

Anna Jóźwiak, Zbigniew Gorzka

Regeneracja kąpieli odmiedziowujących metodą wymiany jonowej

Docenienie wagi zagadnień związanych z racjonalną gospodarką surowcami oraz ochroną środowiska wpłynęło także na zasadniczą zmianę poglądów związanych z oczyszczaniem i regeneracją kąpieli galwanizerskich. Poszukiwane są nowe metody i technologie oczyszczania, przy czym największe zastosowanie będą miały te z nich, które pozwolą na wielokrotne wykorzystanie zużytych kąpieli. Do tych metod należy niewątpliwie wymiana jonowa, umożliwiająca odzysk cennych surowców, tj. metali i wody, a także pozwalająca na zawracanie kąpieli galwanizerskich do ponownego użycia.

Celem badań przedstawionych w niniejszym artykule było opracowanie sposobu regeneracji kąpieli służącej do odmiedziowania m.in. wadliwych powłok miedzianych i powłok miedzianych po procesie azotowania. W badaniach zastosowano dwa jonity, tj. żelowy Wofatit KPS i makroporowaty Wofatit KS-10 (tab.1) [1].

Tabela 1. Właściwości badanych jonitów [1]

Parametr	Wofatit KPS	Wofatit KS-10
Struktura, –	żelowa	makroporowata
Barwa, –	brązowa	szara
Wielkość ziaren, mm	0,3+1,2	0,3+1,2
Zawartość wilgoci, %	48-58	45-53
Zdolność wymienna, val/dm ³	1,8	1,5
Zdolność wymienna, mval/g	5,45	4,92

Badania równowagowe

Przed przystąpieniem do badań związanych z opracowaniem sposobu regeneracji kąpieli odmiedziowujących wykonano badania równowagowe reakcji wymiany H^+/Cu^{2+} . Wykonane wcześniej doświadczenia pozwoliły na stwierdzenie, że w wypadku makroporowatego Wofatitu KS-10 występuje proces wymiany jonowej kontrolowany przez dyfuzję wewnętrzną [2], natomiast o jakości procesu wymiany jonowej na Wofatycie KPS, który jako jonit żelowy ma większe zmiany objętości przy zmianie formy jonowej, decydować może w różnym stopniu zarówno dyfuzja w błonie jak i dyfuzja wewnętrzna.

Wykonane badania równowagowe (tab.2 i 3) pokazują, że reakcja wymiany jonowej H^+/Cu^{2+} przebiega w sposób niestechiometryczny. W stanie równowagi występuje znaczna różnica pomiędzy ilością jonów wodorowych wypartych z jonitu (H^+). W związku z tym współczynniki stechiometrii obliczone ze wzoru:

$$K_H^{Cu} = x^j(1 - x^r)/x^r(1 - x^j) \quad (1)$$

gdzie:

K_H^{Cu} – racjonalny współczynnik stechiometrii

x^j – ułamek równoważnikowy jonów $Cu(II)$ w fazie jonitu w stanie równowagi

x^r – ułamek równoważnikowy jonów $Cu(II)$ w roztworze nie odzwierciedlają rzeczywistej stechiometrii procesu, a jedynie tzw. pozorną stechiometrię równowagi procesu w warunkach badań [3–5].

W wypadku stechiometrii wymiany jonowej H^+/Cu^{2+} w stanie równowagi ilość jonów wodorowych wypartych z jonitu (H^+) powinna być równa ilości jonów $Cu(II)$ będących w fazie jonitu (Cu_e^j). Zatem różnica pomiędzy ilością jonów $Cu(II)$ znajdujących się w fazie jonitu w stanie równowagi a ilością jonów wodorowych, które zostały wyparte z jonitu (Δ) oraz współczynnik N , określający stosunek różnicy do ilości jonów $Cu(II)$ znajdujących się w kontakcie w stanie równowagi, powinny być równe zero. Systematyczne odchylenia N od zera świadczą natomiast o tym, że wymiana jonowa przebiega w sposób niestechiometryczny. Fakt ten można tłumaczyć powstawaniem związków kompleksowych miedzi z wodą, jak również osadów soli zasadowej $(CuOH)_2SO_4$, które utrudniają dostęp jonom $Cu(II)$ do wnętrza jonitu. Na podstawie wyników badań (tab. 4 i 5) obliczono współczynniki podziału na podstawie następujących zależności:

$$\lambda = x_{Cu}^j/x_{Cu}^r \quad (2)$$

$$x_{Cu}^j = Cu_e^j/w_j \quad (3)$$

$$x_{Cu}^r = Cu_e^r/V_r \quad (4)$$

gdzie:

x_{Cu}^j – stężenie $Cu(II)$ w roztworze wewnętrznym w stanie równowagi, mval/dm³

x_{Cu}^r – stężenie $Cu(II)$ w roztworze zewnętrznym w stanie równowagi, mval/dm³

w_j – średnia zawartość wody w jonicie w stanie równowagi, %

V_r – objętość roztworu, cm³

Otrzymane współczynniki podziału zawierają się w granicach od kilku do około tysiąca, przy czym ich wielkości są zależne od warunków procesu wymiany jonowej. Najniższe współczynniki podziału miedzi dla obu jonitów uzyskano dla stężenia kwasu siarkowego wynoszącego 1,0 val/dm³. Było to więc najbardziej efektywne stężenie kwasu używanego do regeneracji Wofatitów KPS i KS-10. Wzrost stężenia jonów H^+ w roztworze zewnętrznym poddawany wymianie jonowej H^+/Cu^{2+} powodował skrócenie czasu osiągnięcia stanu równowagi tej reakcji dla obu badanych jonitów. Wzrost stężeń jonów H^+ miał jednak zasadniczy wpływ na obniżenie ilości wymienianych jonów $Cu(II)$.

Tabela 2. Badania stechiometryczności wymiany H^+/Cu^{2+} dla Wofatitu KS-10 ($m_1=2,1578$ g, $t=25$ °C)

Stan początkowy		Stan równowagi								
Cu _o ^r	H _o ^r	Cu _e ^r	H _e ^r	Cu _e ^j	H ^r ↓	Δ	N	x ^r	x ^j	K _H ^{Cu}
mval										
9,98	0,00	6,20	3,52	3,78	3,52	0,26	0,07	0,638	0,293	0,118
7,31	2,31	4,21	9,02	3,10	6,71	-3,61	-1,16	0,318	0,241	0,392
4,79	5,06	1,87	11,22	2,92	6,16	-3,24	-1,11	0,143	0,227	1,052
3,57	6,05	1,08	11,00	2,49	4,95	-2,46	-0,99	0,089	0,193	1,588
2,10	7,70	0,10	11,66	2,00	3,96	-1,96	-0,98	0,009	0,155	15,294
1,02	8,47	0,02	9,90	1,00	1,43	-0,43	-0,43	0,002	0,078	35,448

Tabela 3. Badania stechiometryczności wymiany H^+/Cu^{2+} dla Wofatitu KPS ($m_1=2,4207$ g, $t=25$ °C)

Stan początkowy		Stan równowagi								
Cu _o ^r	H _o ^r	Cu _e ^r	H _e ^r	Cu _e ^j	H ^j ↓	Δ	N	x ^r	x ^j	K _H ^{Cu}
mval										
9,98	0,00	5,04	0,30	4,34	0,30	4,04	0,80	0,85	0,37	0,10
7,31	2,31	2,36	3,40	4,95	1,09	3,86	1,64	0,41	0,37	0,85
4,79	5,06	1,58	5,80	3,21	0,74	2,47	1,56	0,21	0,24	1,19
3,57	6,05	1,26	6,40	2,31	0,35	1,96	1,56	0,15	0,17	1,16
2,10	7,70	1,05	7,50	1,05	−0,20	1,25	1,19	0,12	0,08	0,64
1,02	8,47	0,50	10,10	0,52	1,63	−1,11	−0,68	0,05	0,04	0,79

