

Grażyna Wiśniewska
Jacek Wiśniewski

Odzysk metali ze ścieków galwanizerskich technikami membranowymi

W procesach galwanicznego nakładania powłok metalicznych powstają dwa rodzaje ścieków: zużyte kąpiele elektrolityczne oraz ścieki z płukania elementów powleczone. Skład i ilość ścieków zależy od rodzaju stosowanego procesu, od systemu pracy zakładu, od ilości wody zużytej do płukania elementów powleczone itp. Stężenie jonów metali w zużytych kąpielach dochodzi do kilkudziesięciu g/dm³, natomiast w wodach po płukaniu — do kilku g/dm³. Przykładowy skład ścieków z różnych galwanizerni przedstawiono w tabeli 1 [1].

Klasyczne metody oczyszczania ścieków galwanizerskich obejmują: utlenianie cyjanków, redukcję chromu i wytrącanie wodorotlenków metali. Powstały

osad jest odwadniany i ewentualnie suszony. W tabeli 2 zebrano niektóre dane dotyczące oczyszczania ścieków galwanizerskich w USA [2]. Analizie poddano 14 zakładów wytwarzających od 4,5 do 972 m³/d ścieków.

Tabela 2. Koszty oczyszczania ścieków i usuwania osadów z różnych galwanizerni [2]

Odpływ ścieków	Ilość osadów	Całkowite koszty inwestycyjne	Koszty eksploatacji (z amortyzacją urządzeń)	
			całkowite	jednostkowe
m ³ /d	m ³ /a	tys. USD	tys. USD/a	USD/m ³
4,5	26	78,0	95,022	84,4
32	13	19,3	44,892	5,5
45	33	100,0	81,644	7,3
61	65	430,0	254,733	16,1
68	52	250,0	132,680	7,6
126	33	200,0	98,083	3,0
158	13	150,0	75,450	1,7
162	572	477,0	158,886	3,2
203	117	200,0	102,761	2,0
225	27	328,1	263,304	4,5
293	65	120,0	156,291	2,1
360	195	550,0	651,820	6,0
384	53	140,0	176,280	1,8
972	468	688,3	430,446	1,8

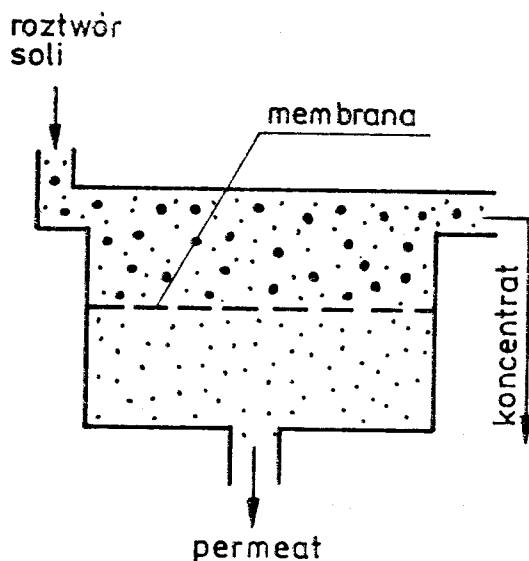
Tabela 1. Skład ścieków z galwanizerni [1]

Rodzaj nakładanej powłoki metalicznej	Skład kąpeli	Stężenie elektrolitu g/dm ³	Stężenie wód płucznych g/m ³
Błyszczące niklowanie	NiSO ₄	260÷280	220,01
	NiCl ₂	30÷60	50,08
	H ₃ BO ₃	30÷40	45,08
Twarde chromowanie	CrO ₃	250	307
	H ₂ SO ₄	2,5	10
Miedziowanie cyjankowe	CuCN	25÷50	40
	NaCN	10÷15	15
	Na ₂ CO ₃	10÷15	15
Miedziowanie kwaśne	CuSO ₄	200÷250	200
	H ₂ SO ₄	50÷70	50
Elektrochemiczne kadmowanie	CdO	35÷45	5
	NaCN	90÷130	13
	NaOH	20÷30	3
	Na ₂ SO ₄	40÷60	2
	NiSO ₄	1÷2	0,5
	Cd(BF ₄) ₂	130÷145	6
	HBF ₄	38÷40	2

Analizując dane zawarte w tej tabeli należy zwrócić uwagę na wysokie koszty eksploatacyjne oczyszczalni; jednostkowy koszt oczyszczania ścieków waha się od 1,7 do 84,4 USD/m³ ścieków, zaś średni koszt określono na 10,4 USD/m³. Istotny udział w kosztach eksploatacyjnych mają koszty robocizny (32,2%), chemikaliów (13,9%) oraz usuwania osadów (20,2%). Ponadto należy zaznaczyć, że technika strąceniowa nie umożliwia odzysku wartościowych składników ze ścieków, np. metali ciężkich. Klasyczne metody oczyszczania tych ścieków dają natomiast znaczne ilości osadów bardzo uciążliwych dla środowiska naturalnego.

