany wzrost ilości otrzymywanego produktu i tym samym rola strat maleje.

Gęstość prądu, w pewnym uproszczeniu, można traktować jako czynnik decydujący o prędkości przerobu substratu – odpowiednio jonów Na^+ i SO_4^{2-} doprowadzanego w postaci siarczanu sodu do komory środkowej (rozcieńczania). Wydajność tego przerobu może zależeć od dostępności substratu, a więc od stężenia wymienionych jonów w komorze rozcieńczania. Tak więc w obszarze niższego stężenia roztworu zasilającego komorę rozcieńczania ($50\text{g Na}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$) i niższych stężeń dializatu uzyskuje się niższe wydajności prądowe produktów, a różnica ta jest tym większa, im wyższa jest gęstość prądu. O tym, że wydajność prądowa H_2SO_4 i NaOH zależy od „podaży” jonów Na^+ i SO_4^{2-} , świadczy np. obniżenie wy-

dajności prądowej NaOH (rys. 3, krzywa 4) i H_2SO_4 (rys.4, krzywa 4') w stosunku do niższych gęstości prądu, gdy $c_0 = 50 \text{ gNa}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$. Obniżenie to nie występuje, gdy $c_0 = 100 \text{ g Na}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$ (odpowiednio krzywe 4' i 8'), tym bardziej, że stężenie siarczanu sodu w dializacie nie spadało wtedy poniżej $46 \text{ g}/\text{dm}^3$ (tab. 2).

Wydajności prądowe wodorotlenku sodu i kwasu siarkowego nie są jednakowe: we wszystkich przypadkach wydajność prądowa NaOH była większa. Stosownie do tego dializat odpływający z komory rozcieńczania zawierał, oprócz siarczanu sodu, kwas siarkowy (zob. – tab. 2) o stężeniu zależnym także od stopnia przemiany i od natężenia przepływu. Mówiąc ogólniej: jeżeli wydajności prądowe produktów otrzymywanych w komorach elektrodowych elektro-elektrodializera są różne (na co decydujący wpływ wywierają właściwości stosowanych membran), to produkt otrzymywany z niższą wydajnością prądową będzie obecny także w dializacie.

Obecność kwasu siarkowego w komorze rozcieńczania, będąca wynikiem mniejszej selektywności membrany anionitowej, może być przyczyną obniżania wydajności prądowej wodorotlenku sodu otrzymywanego w komorze katodowej, bowiem jony oksoniowe H_3O^+ mogą brać udział w przenoszeniu masy i ładunku elektrycznego przez membranę kationitową. Transport jonów H_3O^+ do katolitu nie pociąga za sobą tworzenia się wodorotlenku sodu, a jedynie przenoszenie wody.

Wydaje się, że kłopoty z zagospodarowaniem dializatu można w wielu przypadkach rozwiązać w układach zintegrowanych, bowiem zwykle jeden z produktów elektro-elektrodializy (to jest kwas lub wodorotlenek), a czasem oba nie muszą być całkowicie wolne od siarczanu sodu. Wtedy do odpowiedniej komory elektrodowej, w miejsce czystej wody, może być kierowany dializat. Jeśli istnieje dowolność wyboru, to dializat powinien być wprowadzany do tej komory, w której produkt powstaje z niższą wydajnością, ponieważ pozwala to na zagospodarowanie także produktu pozostającego w dializacie (w omawianych badaniach dializat zawiera kwas siarkowy i wobec tego powinien być wprowadzany do komory anodowej). W takich układach można znacznie ograniczyć ilość siarczanu sodu dostającego się do ścieków.

4. Wnioski

1. Elektro-elektrodializa jest procesem umożliwiającym przeróbkę roztworów siarczanu sodu na kwas siarkowy i wodorotlenek sodu, zwłaszcza w układach zintegrowanych. O wydajności prądowej produktów decydują przede wszystkim właściwości membran jonitowych.

