

Jacek Wiśniewski, Grażyna Wiśniewska

Zastosowanie membran bipolarnych do odzysku substancji ze ścieków przemysłowych

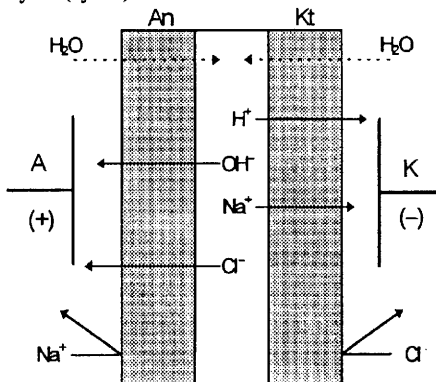
Ścieki przemysłowe często zawierają cenne substancje, które ze względów ekonomicznych i ekologicznych powinny być odzyskane i ponownie wykorzystane w procesie produkcyjnym. Rozwój służących tej zasadzie technologii bezodpadowych umożliwia m.in. technika elektromembranowej separacji, z wykorzystaniem nowej generacji membran jonowymiennych, tzw. membran bipolarnych. Charakter membran monopolarnych, stosowanych dotychczas w procesie elektrodializy, pozwala na transport jonów jednego znaku, co prowadzi do pozyskania zateżonego składnika. Zastosowanie membran bipolarnych znacznie zwiększyło odzysk chemikaliów, ponieważ w wyniku rozkładu rozpuszczonej w wodzie soli do odpowiedniego kwasu i zasady możliwy jest odzysk dwóch składników [1–5], co zwiększa atrakcyjność elektrodializy i otwiera nowe możliwości zastosowań.

Zastosowanie membran bipolarnych w procesie elektrodializy ma wiele zalet, z których najważniejsze to:

- znaczne obniżenie kosztów związanych z zakupem chemikaliów do neutralizacji ścieków,
- możliwość otrzymania czystych produktów (kwasu i/lub zasady) w postaci zateżonego roztworu,
- znaczące obniżenie stężenia soli w odprowadzanym strumieniu ścieków, związane z odzyskiem wartościowych składników [3].

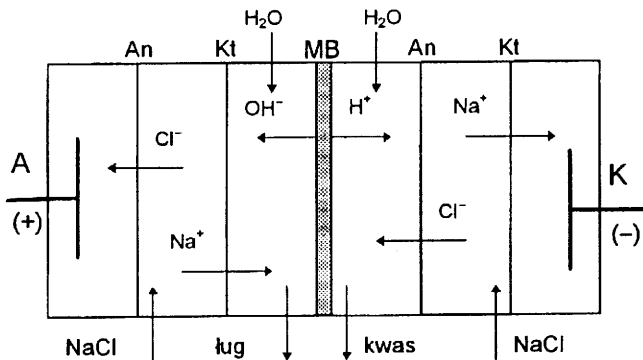
Opis procesu

Membrana bipolarna jest kompozytowa błona składająca się z dwóch warstw o przeciwnie naładowanych grupach jonoczynnych (rys. 1).



Rys. 1. Zasada funkcjonowania membrany bipolarnej (A – anoda, K – katoda, An – warstwa anionowymienna, Kt – warstwa kationowymienna)

Gdy membrana tego rodzaju zostanie umieszczona w roztworze wodnym, w stałym polu elektrycznym, w ten sposób, że warstwa kationowymienna zwrócona jest w kierunku katody, a warstwa anionowymienna w kierunku anody, wówczas przestrzeń międzymembranowa zostanie w krótkim czasie opróżniona z jonów soli [6–7]. Wobec braku innych nośników prądu w przestrzeni tej rozpoczyna się proces dysocjacji cząsteczek wody, a powstające jony H^+ i OH^- są transportowane przez odpowiednie warstwy jonowymiennych do roztworów zewnętrznych [7–8]. Ubytek wody w przestrzeni międzymembranowej kompensowany jest dyfuzją z zewnątrz. Aby właściwości membrany mogły być wykorzystane do odzysku kwasów i zasad, konieczna jest współpraca membrany bipolarnej z membranami monopolarnymi. Zasadę działania typowego trójkomorowego układu przedstawia rysunek 2 [9].