Charakterystyka wybranych technik membranowych

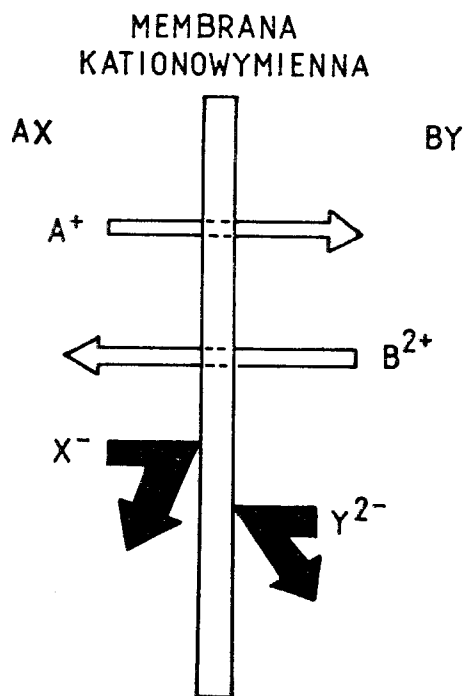
Do odzysku metali ze ścieków galwanizerskich stosuje się najczęściej dializę dyfuzyjną i elektrodializę [3]. Obok nich coraz większego znaczenia nabiera odwrócona osmoza; czynione są również próby zastosowania do tego celu dializy Donnana. Odwrócona osmoza obejmuje proces oddzielania rozpuszczalnika (wody) od substancji rozpuszczonych o stosunkowo niskiej masie cząsteczkowej (np. sole, cukry). Z uwagi na wysokie wartości ciśnienia osmotycznego rozdzielanego roztworu, konieczne jest stosowanie w tym procesie wysokich ciśnień roboczych (od 1 do 10 MPa). Zasadę transportu masy w procesie odwróconej osmozy przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Transport masy w procesie odwróconej osmozy

W procesie odwróconej osmozy powstaje koncentrat soli metali, który można ponownie zawrócić do wanny galwanizerskiej oraz permeat o parametrach wody płuczącej.

Schemat dializy Donnana przedstawiono na rysunku 2. W rozważanym układzie membrana kationowymieniana rozdziela dwa roztwory: koncentrat o wysokim stężeniu jonów jednowartościowych (AX) oraz dializat o niskim stężeniu jonów dwuwartościowych (BY). W układzie tym przez membranę transportowane są tylko kationy A^+ i B^{2+} , natomiast aniony X^- i Y^{2-} są przez membranę zatrzymywane. W wyniku różnicy stężeń jonów A^+ zachodzi ich dyfuzja z roztworu koncentratu do roztworu dializatu wywołując przeciwnie skierowany sprzężony transport jonów B^{2+} . Te ostatnie transportowane są przeciwko ich gradientowi stężeń aż do ustalenia tzw. równowagi Donnana. Wynika stąd możliwość usunięcia z roz-



Rys. 2. Transport masy w procesie dializy Donnana

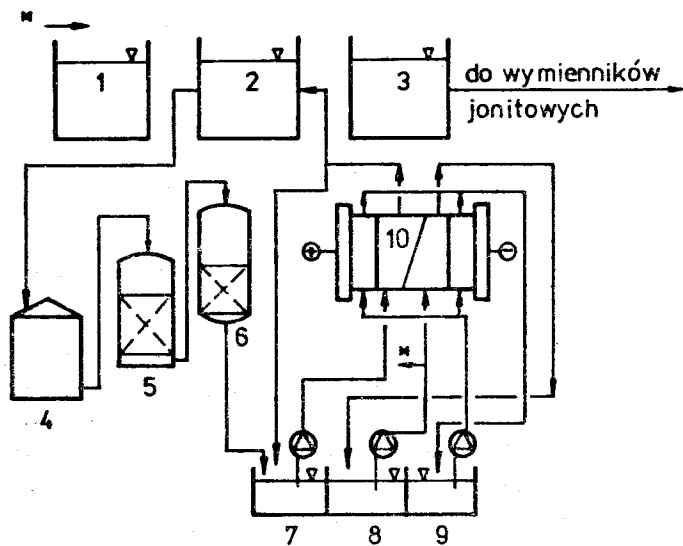
tworu dializatu niepożądanego kationu (w tym przypadku B^{2+}), przy równoczesnym zateżeniu go w roztworze koncentratu.

