

Ireneusz MIESIĄC<sup>1</sup>, Magdalena KAŃSKA<sup>1</sup>

## ODZYSK KWASU SOLNEGO Z ROZTWORÓW POTRAWIENNYCH METODĄ DIALIZY DYFUZYJNEJ

**Streszczenie.** W procesie dializy dyfuzyjnej przy użyciu membrany Neosepta AFN można prawie całkowicie oddzielić żelazo(II) od odpadowego kwasu solnego. Współczynnik separacji wynosi 172, a strumień permeowanego kwasu HCl osiąga wartość 3.6 mol/m<sup>2</sup> h. Nie można natomiast oddzielić cynku, który w formie chloro-kompleksów przechodzi w całości do dializatu łącznie z kwasem solnym.

## RECOVERY OF HYDROCHLORIC ACID FROM SPENT PICKLING LIQUORS BY DIFFUSION DIALYSIS

**Summary.** Diffusion dialysis of spent pickling liquor was investigated using Neosepta AFN membrane. Iron(II) was almost completely separated from HCl with separation coefficient 172, whereas zinc(II) permeated together with HCl in form of anionic chlorocomplexes. The flux of HCl attained 3.6 mol/m<sup>2</sup> h.

### 1. Wprowadzenie

Trawienie elementów stalowych w 20% kwasie solnym jest niezbędnym procesem przygotowawczym w technologii cynkowania ogniowego. W skali przemysłowej powstają duże ilości kwasu odpadowego zawierającego jeszcze 10% HCl, 100 g/l Fe(II) oraz ok. 5 g/l Zn(II), a także śladowe ilości innych metali ciężkich, jak Cd, Pb, Ni, Cr. Unieszkodliwienie tego kwasu metodą neutralizacji mlekiem wapiennym jest niekorzystne ekologicznie, głównie ze względu na obecność toksycznego cynku w powstających odpadach stałych. Stosowanie recyklingu HCl metodą wysokotemperaturowej hydrolizy termicznej FeCl<sub>2</sub> (proces Ruthne-

---

<sup>1</sup> Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej,  
pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań, e-mail: ireneusz.miesiac@put.poznan.pl

ra) jest metodą energochłonną i wymaga ograniczenia zawartości cynku w roztworze poniżej 0.5 g/l [1].

Do odzysku kwasu solnego z roztworów potrawiennych proponowano szereg metod, takich jak retardacja na złożu jonitowym [2], destylacja membranowa [3], a także dializa dyfuzyjna [4, 5]. Dwie pierwsze metody nie zapewniają usunięcia cynku z roztworów odpadowych, stąd konieczne jest usuwanie go w dodatkowym procesie ekstrakcji ciecz-ciecz [6]. Dializa dyfuzyjna jest wyjątkowo skuteczna w rozdzieleniu kwasów mineralnych od ich soli, jednakże nie w pełni znana jest jej skuteczność w przypadku metali amfoterycznych, takich jak cynk, tworzących łatwo kompleksy o charakterze anionowym. W badaniach dializy kwasu solnego o stężeniu 4.57 mol/l zawierającego 3 g/l Zn(II) oddzielono 90% HCl oraz 70% Zn(II) do roztworu dializatu [7]. Porównywalne przejście innych jonów, jak Fe(II), Ni(II), Cr(III), było w granicach 2-5%, jedynie w przypadku Cu(I) osiągnęło 20-30%. Wskazuje to, że w separacji kwasów i soli duże znaczenie ma charakter oddzielanego jonu metalu, a szczególnie jego zdolność do tworzenia kompleksów anionowych.