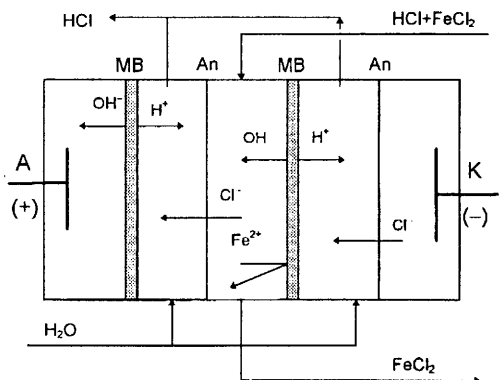


Rys. 2. Zasada działania elektrodializera z membraną bipolarną (MB) w układzie trójkomorowym

Trójkomorowa sekcja składa się z komór ługu, kwasu i soli oraz z trzech membran, tj. kationowymiennej, bipolarnej i anionowymiennej. Jak wynika z tego schematu, stężenie soli w roztworze zasilającym stopniowo spada, natomiast rosną stężenia kwasu i ługu w pozostałych komorach sekcji. Jednocześnie w wyniku transportu współjonów przez membranę bipolarną (np. chlorków przez warstwę kationowymienną membrany) następuje stopniowe zanieczyszczenie produktów [9]. Z tego względu niewskazane jest osiąganie wysokich stężeń końcowych kwasów i zasad.

W niektórych wypadkach korzystne jest prowadzenie procesu w oparciu o układ dwukomorowy. Układ taki zawiera jeden rodzaj membrany monopolarnej oraz membranę bipolarną. W zależności od zastosowanej membrany monopolarnej układ umożliwia odzysk kwasu (z membraną anionowymienną) lub ługu (z membraną kationowymienną) [9].

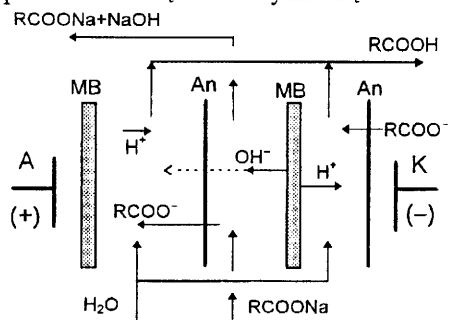
Na rysunku 3 przedstawiono schemat układu dwukomorowego z membraną bipolarną i anionowymienną oraz zasadę odzysku kwasu z roztworu kwasu i soli (proces ten jest zwany również „oczyszczaniem kwasu” [9]).



Rys. 3. Zasada działania elektrodializera z membraną bipolarną (MB) w układzie dwukomorowym

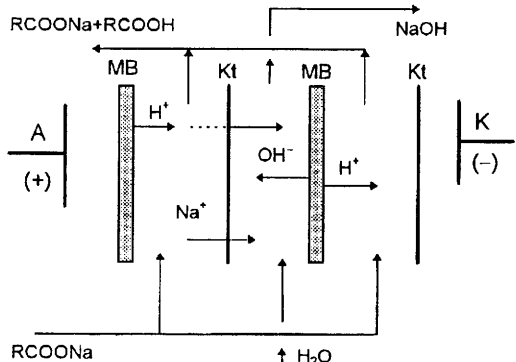
Stopień odzysku kwasu w tym układzie jest uzależniony od rozpuszczalności składników oczyszczanego roztworu. Jeśli w roztworze tym występują kationy, które tworzą trudno rozpuszczalne związki (np. kationy żelaza), wówczas, wraz z postępującym stopniem odzysku kwasu, rośnie odczyn roztworu, co umożliwia wytrącanie osadów na powierzchni membrany bipolarnej lub w komorach stosu membranowego. Aby nie dopuścić do tych szkodliwych zjawisk należy w strumieniu oczyszczanym pozostawić wolny kwas w ilości 0,1 do 0,3 val/m³. W rezultacie stopień odzysku kwasu w tym układzie jest zazwyczaj niższy niż w układzie trójkomorowym.

Układ dwukomorowy z membraną bipolarną i membraną anionowymienną może być również wykorzystany do odzysku kwasu z roztworu soli słabego kwasu (rys.4) [1]. W tym wypadku podczas procesu należy utrzymywać niskie stężenie ługu (0,1÷0,2 N) w roztworze RCOONa/NaOH, aby zminimalizować konkurencyjny transport jonów OH⁻ z jonami RCOO⁻ przez membranę anionowymienną.



Rys. 4. Zasada odzysku kwasu z roztworu soli słabego kwasu w procesie elektrodializy bipolarnej

Rysunek 5 przedstawia ideę odzysku wodorotlenku sodu z roztworu soli słabego kwasu w układzie dwukomorowym z membraną bipolarną i z membraną kationowymienną [1,10].