Przykłady zastosowań technik membranowych

Odzysk niklu

Odzyskowi niklu z wód płuczących poświęconych jest szereg prac [4÷8]. Wynika to z szerokiego zastosowania niklu do sporządzania powłok ochronnych, a także wartości traconego metalu usuwanego wraz ze ściekami. We Francji zużywa się corocznie ok. 3 tys. t niklu do powlekania, zaś traci się bezpowrotnie ok. 150 t [9]. Stąd zainteresowanie odzyskiem niklu wydaje się być zrozumiałe. Badania nad odzyskiem niklu zostały podjęte przez firmę Asahi Glass już ponad 10 lat temu [4, 5]. W prowadzonych pracach wykorzystano technikę elektrodializy do usuwania soli niklu ze ścieków z płukania po procesie galwanicznej obróbki, z jednoczesnym zateżaniem tych soli w roztworze koncentratu. Wody płuczące, po obniżeniu stężenia niklu, mogą być ponownie wykorzystane w procesie płukania, natomiast koncentrat o stężeniu kąpieli galwanizerskiej służy do uzupełniania ubytków w wannie galwanizerskiej. Stwierdzono, że w systemie o działaniu okresowym, przy gęstości prądu 150 A/m^2 , możliwe jest obniżenie stężenia niklu w dializacie z $5,2$ do $0,5 \text{ g/dm}^3$, przy jednoczesnym zateżeniu go w koncentracie do $69,1 \text{ g/dm}^3$ [5]. W 1980 r. firma Asahi Glass wzniosła w jednej z gal-

wanizerni niklowych instalację elektrodialityczną do odzysku niklu z wód płucznych [4]. Schemat instalacji przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Schemat instalacji do odzysku niklu i wody (1 — kąpiel galwanizerska, 2 — płukanie 1°, 3 — płukanie 2°, 4 — zbiornik wody z płukania 1°, 5, 6 filtry, 7 — dializat, 8 — koncentrat, 9 — roztwór elektrodowy, 10 — elektrodializator)

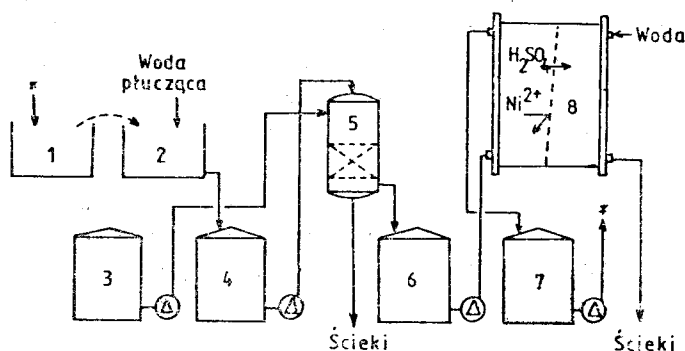
W instalacji zamontowano elektrodializator typu DU-III zawierający 40 par membran Selemion CMV i Selemion AMV, o powierzchni czynnej 0,336 m² każda. Proces prowadzony jest w ten sposób, że woda po płukaniu cyrkuluje pomiędzy zbiornikiem wody płuczającej i elektrodializatorem (3 m³/h), a stężenie niklu utrzymywane jest na poziomie 5 gNi/dm³. Koncentrat o stężeniu niklu 83 g/dm³ służy do uzupełniania ubytków w wannie galwanizerskiej (13 dm³/h). Proces prowadzony jest przy gęstości prądowej 100 A/m². Obliczono, że całkowite koszty eksploatacyjne instalacji wynoszą 1760 USD/mies., natomiast wartość odzyskanych soli niklu wynosi 6230 USD/mies. Stąd zysk netto wynosi 4470 USD/mies.

