

Grażyna Wiśniewska  
Jacek Wiśniewski

## Zastosowanie technik membranowych do odzysku kwasów ze ścieków

Celem procesu trawienia jest usunięcie z powierzchni metali warstw tlenków oraz substancji związanych z podłożem. Trawienie chemiczne, stosowane w przypadku większości metali, polega na zanurzeniu elementów w kąpeli rozcieńczonych kwasów: solnego, siarkowego, azotowego lub ich mieszaniny (sporadycznie stosuje się kwas fluorowodorowy). Po trawieniu elementy metalowe poddaje się płukaniu. W trawialni powstają dwa rodzaje ścieków: zużyte kąpeli trawiące (ścieki stężone) i wody z płukania (ścieki rozcieńczone). Ilość i skład ścieków zależą głównie od rodzaju i ilości trawionych elementów. Skład ścieków przedstawiono w tabeli 1.

W polskim przemyśle metalowym powstaje rocznie ok. 200 tys. m<sup>3</sup> zużytych kąpeli trawiących pochodzących tylko z trawienia kwasem siarkowym [2]. Ścieki te zawierają przeciętnie 80 g/dm<sup>3</sup> wolnego kwasu siarkowego i kilkakrotnie większe ilości soli metali ciężkich. Stosowana jeszcze powszechnie neutralizacja ścieków prowadzi w tym przypadku do powstawania ok. 1,5 mln m<sup>3</sup> osadów i straty blisko 15 tys. ton kwasu siarkowego.

Tabela 1. Skład ścieków z procesu trawienia [1]

| Parametr                                                         | Trawienie w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |            | Trawienie w HCl |            |
|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|------------|-----------------|------------|
|                                                                  | kąpiel                                     | popłuczyny | kąpiel          | popłuczyny |
| Temperatura, °C                                                  | 15÷25                                      | 15÷25      | 20÷30           | 15÷25      |
| pH                                                               | 1÷2                                        | 4÷5        | 1÷2             | 4÷5        |
| Zawiesina, g/dm <sup>3</sup>                                     | 0,5÷50                                     | 0,1÷0,3    | 120÷250         | 0,1÷0,3    |
| Sucha pozostałość, g/dm <sup>3</sup>                             | 100÷300                                    | 0,5÷1,2    | —               | —          |
| Siarczany, g SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>      | 100÷300                                    | 0,5÷5,0    | —               | —          |
| Siarczan żelazawy, g FeSO <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup>          | 100÷300                                    | 0,5÷5,0    | —               | —          |
| Kwas siarkowy, g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup> | 30÷100                                     | 0,5÷3,0    | —               | —          |
| Chlorki, g Cl <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>                      | —                                          | —          | 200÷350         | 0,3÷5,0    |
| Chlorek żelazawy, g FeCl <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>           | —                                          | —          | 200÷350         | 0,4÷5,0    |
| Kwas solny, g HCl/dm <sup>3</sup>                                | —                                          | —          | 20÷60           | 0,1÷2,0    |

W związku z tym celowe jest wprowadzenie technik umożliwiających odzysk kwasów ze ścieków pochodzących z trawialni. Ze względu na stosunkowo niskie koszty produkcji kwasów mineralnych, powinny być to procesy energooszczędne, do których należą niewątpliwie techniki membranowe.

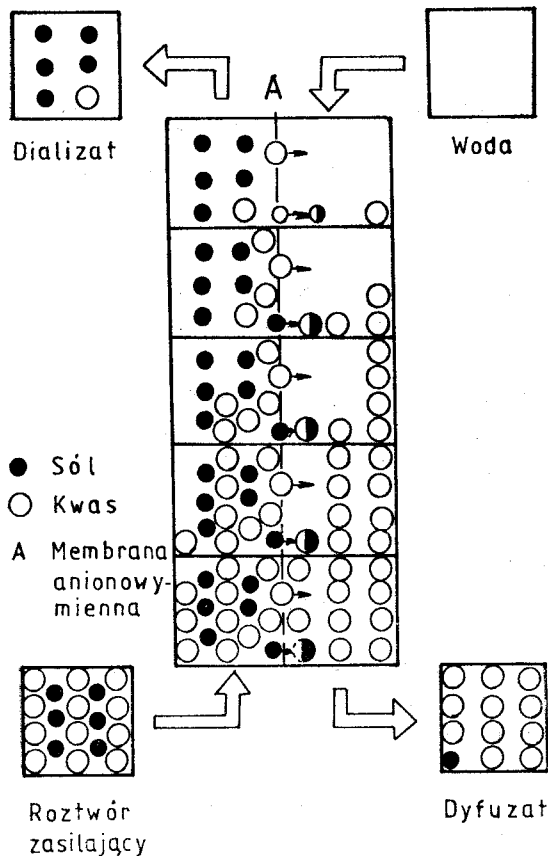
### Charakterystyka wybranych technik membranowych