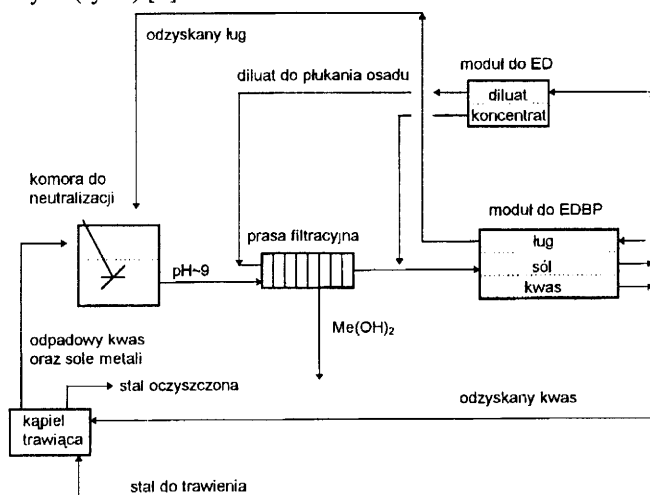


Rys. 5. Zasada odzysku ługu z roztworu soli słabego kwasu w procesie elektrodializy bipolarnej

W tym wypadku można spodziewać się konkurencyjnego transportu jonów H⁺ z jonami Na⁺ przez membranę kationowymienną, co obniża stężenie odzyskanego ługu. Aby tego uniknąć należy stosować wysokie stężenie soli w strumieniu zasilającym.

Przykłady zastosowań elektrodializy bipolarnej

Proces elektrodializy bipolarnej jest intensywnie rozwijany przez firmę AQUATECH, która w 1985 roku wykonała w zakładach Washington Steel (USA) instalację do odzysku kwasu azotowego i fluorowodorowego ze zużytych kąpieli trawiących (rys.6) [3].



Rys. 6. Schemat instalacji AQUATECH do odzysku kwasów azotowego i fluorowodorowego

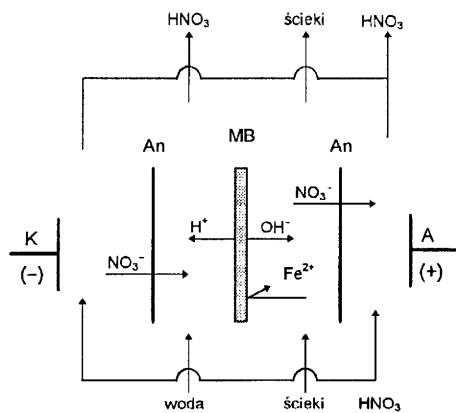
Odzysk kwasu obejmuje następujące procesy jednostkowe:

- neutralizację ścieków za pomocą wodorotlenku potasu (związek ten powstaje w jednym z następnych procesów ciągu technologicznego),
- usuwanie wodorotlenków metali ze ścieków na prasach filtracyjnych,
- rozkład soli znajdujących się w ściekach po neutralizacji (KNO₃ i KF) na wodorotlenek (KOH) i kwasy (HNO₃ i HF) w procesie elektrodializy bipolarnej,
- doczyszczanie strumienia ścieków o obniżonej zawartości soli w procesie klasycznej elektrodializy.

W procesie tym osiąga się bardzo wysoki stopień odzysku wartościowych jonów, np. odzysk fluorków (w postaci HF) wynosi 93%, azotanów (jako HNO₃) – 99% i jonów potasu (w postaci KOH) – 96%. Roczny zysk netto zakładu, w którym powstają zużyte kąpiele trawiące w ilości 0,8 m³/h, wynosi 430 tys. USD [3].

Autorzy przeprowadzili badania nad odzyskiem kwasów ze zużytej kąpieli trawiącej w układzie dwukomorowym [11]. Ścieki zawierały kwas azotowy i fluorowodorowy (2,8 kvaH⁺/m³), sole żelaza (56 kgFe_{0,8}/m³), sole chromu (4,8 kgCr³⁺/m³) i sole niklu (1,3 kgNi²⁺/m³). Badania prowadzono w elektrodializerze Goemasep 136, wyposażonym w pięć par komór z membranami Neosepta BP (membrana bipolarna) i Neosepta AMX (membrana anionowymienna). Schemat układu badawczego przedstawia rysunek 7.