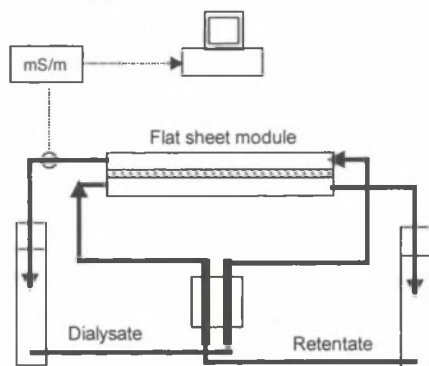
Do dializy dyfuzyjnej używa się membran anionowymiennych. Kwas i sól przenoszone są do dializatu na zasadzie różnicy stężeń, natomiast ich rozdział opiera się na dużej różnicy w szybkości dyfuzji [5]. Obserwowane współczynniki podziału w membranie, zarówno dla kwasu, jak i soli, są małe, rzędu 0.07-0.17, co jest zgodne z zasadą wykluczania Donnana. Mimo to membrana nie stanowi prawie żadnej przeszkody dyfuzyjnej dla kwasu i szybkość dyfuzji kwasu w membranie jest zbliżona do dyfuzji w wodzie. Sól natomiast musi pokonać normalny opór dyfuzyjny, wynikający z ograniczonego stopnia uwodnienia membrany (30-40%), jak i krętości drogi dyfuzji. Dotychczas nie podano zadowalającego wyjaśnienia tego zjawiska.

## 2. Część eksperymentalna

Badania dializy prowadzono w dializerze płaskim firmy Osmonics wykonanym z tworzywa poliakrylowego, w temperaturze  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Membrana anionowymienna Neosepta AFN (Tokuyama Corp.) o powierzchni czynnej  $150\text{ cm}^2$  oddzielała 2 komory przepływowe: dializatu i retentatu (nadawy). Komory te, o objętości odpowiednio 30 i 50 ml, wypełnione były przekładkami dystansowymi w formie siatki w celu zapewnienia równomierności przepływu. Membrana Neosepta AFN charakteryzuje się następującymi parametrami: grubość 0.18 mm, zdolność wymienna 2.8 mval/g, zawartość wody 0.48 g  $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$  suchej membrany [5].

Roztwory nadawy ( $V_N = 228\text{ ml}$ ) i dializatu ( $V_D = 138\text{ ml}$ ) pompowano w przeciwnym kierunku, w układzie zamkniętym, z szybkością 20.5 ml/min za pomocą pompy perystaltycznej (Unipan) (rys. 1). W strumieniu dializatu prowadzono ciągły pomiar przewodnictwa elektro-

litycznego za pomocą konduktometru CX 551 (Elmetron), sprzężonego z komputerem. Ponadto, co 5-15 min pobierano próbki dializatu (1.5 ml) do oznaczeń kwasowości oraz zawartości cynku i żelaza. Jako nadawę stosowano modelowe roztwory kwasu solnego o stężeniu 0.5-3 M, kwas 3 M z dodatkiem cynku o zawartości 5 g/l Zn(II) oraz odpadowy kwas techniczny zawierający 3.06 M HCl, 79.2 g/l Fe(II) i 4.82 g/l Zn(II). Kwas techniczny zabezpieczono przed utlenianiem żelaza(II) przez dodatek 5 g/l chlorowodoru hydroksyloaminy.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego

Fig. 1. Experimental set-up

## 2.1. Oznaczanie zawartości żelaza

Do próbki 0.1-0.5 ml zawierającej 10-100  $\mu\text{g}$  Fe dodano 1 ml 10% roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy (POCh, Gliwice), 1-2 krople 10%  $\text{NH}_3$  do pH 3-4 oraz 0.5 ml 0.3% roztworu 1,10 fenantroliny (Loba Chemie). Całość uzupełniono do 10 ml wodą dejonizowaną i mierzono absorbancję (510 nm) wobec ślepej próby. Wyniki odczytano z wyznaczonej uprzednio krzywej wzorcowej.

## 2.2. Oznaczanie zawartości cynku

Do próbki dializatu o objętości 0.1 ml zawierającej 5-30  $\mu\text{g}$  Zn(II) dodano 2 ml buforu boranowego pH 9 (3%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + NaOH), 1 ml roztworu 0.13% cynkonu (Riedel de Haën) w metanolu i niezwłocznie uzupełniono wodą dejonizowaną do 10 ml. Absorbancję przy długości fali 620 nm mierzono po czasie 5 min wobec ślepej próby. Wyniki odczytano z krzywej wzorcowej.