Podsumowując tą część badań można stwierdzić, że do usuwania jonów $Cu(II)$ z roztworów nadają się obydwa badane jonity. W roztworach o wyższych stężeniach jonów H^+ Wofatit KS-10 miał korzystniejsze właściwości ustalania się stanu równowagi, zaś w roztworach o mniejszym stężeniu jonów H^+ ($<0,25$ mol/dm³) lepszy był Wofatit KPS. Uzyskane w tej części badań wyniki wykorzystano do regeneracji kapieli pochodzącej z procesu odmiedziowywania.

Regeneracja kapieli odmiedziowujących

Do usuwania powłok miedziowych z wyrobów metalowych po procesie azotowania stosuje się kapieli chromowe bądź zużyte kapieli pochodzące z procesu chromowania. W badaniach wykorzystano zużyte kapieli chromowe po procesie odmiedziowywania, pochodzące z jednego z zakładów

metalurgicznych. Skład kapieli po procesie odmiedziowywania był następujący: 122 gCr⁶⁺/dm³, 40 gCr³⁺/dm³, 68 gCu²⁺/dm³ i 1,5 gH₂SO₄/dm³.

Badania wykonano w skali laboratoryjnej w kolumnie o średnicy 40 mm i wysokości 1100 mm, wg schematu pozwalającego przenieść uzyskane wyniki na skalę powiększoną (rys.1). Objętość jonitu stosowanego w badaniach wynosiła 0,5 dm³.

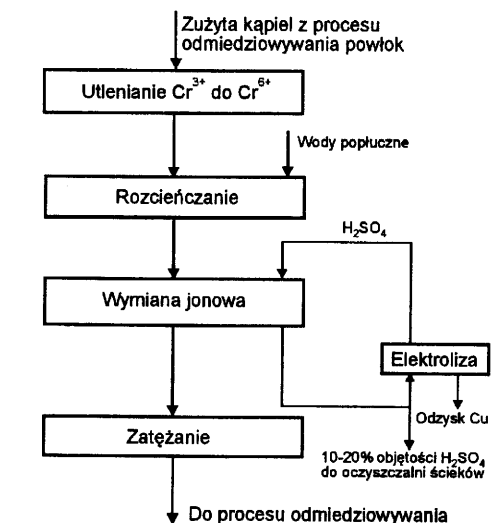
Przed wprowadzeniem zużytej kapieli na kolumnę jonitową utleniono Cr(III) do Cr(VI) elektrochemicznie, zgodnie z wcześniej opracowaną metodyką [6]. Dzięki temu wydłużony został znacznie cykl pracy kolumny. Badania odporności jonitów na oddziaływanie stężonych kapieli chromowych wykazały, że należy je rozcieńczyć przed wprowadzeniem na jonity, gdyż przeciążenie jonitów zbyt stężonymi kapielami powoduje gwałtowne skrócenie cyklu sorpcji i zwiększenie częstości ich regeneracji, a w związku z tym zmniejszenie wydajności i skuteczności procesu. Stężeniem Cr(VI), powyżej którego należało kapieli rozcieńczyć, było 70 gCr⁶⁺/dm³ dla Wofatitu KPS i 80 gCr⁶⁺/dm³ dla Wofatitu KS-10. Poniżej tych stężeń 5-dobowy kontakt z kapielą nie powodował obniżenia zdolności wymiennej jonitów. W wypadku kapieli stężonej obserwowano około 20% obniżenie zdolności wymiennej dla Wofatitu KPS i 3% dla Wofatitu KS-10. Również analiza mikroskopowa wykazała, że w tych warunkach współczynnik odporności jonitów (η , %), określony jako:

$$\eta = n_c / (n_c + n_u) \quad (5)$$

gdzie:

n_c – liczba całych ziaren w 1 g jonitu powietrznie suchego
 n_u – liczba uszkodzonych ziaren w 1 g jonitu powietrznie suchego
 wyniosł 71,5% dla Wofatitu KPS oraz 89,5% dla Wofatitu KS-10.