Firma Asahi proponuje również system odzysku niklu z wód płuczających po galwanizacji dla bardzo niskich stężeń soli niklowych (np. dla wód z płukania 2°). W systemie tym wykorzystane są dwie techniki: wymiany jonowej w złożu kationitu i dializy dyfuzyjnej przez membranę anionowymienną [4]. Schemat instalacji przedstawia rysunek 4.

W instalacji znajdują się dwie kolumny jonowymienne zawierające po 300 dm³ kationitu Dayaion PK 216 oraz dwa dializery typu T-III, w których zamontowano po 100 membran Selemion DMV, o powierzchni czynnej 0,263 m² każda. Istota procesu polega na zgromadzeniu części kwasu po regeneracji kationitu o wysokim stężeniu niklu, a następnie poddaniu tego roztworu procesowi dializy przez membranę aniono-

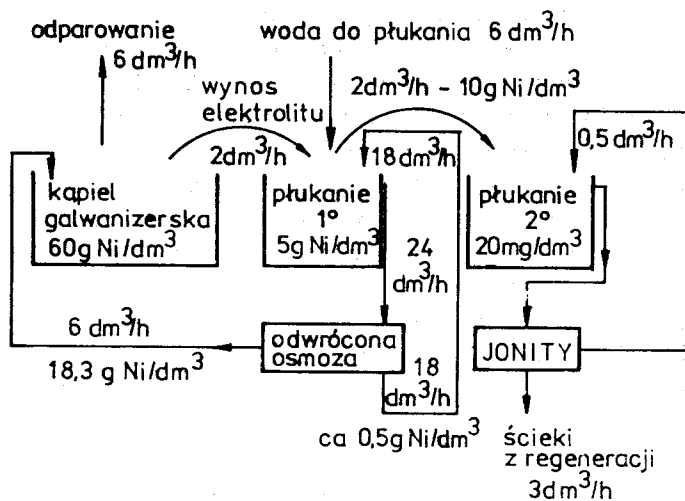
wymienną. Przy znacznym nadmiarze wody, z roztworu soli niklowych usuwa się ponad 99% kwasu. Odkwaszony roztwór o stężeniu niklu 20÷30 gNi/dm³ może być skierowany do wanny galwanizerskiej, po uprzedniej korekcie stężenia. Zdejonizowana woda, otrzymana z wody płuczającej po jej przepływie przez złożo kationitu, może być ponownie wykorzystana do płukania. Obliczono, że wartość odzyskanej soli niklowej (7 kg NiSO₄·6H₂O/d) wynosi 1430 USD/mies., przy kosztach eksploatacyjnych instalacji równych 340 USD/mies. Daje to zysk netto równy 1090 USD/mies. Interesujące wyniki badań nad elektrodialitycznym odzyskiem niklu (z wykorzystaniem membran firmy Ionics) uzyskano również w CSRF [8]. Elektrodializa umożliwia odzysk niklu z wód płuczających 1° i 2°, a zarazem utrzymuje stężenie niklu w wodzie płuczającej na wymaganym poziomie. Stężenie niklu w wodzie płuczającej 1° wynosi (w zależności od gęstości prądowej) 3,2÷4,4 gNi/dm³, zaś stężenie otrzymanego koncentratu osiąga 44÷66 gNi/dm³. Stężenie niklu w wodzie płuczającej 2° utrzymywane jest na poziomie 0,24÷0,48 gNi/dm³, a stężenie koncentratu wynosi 35÷50 gNi/dm³. Koncentraty te można ponownie wykorzystać w procesie galwanizacji.

Obok badań elektrodializy prowadzone są również prace nad zastosowaniem odwróconej osmozy do odzysku niklu z wód płuczających po galwanizacji [8]. Do tego celu stosuje się zwykle membrany kapilarne na bazie octanu celulozy (stabilne przy pH = 2,5÷7) lub z poliamidu (stabilne przy pH = 4÷11). Stopień zatrzymania niklu przez membrany wynosi 90÷95%.