W przypadku roztworów nadawy zawierających duże ilości Fe(II) przed oznaczeniem cynku usuwano żelazo. W tym celu do 0.1 ml próbki nadawy dodano 0.5 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% i pozostawiono na 5 min do zaniku wydzielania pęcherzyków gazu. Następnie dodano 1 ml roztworu  $\text{NH}_3$  25% i uzupełniono wodą dejonizowaną do 10 ml. Po odstaniu osadu pobierano

0.5 - 1 ml roztworu z warstwy górnej, dodawano 1-2 krople stężonego HCl i postępowano jak wyżej.

### 2.3. Oznaczanie zawartości kwasu

Próbkę 0.1-1 ml rozcieńczono wodą dejonizowaną do objętości ok. 10 ml i miareczkowano potencjometrycznie 0.1 N NaOH przy użyciu aparatu Titrino 702 (Metrohm, Szwajcaria). Pierwszy punkt równoważnikowy przy pH ok. 4.6 odpowiadał zawartości HCl, drugi punkt przy pH ok. 9.6 odpowiadał zawartości łącznej chlorków Fe(II) i Zn(II).

## 3. Wyniki badań

We wstępnym etapie badań sprawdzono zdolność permeacyjną badanej membrany w stosunku do roztworów HCl o stężeniu 0.5-3 mol/l. W tym przypadku objętości nadawy, jak i dializatu były równe (228 ml), a więc stężenie kwasu w dializacie nie mogło przekroczyć połowy stężenia początkowego nadawy. W rzeczywistości w czasie trwania eksperymentu 100-170 min stężenie to osiągało 0.35-0.4  $c_0$  i było tym wyższe, im wyższa była wartość stężenia początkowego w nadawie (rys. 2). Z nachylenia początkowego krzywych wyznaczono maksymalne strumienie przenoszonego kwasu (F) oraz współczynnik dializy (S):

$$F = \frac{\Delta(c/c_0)c_0}{\Delta t} * \frac{V_D}{A} \quad (1)$$

gdzie: F - strumień dializatu, mol/m<sup>2</sup> h,

$\Delta(c/c_0)c_0/\Delta t$  - gradient stężenia w czasie, mol/l h,

$V_D$  - objętość początkowa dializatu, l,

A - powierzchnia membrany, m<sup>2</sup>.

Współczynnik dializy obliczono ze wzoru:

$$S = \frac{F}{\Delta c} \quad (2)$$

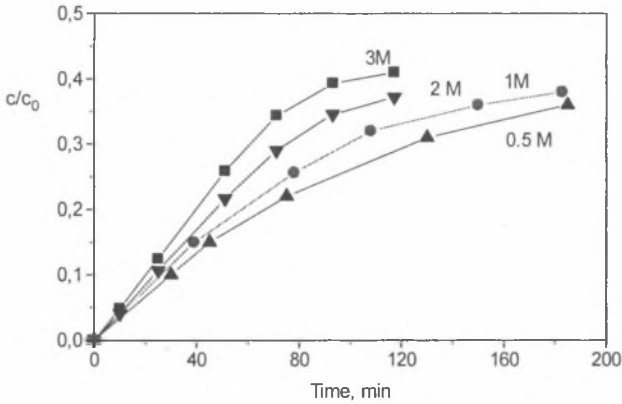
gdzie: S - współczynnik dializy, m/h,

$\Delta c$  - różnica stężeń po obu stronach membrany, mol/m<sup>3</sup>.