Zbadano przebieg wymiany jonowej H^+/Cu^{2+} w czasie 20 cykli wymiany dla obciążenia kolumny jonitowej w zakresie 10+40 m³/m³h. W przebadanym zakresie nie zaobserwowano wpływu obciążenia kolumny jonitowej na dynamikę



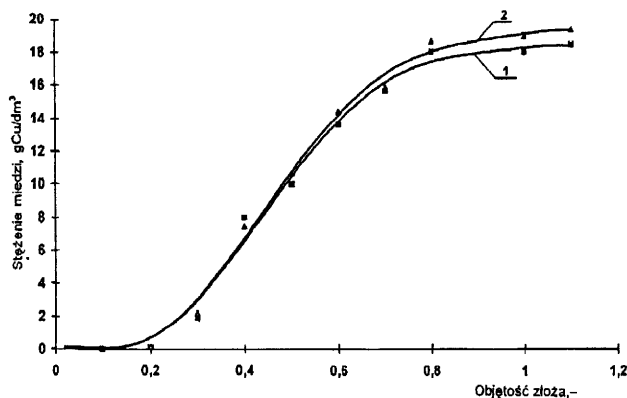
Rys. 1. Schemat procesu regeneracji kapieli z odmiedziowywania wyrobów metalowych

Tabela 4. Wyznaczenie współczynnika podziału Cu(II) pomiędzy fazę jonitu Wofatit KPS a fazę roztworu ($m(p-s)=0,100$ g, $w_1=0,094$ g, $t=25$ °C)

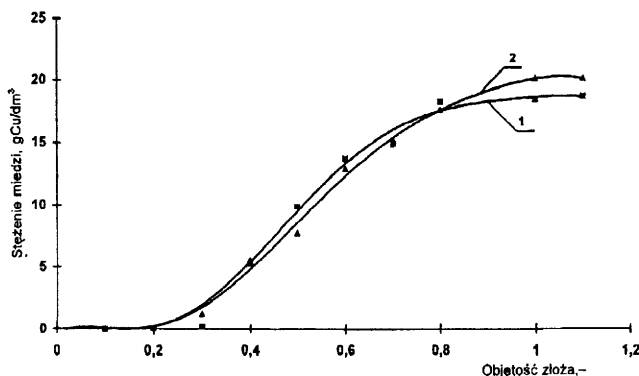
CH_2SO_4	Cu_0^r	Cu_s^r	Cu_s^j	x_{Cu}^j	$x_{\text{Cu}}^r \cdot 10^3$	λ
val/dm ³	mval	mval	mval	val/dm ³	val/dm ³	
0	0,10	0,086	0,014	0,149	0,86	173,2
	0,25	0,118	0,132	1,404	1,18	119,0
	0,50	0,249	0,251	2,670	2,49	1072,0
	0,75	0,523	0,227	2,415	5,23	462,0
	1,00	0,802	0,198	2,106	8,02	262,6
0,01	0,10	0,078	0,022	0,234	0,78	300,0
	0,25	0,104	0,146	1,553	1,04	1493,4
	0,50	0,236	0,264	2,808	2,36	1190,0
	0,75	0,573	0,177	1,883	5,73	328,6
	1,00	0,849	0,151	1,606	8,44	189,2
0,1	0,10	0,094	0,006	0,064	0,94	68,1
	0,25	0,141	0,109	1,160	1,41	822,4
	0,50	0,227	0,273	2,904	2,27	1279,4
	0,75	0,573	0,213	2,266	5,73	395,4
	1,00	0,833	0,167	1,776	8,33	213,3
1,0	0,10	0,098	0,002	0,021	0,98	21,7
	0,25	0,203	0,047	0,223	2,03	110,1
	0,50	0,321	0,179	1,904	3,21	593,2
	0,75	0,510	0,240	2,550	5,10	500,6
	1,00	0,872	0,128	1,362	8,72	156,2
5,0	0,10	0,098	0,002	0,021	0,98	21,3
	0,25	0,227	0,023	0,245	2,27	107,8
	0,50	0,397	0,103	1,036	3,97	220,5
	0,75	0,592	0,158	1,681	5,92	283,9
	1,00	0,912	0,088	0,936	9,12	102,6