2. W przypadku niejednakowej selektywności membran dializat zawiera, oprócz nieprzereagowanego siarczanu sodu, także ten produkt (kwas lub wodorotlenek), który otrzymuje się z niższą wydajnością prądową.
3. Gdy jeden z produktów elektro-elektrodializy (kwas lub wodorotlenek) nie musi być wolny od siarczanu sodu, to istnieje możliwość zagospodarowania dializatu przez zawracanie go do tej komory elektrodowej, w której ów produkt powstaje. Pozwala to zmniejszyć ilość siarczanu sodu dostającego się do ścieków.

Literatura

1. Bajdin I.I., Bogdanow Ju.S., Korobowa E.S.: Khim. Promyshl. 1975, nr 6, 422.
2. Rozporządzenie Ministra ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub ziemi. Dziennik Ustaw z dnia 1991, nr 116, poz. 503.
3. Dylewski R.: Chemik 2001, 54, nr 1, 8.
4. Rakib M., Moçotéguy Ph., Viers Ph., Petit E., Durand G.: J. Appl. Electrochem. 1999, 29, 1439.
5. Pisarska B., Wicher I., Dylewski R.: Zh. Prikl. Khim. (zgłosz. do druku).
6. Bauer B.: Bipolar Membranes: Preparation and Applications. In: Advanced Course on Membrane Technology „Electro-Membrane Processes”, Stuttgart 1993; materiały konferencyjne.
7. NAFION Perfluorinated Membranes: User Guide. Katalog wyrobów firmy DuPont, 1987.
8. Mazanko A.F., Kamarjan G.M., Romaszin O.P.: Promyshlennyj Membrannyj Ehlektroliz. „Khimija”, Moskwa 1989.
9. Wiśniewska G., Wiśniewski J.: Environment. Protection Eng. 1989, 15, nr 3-4, 155.

Abstract

In some industrial process in which sulfuric acid and sodium hydroxide are used, waste solutions of sodium sulfate are formed. The justified method of utilization would be their processing in the conjugated installation, into sulfuric acid and NaOH having the quality that would enable to use them in the main production process. The possibility of such processing are created by the electro-membrane processes, among them the process carried out in the apparatus consisting of three chambers, that couples electro-dialysis with electrolysis and is so-called electro-electrodialysis (see Fig. 1).

The aim of our studies was the evaluation of the influence of electro-electrodialysis parameters on the current efficiency and products purity and the magnitude and direction of water transport through ion-exchange membranes. The scheme of the study installation is shown in Fig. 2. In electro-electrodialyser 4 cation-exchange membrane Nafion 427 (Du Pont, USA) and anion-exchange AESD-2a (Galena, Poland) were installed. The experimental results (Fig. 3 and 4 and Table 2) indicate that:

- products (solutions of H_2SO_4 and NaOH) are characterized with high purity,
- the increase in the current density in the studied ranges ($2,5 \div 10,0 \text{ A/dm}^2$) results in the increase in the current efficiency,
- higher concentration of Na_2SO_4 in the processed solution enables to reach higher current efficiencies,
- the crucial influence on current efficiencies of products have ion-exchange membrane characteristics: if the practical selectivity of the membranes used are different, also different efficiencies are being reached. The dialysate from the dilution chamber outlet contains beside non-fully-converted sodium sulfate, also the product that is formed with lower efficiency (in the studies - sulfuric acid),
- during electro-electrodialysis water flows through the membranes from the dilution chamber into the catholite ($3,54 \div 5,72$ moles $\text{H}_2\text{O}/1 \text{ mol NaOH}$) and from the anolite to the dilution chamber ($12,31 \div 22,94$ moles $\text{H}_2\text{O}/1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$).

Usually, in integrated systems one of the products (acid or hydroxide) does not have to be totally free of sodium sulfate. Thus, into the proper electrode chamber, instead of water (Fig. 1) diluate could be introduced - this is advantageous for the chamber, in which the product, present also in diluate is formed. Such approach enables to significantly reduce the amount of sodium sulfate that is discharged into wastewaters.