W wyniku generowania protonów przez membranę bipolarną następował przyrost stężenia kwasu w komorach wypełnionych wodą, natomiast w komorach wypełnionych ściekami stężenie kwasu zmniejszyło się, gdyż był on częściowo



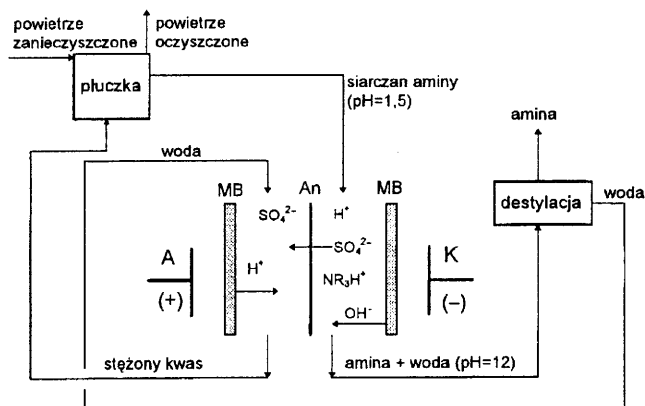
Rys. 7. Zasada odzysku kwasu w procesie elektrodializy bipolarnej w układzie dwukomorowym

neutralizowany przez jony OH^- (rys.7). W procesie prowadzonym przy gęstości prądowej 500 A/m^2 odzysk kwasu (w stosunku do ścieków surowych) wynosił 38%, przeciek jonów żelaza – 2,5% jonów chromu – 1,9% oraz jonów niklu – 2,0%.

Interesującym zastosowaniem elektrodializy bipolarnej jest odzysk kwasów i/lub zasad ze ścieków powstających w procesie odsiarczania i odazotowania spalin. Obecnie w procesie odsiarczania spalin dominują metody nieregeneracyjne, które oparte są na wiązaniu zaabsorbowanego dwutlenku siarki za pomocą wapna i wytrąceniu go w postaci osadu (mieszanina siarczynu i siarczanu wapnia) [12]. Znaczne ilości tych osadów są uciążliwe dla środowiska. Mankamentem tych metod jest również zużywanie znacznych ilości chemikaliów. W odpowiednich warunkach procesowych można uzyskać osad, którego jedynym składnikiem jest uwodniony siarczan wapnia. Podnosi to koszty procesu odsiarczania, ale powstały produkt może być wykorzystany w przemyśle jako tzw. syntetyczny gips. Należy jednak zaznaczyć, że w Polsce pełne zagospodarowanie gipsu syntetycznego nie będzie łatwe. Przewiduje się, że w 2000 r. mokre metody wapienne dostarczą około 1,5 mln ton gipsu syntetycznego, natomiast zapotrzebowanie przemysłu wynosi około 0,5 mln ton i jest w całości pokrywane przez gips naturalny [13]. Z tych względów wprowadzenie alternatywnej techniki oczyszczania roztworu poabsorpcyjnego jest warte rozważenia.

Elektrodializa bipolarna umożliwia odzysk wartościowych składników zawartych w ściekach poabsorpcyjnych, zwłaszcza ługu sodowego, który jest zwracany do skrubera. Proces ten jest realizowany wówczas w wariantcie dwukomorowym, natomiast wariant trójkomorowy pozwala odzyskać dwa produkty, tj. ług i kwas. Należy podkreślić, że w procesie elektrodializy bipolarnej ładunek soli pozostający w strumieniu odpadowym jest znacznie mniejszy, toteż ilość osadów powstających przy oczyszczaniu tego strumienia jest znacząco niższa.

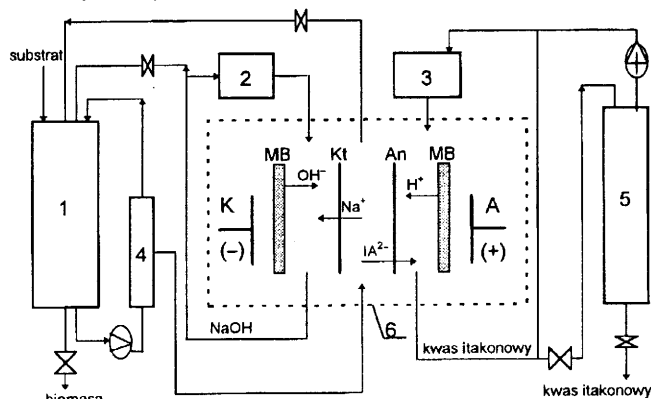
Innym przykładem zastosowania elektrodializy bipolarnej jest odzysk wartościowych składników z roztworów po absorpcji gazów odlotowych powstałych podczas produkcji wylanych form aluminiowych (rys.8) [10]. Żywiec epoksydowy, biorący udział w procesie technologicznym, są uszlachetniane dwumetyloizopropylaaminą. W reakcji tej katalizatorem jest inna amina, której resztki są pochłaniane przez strumień powietrza. Zanieczyszczony strumień powietrza kierowany jest do płuczki z kwasem siarkowym, gdzie wolna amina wiąże się w siarczan aminy. Roztwór poabsorpcyjny zawierający kwas siarkowy z dodatkiem siarczanu aminy kierowany jest do elektrodializera z membraną bipolarną i membraną anionowymienną. W efekcie z siarczanu