Rys. 4. Schemat instalacji do odzysku niklu ze ścieków z płukania 2° po procesie galwanizacji (1 — kąpiel galwanizerska, 2 — płukanie, 3 — zbiornik kwasu do regeneracji, 4 — zbiornik wody z płukania, 5 — kationit, 6 — zbiornik kwasu po regeneracji, 7 — odkwaszony roztwór 8 — dializator)

Przykładowy bilans strumieni w procesie galwanizacji niklowej, z wykorzystaniem technik odwróconej osmozy i wymiany jonowej, przedstawiono na rysunku 5, z którego wynika, że odwrócona osmoza stosowana jest do odzysku niklu z wód po płukaniu 1°, zaś wody z płukania 2° poddawane są dejonizacji na jonitach. Odzysk wody w procesie odwróconej os-

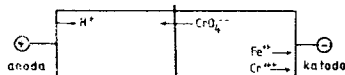


Rys. 5. Bilans strumieni w procesie galwanizacji niklowej

moży wynosi 75%, a odzyskana woda zawracana jest do wanny galwanizerskiej. Odzyskany ładunek niklu (110 gNi/h) stanowi 91% ładunku wynoszonego z wanny. Jedynym odpadem w całym procesie jest roztwór po regeneracji jonitów, który stanowi zaledwie 0,6% wód wykorzystanych do płukania 2° [8].

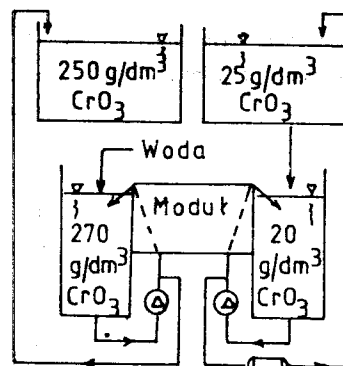
Odzysk kwasu chromowego

W literaturze światowej wiele uwagi poświęca się odzyskowi kwasu chromowego ze ścieków galwanizerskich [9÷13]. Wynika to nie tylko z wartości odzyskiwanego surowca, lecz przede wszystkim z niedostatków klasycznych metod oczyszczania ścieków chromowych. Metody te dają bowiem znaczące ilości uciążliwych dla środowiska osadów. Spośród opisanych w literaturze metod odzysku kwasu chromowego, najwyżej należy ocenić metodę elektro-elektrodializy [9, 10]. Umożliwia ona odzysk ponad 90% kwasu chromowego z wód płuczających, eliminując jednocześnie występujące tam zanieczyszczenia (metale ciężkie). Istotę procesu wyjaśnia rysunek 6.



Rys. 6. Zasada procesu elektro-elektrodializy

Komorę katodową i anodową rozdziela membrana anionowymienna. Kationy metali znajdujące się w wodzie płuczającej (Fe^{3+} , Cr^{3+}) migrują ku katodzie, gdzie wytrącają się w postaci osadu, natomiast aniony kwasu chromowego (CrO_4^{2-}) transportowane są przez membranę anionowymienną do komory anodowej wypełnionej wodą. Tutaj łączą się z kationami wodorowymi powstałymi w wyniku elektrolizy wody.



Rys. 7. Schemat technologiczny układu do odzysku kwasu chromowego z wód płuczających po chromowaniu

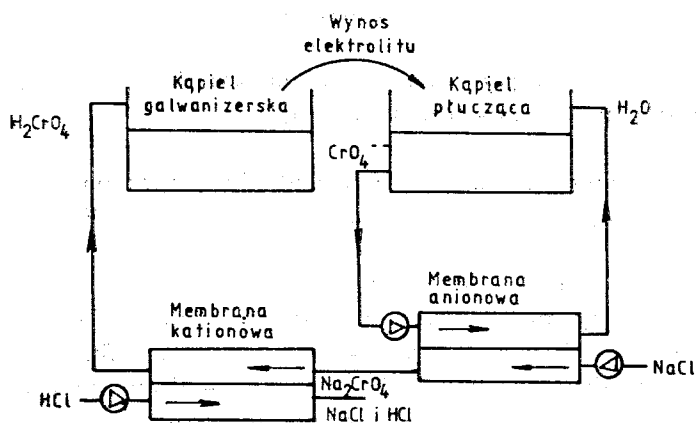
Na rysunku 7 przedstawiono schemat technologiczny układu do odzysku kwasu chromowego z wód płuczających po chromowaniu [10]. Stężenie kwasu chromowego w katodzie wynosi ok. 20 g CrO_3 /dm³. Roztwór ten, po filtracji, kierowany jest do kąpieli płuczającej, natomiast anolit o stężeniu 270 g CrO_3 /dm³ zawracany jest do kąpieli galwanizerskiej. W tabeli 3 zestawiono wybrane parametry kąpieli galwanizerskiej przed i po procesie elektro-elektrodializy (E-ED).