W ostatnich latach techniki membranowe znajdują coraz szersze zastosowanie do oczyszczania wód i ścieków przemysłowych. Do najprostszych i najtańszych zarazem należy dializa dyfuzyjna. Atrakcyjność tej techniki membranowej polega na wykorzystaniu jedynie różnicy potencjałów chemicznych jako siły napędowej procesu. Wprowadzenie membran jonowymiennych pozwoliło na wykorzystanie dializy do oddzielania kwasów nieorganicznych od soli i metali wchodzących w skład kąpeli trawiących (rys. 1).

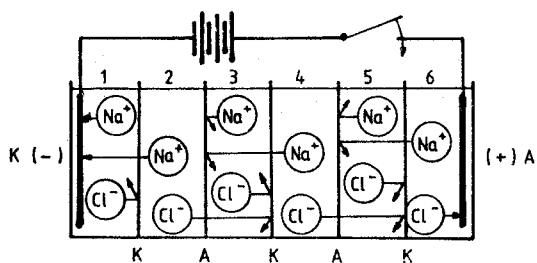
Po jednej stronie membrany anionowymiennej przepływa roztwór zasilający zawierający sól i kwas, a po drugiej stronie — przeciwnieprądowo woda. W wyniku tak prowadzonego procesu powstaje dializat zawierający odkwaszony roztwór soli i dyfuzat zawierający odzyskany kwas z domieszką soli. Istotne jest, iż stężenie odzyskanego kwasu zbliżone jest do stężenia kwasu w roztworze zasilającym.

Do odzysku wody ze ścieków przemysłowych, a także do zateżenia odzyskanego kwasu, preferowana jest technika elektrodializy. W tym przypadku transport jonów odbywa się pod wpływem różnicy potencjałów elektrycznych. Dzięki obecności membran jonowymiennych, ustawionych równolegle względem siebie, a prostopadle do kierunku przepływu prądu, następuje usuwanie jonów z roztworu zasilającego do roztworu zateżonego (rys. 2), tzn. że w komorach 2 i 4 zachodzi ubytek jonów, natomiast w komorach 3 i 5 jony są zateżane. W ten sposób z jednostki odpływają dwa oddzielne strumienie: roztworu zde-

mineralizowanego i roztworu zateżonego. Dodatkowym strumieniem jest strumień elektrodowy, który traktowany jest jako odpad.



Rys. 1. Schemat procesu dializy dyfuzyjnej

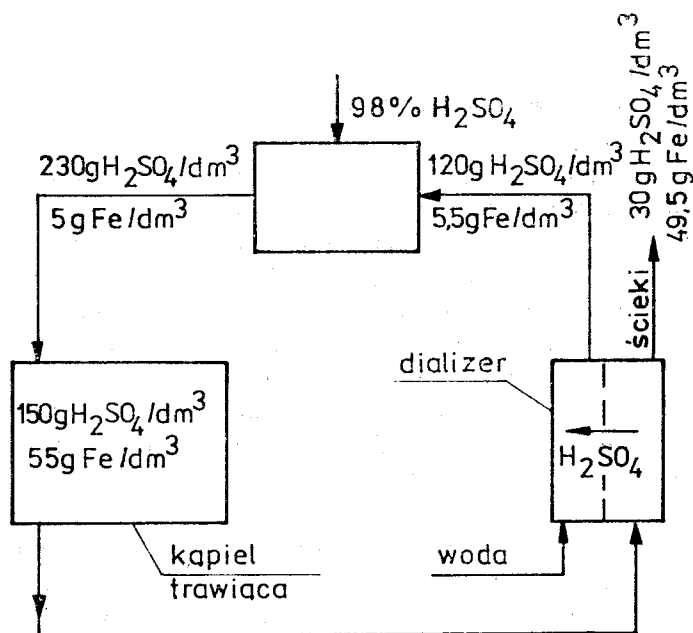


Rys. 2. Schemat procesu elektrodializy

### Przykłady zastosowań technik membranowych do odzysku kwasów ze zużytych kąpieli trawiących

W latach 80. szerokie zastosowanie do odzysku kwasów z kąpieli trawiących znalazły m.in. dializa dyfuzyjna i elektrodializa. Oba procesy zostały rozwinięte i zastosowane w skali przemysłowej przez firmy japońskie: Asahi Glass i Tokuyama Soda. W procesie dializy wykorzystuje się membranę anionowymienną. Firma Asahi podaje liczne przykłady przemysłowego zastosowania dializy do odzysku kwasu ze zużytych