Rys. 8. Zasada odzysku aminy z roztworu poabsorpcyjnego w procesie elektrodializy bipolarnej

aminy ponownie powstaje wolna amina. Mieszanina wody i aminy jest poddana destylacji w celu rozdzielenia składników i zwrócenia ich do procesu. Drugim użytecznym strumieniem powstałym w procesie elektrodializy bipolarnej jest roztwór kwasu siarkowego, który zwracany jest do płuczki.

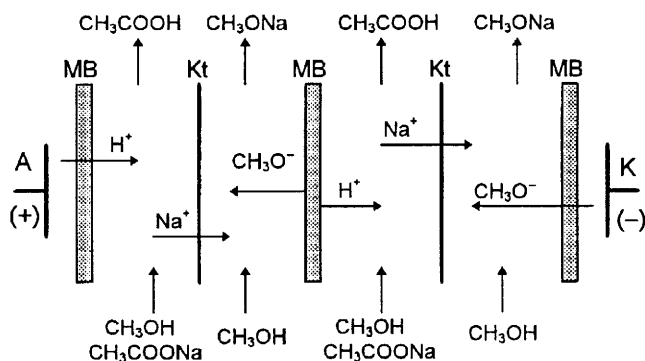
Podejmowane są również liczne próby zastosowania elektrodializy bipolarnej w biotechnologii. Jedną z nich jest wykorzystanie procesu w produkcji kwasu itakonowego (rys.9) [1,10]. Kwas ten jest półproduktem stosowanym do wytwarzania włókien poliakrylonitrylowych i wytwarzany jest w bioreaktorze. Strumień zawierający itakonian sodu jest oddzielony od biomasy metodą ultrafiltracji, a następnie kierowany do elektrodializera pracującego w układzie trójkomorowym. Odzyskany kwas itakonowy zatężany jest metodą wyparną. Drugi z odzyskanych produktów, tj. wodorotlenek sodu, zwracany jest do bioreaktora w celu korekty odczynu.



Rys. 9. Zasada produkcji kwasu itakonowego w procesie elektrodializy bipolarnej (1 – bioreaktor, 2 – zbiornik stężonej zasady, 3 – zbiornik stężonego kwasu, 4 – moduł ultrafiltracyjny, 5 – krystalizator, 6 – elektrodializator z membranami bipolarnymi i monojonowymiennymi)

Membrany bipolarnie mogą być użyte nie tylko do dysocjacji wody, ale można je również zastosować do dysocjacji alkoholi [1,10]. Przykładem takiego procesu jest wytwarzanie metylanu sodu z metanolu i octanu sodu w środowisku niewodnym (rys.10).

Do elektrodializera pracującego w układzie dwukomorowym doprowadzone są dwa strumienie, tj. bezwodny metanol z octanem sodu oraz bezwodny metanol. Ten ostatni związek rozkładany jest w membranie bipolarnej na protony i jony CH_3O^- , które tworzą z jonami Na^+ , migrującymi przez membranę kationowymienną, metylan sodu, natomiast protony tworzą z jonami octanowymi kwas octowy po drugiej stronie membrany bipolarnej.



Rys. 10. Zasada otrzymywania metylanu sodu z metanolu i octanu sodu w procesie elektrodializy bipolarnej

W literaturze można również znaleźć informacje (prace nie wychodzą poza skalę laboratoryjną) dotyczące badań nad zastosowaniem elektrodializy bipolarnej do odzysku kwasów i zasad ze ścieków pochodzących z odsiarczania spalin [14–16].