Tabela 3. Wybrane parametry kąpieli chromowej

Parametr	Skład kąpieli	
	przed E-ED	po E-ED
CrO_3 , g/dm ³	250	270
Cr^{3+} , g/m ³	1075	130
Fe^{3+} , g/m ³	250	100
Cu^{2+} , g/m ³	850	210
Ni^{2+} , g/m ³	2500	875

Z danych zawartych w tej tabeli wynika, że w procesie elektro-elektrodializy następuje nie tylko odzysk kwasu chromowego, lecz również oczyszczanie kąpieli galwanizerskiej z jonów metali ciężkich. Stopień zatrzymania jonów wynosi od 60% (Fe^{3+}) do ok. 90% (Cr^{3+}). Zużycie energii w procesie wynosi 12÷15 kWh/kg CrO_3 [9, 10].

Do odzysku kwasu chromowego z wód płuczających po galwanizacji chromowej może być także wykorzystana technika dializy Donnana [11]. Proces prowadzony jest dwustopniowo, a jego schemat technologiczny przedstawia rysunek 8. Woda płuczająca z kwasem chromowym dopływa do dializera 1° z membraną anionowymienną, do którego w przeciwnym kierunku dopływa stężony roztwór chlorku sodowego. W wyniku różnicy potencjałów chemicznych następuje transport anionów chlorkowych do wody płuczającej, a ten wywołuje równoważny transport anionów chromowych (CrO_4^{2-}) do koncentratu soli. Woda płuczająca pozbawiona ponad 99% anionów CrO_4^{2-} zawracana jest do płukania, natomiast roztwór chromianu sodowego (Na_2CrO_4) kierowany jest do dializera 2° z membraną kationowymienną.



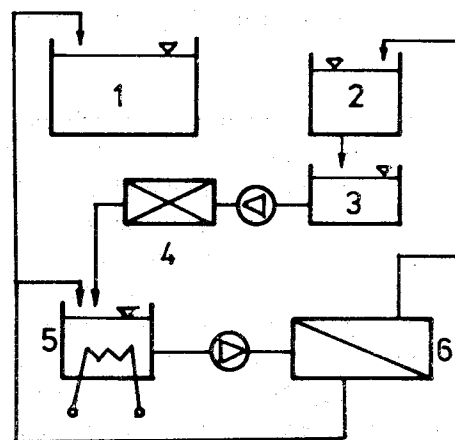
Rys. 8. Schemat technologiczny odzysku kwasu chromowego metodą dializy Donnana

ną. Z płynącego po drugiej stronie membrany roztworu kwasu solnego przenoszone są do roztworu Na_2CrO_4 kationy wodorowe, wywołując równoważny transport sodu. W ten sposób oczyszczony i zateżony kwas chromowy może być skierowany do kąpeli galwanizerskiej. Pewnym mankamentem tej metody jest wtórne zanieczyszczenie wody płuczającej jonami chlorkowymi. Omówiony proces jest bardzo energooszczędny, brak jest jednak w literaturze szczegółowych danych na temat jego ekonomiki i szerszej informacji o zastosowaniu w przemyśle.

Galwanizerskie kąpiele chromowe mogą być oczyszczane z jonów metali ciężkich metodą elektrodializy. Proces może być realizowany w wariantcie dwukomorowego elektrodializera z membraną kationowymienną [12] lub anionowymienną [14]. W pierwszym przypadku roztwór anolitu stanowi zużyta kąpiel chromowa, natomiast katolitem jest roztwór dowolnego węglanu, wodorowęglanu lub wodorotlenku. W trakcie procesu kationy metali są usuwane z anolitu i osiadają na katodzie, zaś z katolitu ku anodzie migrują jony węglanowe (wodorowęglanowe lub wodorotlenkowe). Na anodzie ulegają one konwersji do dwutlenku węgla, co powoduje, że roztwór kwasu chromowego nie jest zanieczyszczony dodatkowymi solami. Oczyszczona z metali ciężkich kąpiel chromowa może być ponownie wykorzystana [12]. W przypadku prowadzenia procesu w elektrodializerze z membraną anionowymienną — kąpiel chromowa przepływa przez komorę katodową, a przez anodową — roztwór kwasu siarkowego. W trakcie procesu jony chromianowe usuwane są z katolitu do anolitu (stopień usunięcia jonów wynosi 95÷97%), gdzie łączą się z kationami wodorowymi dając kwas chromowy. Roztwór tego kwasu może być zawrócony do ponownego wykorzystania [14].