Tabela 5. Wyznaczenie współczynnika podziału Cu(II) pomiędzy fazę jonitu Wofatit KS-10 a fazę roztworu ($m(p-s)=0,100$ g, $w_1=0,094$ g, $t=25$ °C)

CH_2SO_4	Cu_0^r	Cu_s^r	Cu_s^j	x_{Cu}^j	$x_{\text{Cu}}^r \cdot 10^3$	λ
val/dm ³	mval	mval	mval	val/dm ³	val/dm ³	
0	0,10	0,080	0,020	0,218	0,80	274,3
	0,25	0,156	0,093	0,989	1,56	638,8
	0,50	0,240	0,259	2,764	2,40	1150,6
	0,75	0,408	0,342	3,638	4,08	891,7
	1,00	0,794	0,206	2,191	7,92	276,0
0,01	0,10	0,082	0,018	0,191	0,82	233,5
	0,25	0,117	0,133	1,414	1,17	1209,3
	0,50	0,237	0,263	2,800	2,37	1180,5
	0,75	0,474	0,276	2,938	4,74	619,4
	1,00	0,913	0,087	0,926	9,13	101,4
0,1	0,10	0,087	0,013	0,138	0,87	159,0
	0,25	0,130	0,120	1,277	1,30	982,0
	0,50	0,255	0,245	2,606	2,55	1022,1
	0,75	0,448	0,302	3,212	4,48	717,1
	1,00	0,875	0,125	1,330	8,75	152,0
1,0	0,10	0,091	0,009	0,096	0,91	105,2
	0,25	0,136	0,114	1,212	1,36	891,7
	0,50	0,292	0,208	2,212	2,92	757,8
	0,75	0,525	0,225	2,394	5,25	455,9
	1,00	0,897	0,103	1,096	8,97	122,2
5,0	0,10	0,093	0,007	0,074	0,93	79,6
	0,25	0,156	0,094	1,000	1,56	641,0
	0,50	0,313	0,187	1,980	3,13	635,6
	0,75	0,622	0,128	1,362	6,22	218,9
	1,00	0,950	0,050	0,532	9,50	56,0



Rys. 2. Dynamika wymiany H^+/Cu^{2+} na Wofatit KS-10
(1 – pierwszy cykl pracy kolumny, 2 – dwudziesty cykl pracy kolumny)



Rys. 3. Dynamika wymiany H^+/Cu^{2+} na Wofatit KPS
(1 – pierwszy cykl pracy kolumny 2 – dwudziesty cykl pracy kolumny)

wymiany H^+/Cu^{2+} dla obu badanych jonitów. Nie zauważono również istotnych różnic w przebiegu wymiany jonowej H^+/Cu^{2+} w wypadku pierwszego i dwudziestego cyklu pracy kolumny, zarówno dla Wofatitu KPS jak i KS-10 (rys.2 i 3).

Jeden cykl pracy kolumny składał się z wymiany jonowej, płukania, regeneracji złoża i ponownego płukania, aż do uzyskania obojętnego odczynu wycieku. Brak większych różnic w przebiegu wymiany jonowej w pierwszym i dwudziestym cyklu pracy kolumny wskazywał, że badane jonity mogą być stosowane w minimum 20 cyklach pracy, co w większości galwanizerni pozwala na 2–3 letnią ich eksploatację. Tak zregenerowana kąpiel po załadowaniu nadaje się do ponownego użycia.