Podsumowanie

Elektrodializę bipolarną prowadzi się przy współpracy membran monopolarnych w układzie dwu- i trójkomorowym. Dobierając układ należy wziąć pod uwagę rodzaj roztworu (organiczny czy nieorganiczny), stężenie soli, celowość odzysku jednego lub dwóch składników (kwasu i/lub zasady) oraz możliwość wytrącania osadu w układzie dwukomorowym. Największe możliwości stwarza układ trójkomorowy, w którym następuje odzysk dwóch składników (kwasu i zasady) o niewielkim stopniu zanieczyszczenia. W układzie dwukomorowym należy liczyć się z większym zanieczyszczeniem produktów końcowych (w wyniku transportu współjonów przez membranę), co utrudnia osiąganie wysokich stężeń końcowych. Wadą tego układu jest również możliwość wytrącania się osadów na powierzchni membrany bipolarnej oraz wyższe stężenia soli w strumieniu odpadowym. Należy podkreślić, że proces elektrodializy bipolarnej nie eliminuje całkowicie oczyszczania roztworów, ale obniża koszty neutralizacji i umożliwia odzysk wartościowych składników.

LITERATURA

1. H. STRATHMANN: Electrodialysis and its application in the chemical process industry. Separation and Purification Methods, 1985, 14(1), pp. 41–66.
2. B. BAUER, F. J. GERNER, H. STRATHMANN: Development of bipolar membranes. Desalination, 1988, 68, pp. 279–292.
3. C. HUTLER-BYSZEWSKI, A. S. BOGEATZES: AQUATECH system – a commercial process to recycle spent pickle liquor. Iron Steel Eng., 1988, pp. 40–44.
4. D. ENGEL, T. LEHMANN: Elektrodialyse mit bipolaren Membranen zur Wertstoffrückführung aus salzhaltigen Abwässern, Dechema-Monographien, 1992, B. 125, VCH Verlagsgesellschaft.
5. Y. C. CHIAO et al.: Bipolar membranes for purification of acids and bases. Journal of Membrane Science, 1991, 61, pp. 239–252.
6. P. RAMIREZ et al.: Current-voltage curves of bipolar membranes. Journal Appl. Phys., 1992, 72(1).
7. R. SIMONS: A mechanism for water flow in bipolar membranes. Journal of Membrane Science, 1993, 82, pp. 65–73.
8. R. SIMONS: Preparation of high performance bipolar membrane. Journal of Membr. Scie, 1993, 78, pp. 13–23.
9. C. GAVACH et al.: Co-ion leakage through bipolar membranes. Journal of Membrane Science, 1994, 90, pp. 283–292.
10. H. STRATHMANN et al.: Better bipolar membranes. Chemtech, American Chemical Society, 1993, pp. 17–24.
11. J. WIŚNIEWSKI, G. WIŚNIEWSKA: Wyniki badań (praca nie publikowana).
12. J. WARYCH: Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych. WNT, Warszawa 1994.
13. A. ŻARCZYŃSKI: Utylizacja gipsu z procesów odsiarczania spalin, Ekologia i Technika, 1966, 19/1, ss. 24–27.
14. S. NOVALIK et al.: Electrodialysis mit bipolaren Membranen – eine Technologie zur Wertstoffrückgewinnung bei der Rauchgasreinigung. Chem.-Ing.-Tech., 1995, 67/6, S. 763–766.
15. F. F. KUPPINGER et al.: Elektromembranverfahren. Teil 2: Anwendungsbeispiele. Chem.-Ing.-Tech., 1995, 67/6, S. 731–739.
16. T. NAGANUMA: Desulfurization of flue gases for acid and alkali recovery. Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp., 1994, 07.204.457 (95.204.457).

On the Utility of Bipolar Membranes in the Recovery of Reusable Substances from Industrial Wastewater

The process of bipolar electrodialysis and its application to the treatment of industrial effluents for the recovery of useful components was discussed in detail. The process was run in two different systems. One of these involved three membranes (cation-exchange, bipolar and anion-exchange), the other one two membranes (bipolar and cation-exchange or anion-exchange). The three-membrane system enabled, for example, the recovery of acid and lye from a spent etching bath; acid and amine from the effluent from flue gas desulphurization and nitrogen removal,

or acid and amine recovery from wastewater following absorption of the flue gases produced during manufacture of aluminum moulds. The two-membrane system allowed recovery of only one product – either alkali or acid. The paper also includes an account of the authoress's own investigations into acid recovery from spent etching bath, with the use of a two-membrane system, which yielded a 38% recovery at a small metal ion leakage (1.9 to 2.5%). The results obtained are compared with relevant data reported by other investigators.