W literaturze znaleźć można informacje na temat wykorzystania odwróconej osmozy w technologii oczyszczania ścieków chromowych [13, 15]. Ze wzglę-

du na swój charakter proces ten stosowany jest głównie do uzyskania wody o wysokim stopniu czystości (koncentrat zawiera bowiem wszystkie składniki ścieków surowych). Tym niemniej znany jest przypadek zastosowania odwróconej osmozy do odzysku wody i chromu ze ścieków galwanizerskich. W 1979 r. w zakładach części radiowych w Pekinie wzniesiono instalację do oczyszczania ścieków chromowych [13]. Instalacja pracuje przy ciśnieniu 4 MPa zateżając wody po płukaniu 1° o początkowym stężeniu kwasu chromowego 2 g/dm³. W wyniku procesu otrzymuje się koncentrat o stężeniu kwasu chromowego 10 g/dm³, który kieruje się do kąpeli galwanizerskiej. Natomiast permeat pozbawiony jest 95% chromu i wykorzystany jest do płukania 1°. Podczas trwających 1000 godzin badań stwierdzono nieznaczny spadek stopnia zatrzymania chromu (z 97 do 92%) i strumienia permeatu (z 0,15 do 0,12 m³/m²d). Płukanie membran roztworem węglanu sodowego przywróciło im pierwotne właściwości. Na rysunku 9 przedstawiono schemat technologiczny tej instalacji.



Rys. 9. Schemat instalacji do odzysku wody i kwasu chromowego metodą odwróconej osmozy (1 — kąpiel galwanizerska, 2 — płukanie 1°, 3 — zbiornik wody po płukaniu, 4 — filtr, 5 — zbiornik grzewczy, 6 — moduł RO)

Z przedstawionych danych wynika, że praktyczne zastosowanie w technologii ścieków chromowych mają procesy elektro-elektrodializy i odwróconej osmozy. Pierwszy z nich można zalecić wówczas, gdy wysokie wymagania są stawiane kąpeli galwanizerskiej (odzyskany kwas chromowy pozbawiony jest metali ciężkich). Drugi zaś wówczas, gdy wymagana jest woda płuczająca o wysokiej czystości.

Odzysk miedzi

Zużycie miedzi w procesie galwanizacji stawia ją na czwartym miejscu w grupie metali stosowanych do powlekania (po cynie, niklu i cynku). We Francji corocznie zużywa się 2000 t miedzi, z czego bezpowrotnie traci się 140 t (w wyniku odprowadzania z wo-

dami po płukaniu) [9]. Z danych literaturowych wynika, że do odzysku miedzi z wód płuczających po galwanizacji stosowana jest tylko jedna technika membranowa — elektrodializa [5, 9]. Wprowadzenie tego procesu do obiegu wody płuczającej 1° umożliwia utrzymanie stężenia miedzi w kąpeli płuczającej poniżej 1 gCu/dm³. Otrzymany koncentrat (o stężeniu 65 gCu/dm³) kierowany jest do wanny galwanizatorskiej i uzupełnia straty elektrolitu spowodowane wynoszeniem go przez elementy powlekane. Badania wykazały możliwość odzysku 94% cyjanku miedzi z wody płuczającej przy użyciu energii ok. 1÷2 kWh/kg miedzi. Roczny zysk netto galwanizerni, w której odzyskuje się 292 kg miedzi miesięcznie, wynosi 10 tys. franków francuskich [5].

Podsumowanie

Wody z płukania elementów po galwanizacji zawierają znaczny ładunek wartościowych metali, m.in. niklu, chromu i miedzi. Odzysk tych metali możliwy jest za pomocą wybranych procesów membranowych.