Tabela 1

Strumienie dializatu i współczynniki dializy HCl w dializie dyfuzyjnej

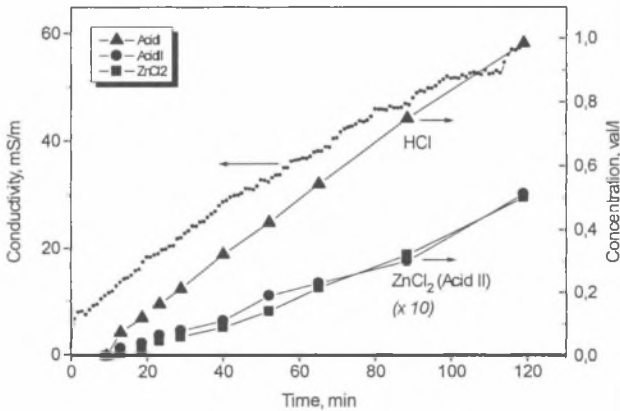
Stężenie pocz. nadawy $c_0$ , mol/l	Strumień dializatu F, mol/m <sup>2</sup> h	Współczynnik dializy $S \cdot 10^3$ , m/h
0.5	1,6	3,2
1.0	3,7	3,7
2.0	8,1	4,0
3.0	14,5	4,8



Rys. 2. Dializa dyfuzyjna roztworów modelowych o stężeniu 0.5–3 M HCl ( $V_F=V_D=228$  ml)

Fig. 2. Diffusion dialysis of model 0.5–3 M hydrochloric acid solutions ( $V_F=V_D=228$  ml)

Strumienie dializatu zawierają się w zakresie 1.6–14,5 mol/m<sup>2</sup> h i rosną w typowy sposób ze wzrostem stężenia nadawy. Jednocześnie rośnie również wyraźnie współczynnik dializy, co sugeruje, że różnica stężeń po obu stronach membrany nie jest jedyną siłą napędową procesu. Dodatkowym czynnikiem może być potencjał membranowy, proporcjonalny do stężenia kwasu w nadawie.

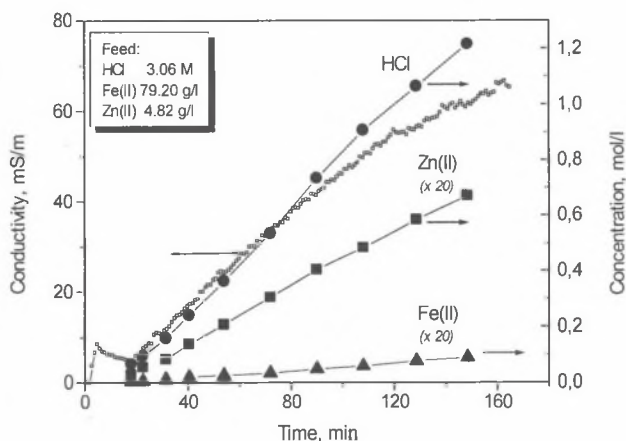


Rys. 3. Dializa dyfuzyjna roztworu modelowego 3 M HCl zawierającego 5 g/l Zn(II)

Fig. 3. Diffusion dialysis of model 3 M HCl solution containing 5 g/l Zn(II)

Na rys. 3 przedstawiono przebieg dializy modelowego roztworu zawierającego 3M HCl i 5 g/l Zn(II) (0.153 val/l  $ZnCl_2$ ). Permeacja kwasu solnego rozpoczyna się natychmiast po rozpoczęciu procesu i jego stężenie rośnie monotonicznie, osiągając 1 mol/l po ok. 2 godzinach dializy. Wzrost stężenia cynku rozpoczyna się po ok. 5-10 min, co wiąże się z procesem wymiany jonowej  $Cl^-$  na  $ZnCl_4^{2-}$  w membranie. Wzrost stężenia obydwu elektrolitów w dializacie obrazuje dodatkowo przebieg zmian przewodnictwa elektrolitycznego. Zawartość cynku oznaczona metodą kolorymetryczną i wyrażona w val/l  $ZnCl_2$  zgadza się dość dobrze z wartością stężenia kwasu II, obliczoną jako różnica miareczkowania 0.1 N NaOH między punktem równoważnikowym dla pH 4.6 i 9.6.