kąpieli [3]. W procesie trawienia elementów stalowych wzrasta stężenie jonów żelaza w kąpiel. Celem dializy jest oddzielenie kwasu od jonów żelaza. Odzysk kwasu w tym procesie wynosi ok. 80%, a stopień zatrzymania jonów żelaza ok. 90%. Po podniesieniu stężenia kwasu do wymaganego w procesie trawienia, kieruje się go ponownie do wanny trawiącej. Przykład bilansu ilości i stężeń roztworów w procesie dializy dla wytrawialni drutu stalowego (2000 t/ mies.) przedstawia rysunek 3.

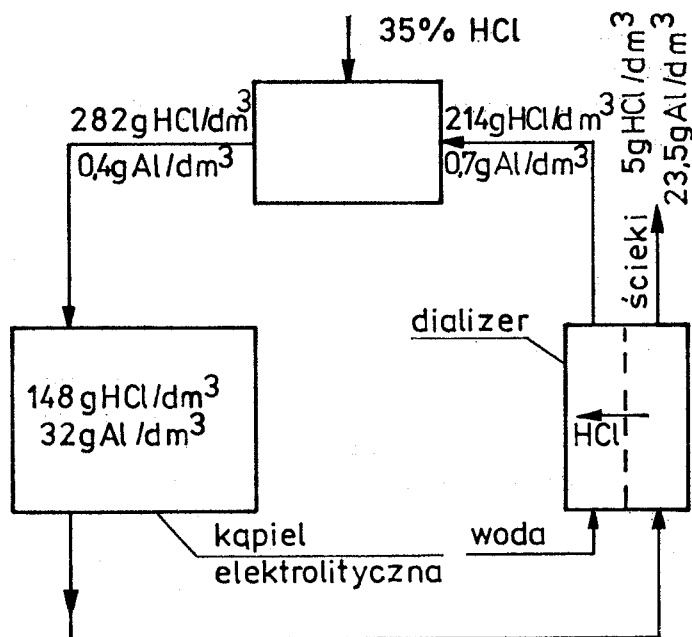


Rys. 3. Bilans stężeń roztworów w procesie dializy (kąpiel po trawieniu drutu stalowego) [3]

W tym przypadku wartość zaoszczędzonych chemikaliów (kwas siarkowy i ług sodowy) wynosi ok. 30 tys. USD/a, zaś koszty eksploatacyjne instalacji dialitycznej wynoszą ok. 4,4 tys. USD/a. Firma Asahi Glass podaje również przykład zastosowania dializy do odzysku kwasu solnego ze zużytej kąpieli do trawienia folii aluminiowej [3]. Bilans ilości i stężeń roztworów w procesie dializy przedstawiono na rysunku 4. Zysk z tytułu zaoszczędzonego kwasu solnego wyniósł ponad 300 tys. USD/a, natomiast koszty eksploatacyjne instalacji określono na 1,8 tys. USD/a.

Warto zwrócić uwagę, że w omawianych przypadkach osiąga się nie tylko korzyści wymierne, np. oszczędność chemikaliów. Ilość soli i osadów powstałych w wyniku neutralizacji ścieków kwaśnych po procesie dializy jest wielokrotnie mniejsza niż w przypadku zużytych kąpieli trawiących, co nie jest bez znaczenia dla środowiska naturalnego.

Dialityczny odzysk kwasu realizowany jest w wielokomorowych dializerach produkcji Asahi Glass. Do przemysłowych zastosowań firma poleca moduł o



Rys. 4. Bilans stężeń roztworów w procesie dializy (kapiel po trawieniu folii aluminiowych) [3]

przepustowości do 1000 dm<sup>3</sup>/h, zawierający 880 membran. W dializerze zainstalowano silnie zasadowe membrany Selemion DMV. Znaczące osiągnięcia w dziedzinie aplikacji technik membranowych do odzysku kwasów ze zużytych roztworów posiada również firma Tokuyama Soda. W 1984 roku wzniesiona została w zakładach Kashima instalacja do odzysku kwasu azotowego i fluorowodorowego ze ścieków potrawiennych [4]. Na rysunku 5 przedstawiono schemat instalacji, a w tabeli 2 — jej dane techniczne.