Wielokrotne użycie jonitu wymaga jego regeneracji. W badaniach równowagowych stwierdzono, że najlepszym stężeniem kwasu siarkowego do regeneracji jonitu było stężenie $1,0 \text{ val/dm}^3$. Dlatego też do regeneracji jonitów używano

roztwór kwasu siarkowego o takim właśnie stężeniu. Z roztworu poregeneracyjnego miedź odzyskiwano metodą redukcji elektrochemicznej. Pozwalało to również na zmniejszenie zużycia kwasu o około 80+90% poprzez ponowne wykorzystanie go do regeneracji złoża jonitowego. W celu obniżenia zużycia energii elektrycznej stosowano kaskadowe zmiany natężenia prądu [6], dzięki czemu zużycie energii elektrycznej potrzebnej do wydzielienia miedzi zawierało się w zakresie $1,7+1,9 \text{ kWh/kgCu}$.

Podsumowanie

Badania równowagowe reakcji wymiany H^+/Cu^{2+} wykazały przydatność obu badanych jonitów do usuwania jonów $Cu(II)$ z roztworów, mimo że reakcje te przebiegają w sposób niestechiometryczny. W roztworach o wyższym stężeniu jonów H^+ Wofatit KS-10 miał korzystniejsze właściwości, ponieważ większa była szybkość ustalania się stanu równowagi, zaś w roztworach o stężeniu jonów H^+ poniżej $0,25 \text{ mol/dm}^3$ lepszym okazał się Wofatit KPS. Brak większych różnic w przebiegu wymiany jonowej H^+/Cu^{2+} podczas 20 cykli pracy dla obu jonitów wskazuje, że w większości galwanizerni mogą one być eksploatowane w czasie 2–3 lat. Najbardziej efektywne stężenie kwasu siarkowego do regeneracji jonitów wynosiło $1,0 \text{ val/dm}^3$, o czym świadczyły otrzymane współczynniki podziału miedzi. Odzysk miedzi z roztworu poregeneracyjnego kwasu siarkowego na drodze redukcji elektrochemicznej pozwalał również na zmniejszenie jego zużycia o około 80+90%.

LITERATURA

1. Biuletyn informacyjny Wofatit KPS i Wofatit KS-10. VEB Chemie-Combinate, Bitterfeld (DDR) 1975.
2. A. JÓŹWIAK, Z. GORZKA: Kinetics of H^+/Cu^{2+} ion exchange on KPS and KS-10 Wofatits. Chemistry for the Protection of the Environment 2, Environmental Science Research, Vol. 51, Plenum Press, New York & London 1996, pp. 131–136.
3. J. OŚCIK: Adsorpcja. PWN, Warszawa 1979.
4. R. SCHLÖGL, F. HELFERICH: Journal Chem. Phys., 1957, 26, 5.
5. L. PAWŁOWSKI, J. M. HEFTY: Dobór i kontrola jonitów w przemysłowych procesach oczyszczania wody i ścieków. Nowa Technika w Inżynierii Sanitarnej, seria Wodociągi i Kanalizacja, nr 15, Arkady, Warszawa 1978, ss. 157–209.
6. Z. GORZKA, A. JÓŹWIAK, K. JASIŃSKA, A. SOCHA: Regeneration of exhausted chromium baths. Environment Protection Engineering, 1990, Vol. 16, No. 3–4, pp. 49–55.

Regeneration of Decopper Baths by the Ion-Exchange Method

A flow chart for the regeneration of exhausted decopper baths was proposed. A major advantage of the regenerating method is the potentiality for copper recovery and recycling. Two ion-exchangers were used for the purpose of the study – gel-type Wofatit KPS and macroporous Wofatit KS-10. Both were found to be applicable to $Cu(II)$ recovery from an exhausted decopper bath and, what is more, none of them developed substantial loss

of ion-exchange capacity during at least 20 work cycles. This finding suggests a service life of two or three years in electroplating plants. Investigations of the equilibrium of the H^+/Cu^{2+} ion exchange reaction revealed that the ion-exchangers were regenerated most effectively at a sulphuric acid concentration of 1.0 val/dm^3 .