Z nachylenia krzywych stężeń kwasu i cynku wyznaczono maksymalne strumienie permeatu, które wyniosły  $4.43 \text{ mol/m}^2 \text{ h}$  dla kwasu i  $0.22 \text{ val/m}^2 \text{ h}$  dla  $ZnCl_2$  ( $0.109 \text{ mol/m}^2 \text{ h}$ ). Obliczone współczynniki dializy dla kwasu i cynku wynoszą odpowiednio  $1.48 \times 10^{-3}$  oraz  $1.44 \times 10^{-3} \text{ m/h}$ , co wskazuje, że w procesie dializy dyfuzyjnej nie występuje separacja kwasu i cynku. Jednocześnie strumień dializowanego kwasu jest ok. 3-krotnie mniejszy w porównaniu do roztworu modelowego bez cynku (tab. 1), co świadczy o zmianie właściwości transportowych membrany obsadzonej jonami chlorocynkowymi  $ZnCl_4^{2-}$ .



Rys. 4. Przebieg czasowy dializy dyfuzyjnej odpadowego kwasu solnego (pierwsze 20 min - obieg otwarty dializatu)

Fig. 4. Time course of diffusion dialysis for acid recovery from spent pickling liquor (first 20 min – open dialisate flow)

Na rys. 4 przedstawiono przebieg dializy rzeczywistego kwasu odpadowego z ocynkowni ogniowej. Wzrost stężenia kwasu HCl oraz cynku jest podobny do poprzedniego, natomiast permeacja żelaza Fe(II) jest o wiele słabsza. Z nachylenia krzywych oraz z bilansu masowe-

go, uwzględniającego objętość pobranych próbek dializatu i zmniejszenie objętości dializatu wskutek osmozy wody, obliczono strumienie permeatu i współczynniki dializy (tab. 2).

Tabela 2

Efektywność dializy odpadowego kwasu solnego przez membranę Neosepta AFN

Składnik	Strumień permeatu [mol/m <sup>2</sup> h]	Współczynnik dializy [m/h]
HCl	3.62	1,21 x10 <sup>-3</sup>
Zn(II)	0.107	1,41 x10 <sup>-3</sup>
Fe(II)	0.010	7,05 x10 <sup>-6</sup>

Podobnie jak poprzednio dla roztworu modelowego brak jest separacji kwasu HCl i cynku. Wyraźnie niższy strumień transportowanego HCl może być związany z obniżeniem uwodnienia membrany, wskutek wzrostu ogólnego stężenia elektrolitu po stronie nadawy (zawartość chlorków ok. 6 mol/l). Natomiast z ilorazu współczynników dializy HCl i Fe(II) wynika bardzo wysoki współczynnik separacji równy 172, świadczący o prawie całkowitym oddzieleniu żelaza z kwasu odpadowego. Należy pamiętać, że dotyczy to tylko żelaza w formie zredukowanej Fe(II). Forma Fe(III) tworzy chlorokompleksy i może się zachowywać podobnie jak Zn(II) w kontakcie z membraną anionowymienną [8].

Z pomiarów objętości nadawy, jak i dializatu po zakończeniu procesu wynika, że w procesie dializy zachodzi przepływ osmotyczny wody z roztworu dializatu do nadawy. Wielkość tego przepływu wynosiła 9.5 ml/h, co odpowiada strumieniowi wody 35 mol/m<sup>2</sup> h. Strumień ten jest kilkakrotnie większy od strumienia HCl dializowanego w przeciwnym kierunku i przyczynia się istotnie do utrzymywania odpowiedniego stopnia uwodnienia membrany.

#### 4. Wnioski

W procesie dializy dyfuzyjnej można prawie całkowicie oddzielić żelazo(II) z odpadowego kwasu solnego. Współczynnik separacji wynosi ponad 100, a strumień permeowanego kwasu HCl osiąga wartość 3.6 mol/m<sup>2</sup> h. Nie można natomiast oddzielić cynku, który w całości przechodzi do dializatu, łącznie z kwasem solnym. Nie zmniejsza to jednak znaczenia technologicznego metody, ponieważ oddzielenie cynku od żelaza pozwala już na bezpieczną utylizację odpadowego chlorku żelaza. Natomiast cynk, kumulowany w kwasie solnym, nie powinien pogarszać jego właściwości trawiących i okresowo może być przerabiany, np. na topnik ZnCl<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>Cl, używany także w ocynkowniach ogniowych.

W celu wyjaśnienia zjawiska wyjątkowej permeacji kwasów poprzez membranę anionowymienną można przyjąć następującą hipotezę.