Tabela 2. Dane techniczne instalacji do odzysku kwasu azotowego i fluorowodorowego

| Element instalacji     | Charakterystyka                                 | Ilość                                                       |
|------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Dializer               | typ TSD-50<br>przepływ ścieków<br>przepływ wody | 1 moduł<br>900 dm <sup>3</sup> /h<br>900 dm <sup>3</sup> /h |
| Membrany jono-wymienne | Neosepta AFN<br>(prod. Tokuyama Soda)           | 1900 arkuszy                                                |
| Chłodnica              | obniżenie temp. ścieków do 40°C                 | 2 jednostki                                                 |
| Wstępna filtracja      | wielowarstwowe złożo z włókien syntetycznych    | 4 jednostki                                                 |
| Wtórna filtracja       | filtry „Cartridge”                              | 4 jednostki                                                 |
| Powierzchnia inst.     | 2,8 m × 9,0 m                                   |                                                             |

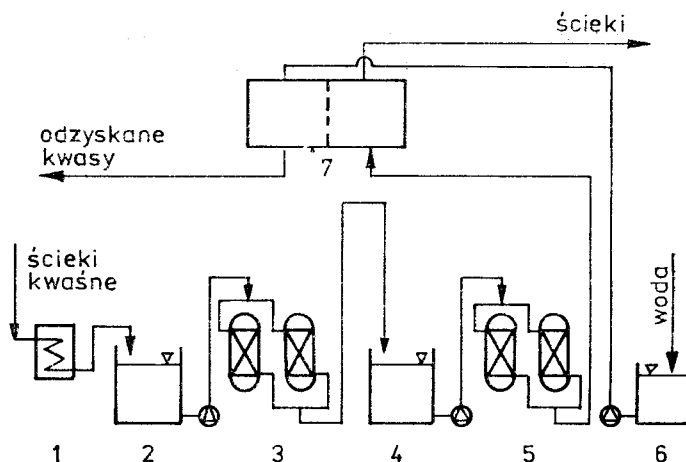
Po dwóch latach pracy instalacji stwierdzono, że średni stopień odzysku kwasu azotowego wynosi 97% (55 g/dm<sup>3</sup> w ściekach kwaśnych, 53 g/dm<sup>3</sup> w roztworze), a kwasu fluorowodorowego — 50% (11 g/dm<sup>3</sup> w ściekach, 6 g/dm<sup>3</sup> w roztworze). Stopień zatrzymania jonów żelaza wyniósł 95% (21 g/dm<sup>3</sup> w ściekach, 1,1 g/dm<sup>3</sup> w roztworze).

Tabela 3. Koszty eksploatacyjne i zyski w procesie dializy roztworów potrawiennych

| Koszty: energia<br>wymiana membran i in.      | Koszt USD/a |
|-----------------------------------------------|-------------|
|                                               | 10.975      |
|                                               | 20.760      |
| Razem: 31.735                                 |             |
| Zyski:                                        |             |
| odzyskany kwas azotowy                        | 118.620     |
| odzyskany kwas fluorowodorowy                 | 56.160      |
| oszczędności środków do neutralizacji ścieków | 22.620      |
| oszczędności w przer. osadów                  | 8.100       |
| Razem: 205.500                                |             |

Warto zwrócić uwagę na zyski osiągane przez zakład z tytułu odzysku kwasów (tab. 3). Z danych wynika, że w skali roku zysk netto wyniósł blisko 174 tys. USD.

Znaczące efekty ekonomiczne zapewnia również instalacja do odzysku kwasu azotowego ze zużytych roztworów po trawieniu wyrobów aluminiowych [4]. W instalacji oczyszcza się 6,8 m<sup>3</sup>/d ścieków o stężeniu 100 g HNO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> i 12,7 g Al<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup>. Stopień odzysku kwasu przekracza 90%, a stopień zatrzymania glinu wynosi ok. 95%. Zysk netto w skali roku określa się na 45 tys. USD. Po procesie dializy, stężenie kwasów w ściekach wynosi kilka (kilkanaście) procent. Firma Tokuyama Soda podjęła próbę elektrodializy zateżnienia odpadowych roztworów kwaśnych do stężenia powyżej 20%. Wstępne badania przeprowadzono w elektrodializerze zawierającym 20 par membran typu Neosepta CM-2/ACM, o powierzchni czynnej 2 dm<sup>2</sup> [4]. Przy gęstości prądowej 500 A/m<sup>2</sup> uzyskano wzrost stężenia kwasu azotowego z 41 do 212 g/dm<sup>3</sup>, natomiast stężenie kwasu fluorowodorowego spadło z 9 do 3,2 g/dm<sup>3</sup>. Stwierdzono również