Skuteczną regenerację wód płuczających po galwanizacji niklowej zapewnia technika elektrodializy, która umożliwia utrzymanie odpowiednio niskiego stężenia niklu w wodzie płuczającej, przy jednoczesnym zateżeniu tego metalu w roztworze koncentratu. Otrzymany koncentrat może służyć do uzupełniania zawartości wanny galwanizatorskiej. Stopień odzysku niklu tą metodą przekracza 90%, a zużycie energii wynosi 3,1 kWh/kg Ni. Elektrodialityczny odzysk niklu prowadzony jest na skalę przemysłową w instalacjach firmy Asahi Glass (Japonia).

Do odzysku kwasu chromowego z wód płuczających po galwanizacji zalecana jest jedna z dwu metod: elektro-elektrodializy i odwróconej osmozy. Pierwszy z tych procesów umożliwia odzysk wody o jakości odpowiedniej do płukania 1° oraz odzysk kwasu chromowego pozbawionego w 60÷90% metali ciężkich. Zużycie energii w tym procesie wynosi 12÷15 kWh/kgCrO₃. W wyniku odwróconej osmozy otrzymuje się wodę o wysokim stopniu czystości (95% zatrzymania chromu) oraz koncentrat zawierający wszyst-

kie składniki ścieków chromowych. W oparciu o powyższe techniki pracują instalacje w skali ułamkowo-technicznej w Niemczech (elektro-elektrodializa) i w Chinach (odwrócona osmoza).

Skuteczny odzysk miedzi z wód płuczających po galwanizacji umożliwia technika elektrodializy. W wyniku tego procesu powstaje odsolona woda (którą można ponownie wykorzystać do płukania) oraz koncentrat cyjanku miedzi kierowany do wanny galwanizatorskiej. Zużycie energii wynosi 1÷2 kWh/kg Cu. Elektrodialityczny odzysk miedzi prowadzony jest w instalacji ułamkowo-technicznej we Francji.

LITERATURA

1. Dane z Zakładów ZUGIL w Wieluniu, 1990.
2. D. P. DUFFY, G. E. NORGAARD, J. M. SANDBERG: A survey of metal finishing waste water treatment costs. *Plating and Surface Finishing*, 74 (4), 1987, 30—34.
3. G. WIŚNIEWSKA, J. WIŚNIEWSKI: Zastosowanie technik membranowych do odzysku kwasów ze ścieków. *Ochrona Środowiska*, nr 3(44), 1991.
4. S. ITOI: Electrodialysis of effluents from treatment of metallic surfaces. *Desalination*, 28(3), 1979, 193—205.
5. H. STRATHMANN: Recovery of waste water components using membrane processes. *Chem. Prod.*, 8(3), 1979, 16—21.
6. J. L. EISENMANN: Membrane processes for metal recovery from electroplating rinse water. EPA/600/8—79/014, 1979.
7. R. P. TISON, J. M. MIKHAIL: Electrodialysis performance when recycling dilute nickel solutions directly into a plating bath. *J. Membr. Sci.*, 11, 1982, 147—156.
8. Z. TUNA: ED and its application in electroplating. *Povrchove upravy*, (1—2), 1987, 43—48.
8. R. AUDINOS: Improvement of metal recovery by electrodialysis. *J. Membr. Sci.*, 27(2), 1986, 143—154.
10. F. LINNHOFF: Application of ED to the recovery of electroplating electrolytes. *Metalloberfläche*, 36(6), 1982, 284—286.
11. B. M. KIM: Patent USA 4306946, 1981.
12. D. J. VAUGHAN: Patent USA 4439293, 1984.
13. G. X. LIU, J. J. WU: The development of polysulfonamide and its application in treating chromium plating waste water. *Desalination*, 62, 1987, 239—249.
14. N. F. KIZIM, A. P. LARKOV, E. Y. SHAROVA: Electrodialysis regeneration of chromium containing solutions. *J. Appl. Chem. of the USSR*, 6(4), 1987, 902—904.
15. P. D. SINSIGALLI, J. L. MCNUTT: Industrial use of reverse-osmosis. *J. Am. Wat. Woks Ass.* 78(5), 1986, 47—51.

METAL RECOVERY FROM ELECTROPLATING EFFLUENTS BY MEMBRANE TECHNIQUES

The composition of the electroplating effluent and the overall cost of conventional treatment were analyzed. Some of the membrane techniques were described in detail, and

their utility in recovering water and valuable metals from electroplating effluents was pointed out. Of the available membrane techniques, particularly recommendable are the following two: electrodialysis (with recovery of nickel, chromium acid and copper) and reverse osmosis (with recovery of nickel and chromium acid).