Jony  $H_{aq}^+$  obecne w roztworze nadawy wytwarzają potencjał membranowy przez adsorpcję po stronie roztworu rozcieńczonego. Niepotrzebny jest transport tych jonów, wystarcza normalna dysocjacja wody wewnątrz membrany. Jony  $OH_{aq}^-$  są zobojętniane po stronie nadawy, a jony  $H_{aq}^+$  są uwalniane po stronie dializatu. W celu zachowania warunku elektroobojętności układu migrują tylko uwodnione jony  $Cl_{aq}^-$  lub  $ZnCl_4^{-2}$  ( $ZnCl_3^-$ ), obsadzając kolejne miejsca jonowymienne membrany. Jest to mechanizm podobny do przepływu prądu elektronodziurowego w złączu półprzewodnikowym typu p-n. Rolę elektronów pełnią tu jony  $H_{aq}^+$ , siłą napędową jest różnica stężeń kwasu po obu stronach membrany. Wytworzony potencjał membranowy może osiągać znaczne wartości natężenia pola elektrycznego w skali molekularnej i przyspieszać transport anionów poprzez sieć uwodnionych grup jonowymiennych polimeru.

## Literatura

1. Winkel P.: Wasser und Abwasser. Leuze Verl., Saulgau 1986, p.117.
2. Goetzelmann W., Hartinger L., Guelbas M.: Stofftrennung und Stoffrueckgewinnung mit dem Retardation-Verfahren, Teil I u. II, Metalloberflaeche, 1987, 41, pp. 208-212, 315-322.
3. Tomaszewska M., Gryta M., Morawski A. W.: Wpływ stężenia soli w roztworze na odzyskiwanie kwasu solnego metodą destylacji membranowej, Mat. I Ogólnopolskiej Konf. Naukowej: Membrany i Procesy Membranowe, Wisła 1995, pp. 227-232.
4. Ion Exchange Membranes Neosepta – Biuletyn Inf. Tokuyama Corp., Japan (ca 1990).
5. Warszawski A., Staniszewski M.: Dializa dyfuzyjna. Membrany i membranowe techniki rozdziału, red. A. Narębska, Wyd. Tempus, Toruń 1998.
6. Regel M., Sastre A. M., Szymanowski J.: Envir. Sci. Technol., 2001, 35, pp. 630-635.
7. Suk Jung Oh, Seung-Heyon Moon, Davis T.: Effect of metal ions on diffusion dialysis of inorganic acids, J. Membr. Sci., 2000, 169, pp. 95-105.
8. Cierpiszewski R., Miesiąc I., Regel-Rosocka M., Sastre A. M., Szymanowski J.: Removal of Zinc(II) from spent hydrochloric acid solutions from zinc hot galvanizing plants, Ind. Eng. Chem. Res., 2002, 41, pp. 598-603.



*Praca wykonana została w ramach grantu KBN nr 7 T09 B05 421.*

## **Abstract**

Diffusion dialysis of model 0.5-3 M HCl solutions and spent pickling liquor containing 3.06 M HCl, 79.2 g/l Fe(II) and 5 g/l Zn(II) was investigated using Neosepta AFN flat sheet membrane. HCl pure permeated quickly with the diffusion coefficient in the range of  $3.2\text{-}4.8\cdot 10^{-3}$  m/h (Fig. 2, Tab 1). The presence of Zn(II) 5 g/l decreased this value to  $1.48\cdot 10^{-3}$  m/h and no zinc separation was observed (Fig. 3). In the case of spent pickling liquor iron(II) was almost completely separated from HCl with separation coefficient about 170, whereas Zinc(II) permeated together with HCl in form of anionic chlorocomplexes (Fig. 4, Tab. 2). The flux of HCl attained  $3.6\text{ mol/m}^2\text{ h}$  and was 3 times smaller in comparison with model solution without zinc(II). The fitting of membrane ion-exchange sites with zinc chlorocomplexes  $\text{ZnCl}_4^{-2}$  decreased the transport properties of membrane. Probable mechanism of facilitated transport of acid species through anion exchange membrane was proposed.