Rys. 5. Schemat instalacji do odzysku kwasu azotowego i fluorowodorowego (1 — chłodnica, 2 — zbiornik ścieków kwaśnych, 3 — filtry wstępne, 4 — zbiornik ścieków przefiltrowanych, 5 — filtry ceramiczne, 6 — zbiornik wody, 7 — dializer)

spadek stężenia żelaza z 48 do 3,4 g/dm<sup>3</sup>. Wyniki te pomyślnie rokuja przemysłowej aplikacji elektrodializy do zateżania rozcieńczonych ścieków kwaśnych.

Badania nad rozdziałem kwasów i metali ciężkich prowadzone są również przez instytuty naukowe ZSRR, jakkolwiek skala i zakres tych badań są nieporównywalnie mniejsze. Znane są badania nad wykorzystaniem radzieckiej membrany anionowymiennej typu MAP-1 do rozdziału kwasu siarkowego od metali (nikiel, ołów, żelazo, antymon) [5]. W procesie dializy odzyskano 70% kwasu, zaś stopień zatrzymania metali wyniósł 97÷99,7%. Badania przeprowadzone z wykorzystaniem membrany japońskiej Selemion DMV dały zbliżone rezultaty. Z kolei w pracy [6] opisane są badania nad rozdziałem kwasu siarkowego i siarczanu niklu metodą elektrodializy, które prowadzono w dwukomorowym elektrodializerze z membranami anionowymiennymi typu MA-40 i MA-41. W ciągu 5 godzin procesu uzyskano w roztworze anodowym wzrost stężenia kwasu z 5 g/dm<sup>3</sup> do

90 g/dm<sup>3</sup>. W tym czasie stężenie kwasu w roztworze katodowym spadło z 45 g/dm<sup>3</sup> do 10 g/dm<sup>3</sup>. Brak jest danych na temat zawartości jonów niklu w katolicy. Wnioski autorów wskazują, że jego skład jest odpowiedni.

## Podsumowanie

Z przedstawionych danych literaturowych wynika jednoznacznie, że do odzysku kwasów ze zużytych roztworów potrawiennych szczególnie przydatna jest technika dializy przez membranę anionowymienną. Roztwór odzyskanego kwasu, po wzbogaceniu stężonym kwasem, może być ponownie wykorzystany w procesie trawienia metali. Korzyści, jakie się przy tym osiąga są liczne: odzysk wartościowego kwasu, oszczędność znacznych ilości chemikaliów do neutralizacji ścieków kwaśnych oraz oszczędność na przeróbce osadów.

## LITERATURA

1. Dane techniczne z ZUGiL — (Wieluń), 1990.
2. A. MIKA: Odzyskiwanie kwasów mineralnych z roztworów soli metali ciężkich na membranach jednoczynnych. Praca doktorska, Politechnika Wroclawska, Wroclaw 1977.
3. I. NAKAMURA i inni: Use of dialysis technique in metal finishing process. *New Materials, New Processes*, 1983, (2), 166—175.
4. Y. KOBUSHI, Y. MATSUNAGA: Application of ion exchange membranes to the recovery of acids by diffusion dialysis and ED. *Synth. Polym. Memb., Proc. Microsymp. Macromol.*, 29th, 1986, 411—429 (publ. 1987).
5. A. N. KRAVCHENKO i inni: Lowering the acidity of copper production solutions by extraction and dialysis. *Metalurgija*, 1984 (2) 31—34.
6. Z. D. LAVROVA i inni: Separation of sulphuric acid and nickel sulfate contained in a regenerate by ED. *Teorija i prakt. Sorbst. Prots.*, Voronezh, 1982 (15) 81—84.

## APPLICATION OF MEMBRANE TECHNIQUES TO ACID RECOVERY FROM INDUSTRIAL EFFLUENTS

*The composition and volume of metal etching effluents produced by the Polish industry are characterized, and the uti-*

*lity of membrane techniques, when applied to acid recovery from those wastes, is assessed. The authors provide many examples illustrating the application of diffusion dialysis and electrodialysis to the treatment of etching effluents. On the basis of literature data, the economic advantages of acid recovery from industrial effluents are discussed.*