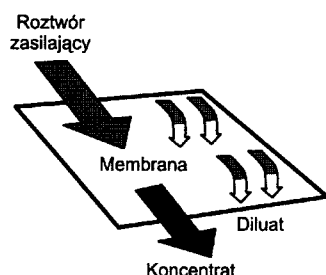


Jacek A. Wiśniewski, Agnieszka Różańska

Ekonomiczne aspekty odzyskiwania kwasów i soli metali ze ścieków przemysłowych

Klasyczne technologie oczyszczania ścieków przemysłowych powodują, że niektóre zanieczyszczenia przekształcane są w uciążliwe produkty wytrącające się w postaci osadów lub pozostające w ściekach oczyszczonych. Przykładem tego są ścieki z trawialni i galwanizerni, zawierające kwasy mineralne lub sole metali ciężkich. Neutralizacja tych ścieków powoduje powstanie uciążliwych osadów wodorotlenków metali, a ścieki oczyszczone charakteryzują się dużym zasoleniem. Ten niekorzystny skutek można zminimalizować, wydzielając pewne składniki ze ścieków. Jeśli wydzielony składnik nie zawiera substancji balastowych i jest odpowiednio stężony – wówczas może być wartościowym składnikiem zwracającym do procesu produkcyjnego. Takie działanie wywołuje nie tylko korzystny skutek środowiskowy, ale jest także uzasadnione ekonomicznie.

Odzyskanie wielu wartościowych składników ze ścieków przemysłowych umożliwiają procesy membranowe. Jest to efektem działania półprzepuszczalnej przegrody, którą jest zastosowana w tym procesie membrana. Powoduje ona, że strumień zasilający ulega podziałowi na strumień koncentratu (zawierający zatrzymane składniki) oraz strumień diluatu (rys. 1) [1]. W procesie odzyskiwania składników ze ścieków, wartościowym produktem może być – obok koncentratu – także diluat.

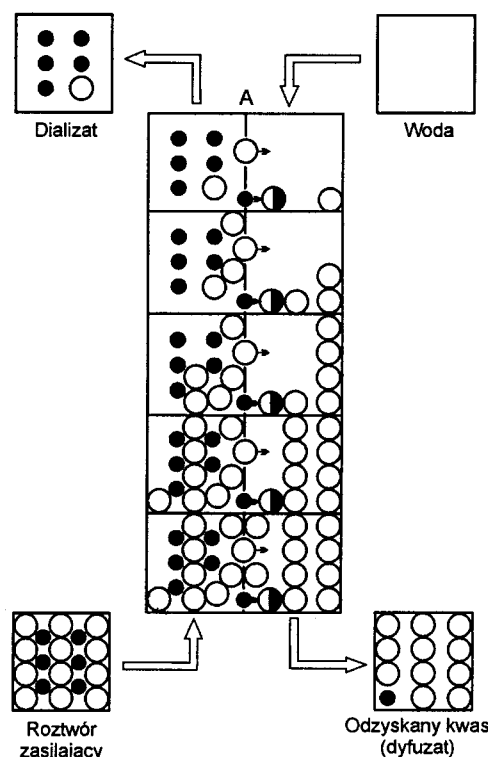


Rys. 1. Podział strumieni w procesie membranowym

Do odzyskiwania kwasów mineralnych i soli metali ze ścieków z trawialni i galwanizerni stosuje się procesy membranowe z grupy procesów dyfuzyjnych, tj. dializę dyfuzyjną, elektrodializę monopolarną i elektrodializę bipolarną. Dializa jest procesem, którego początki sięgają lat 30. ubiegłego stulecia. Proces ten zastosowano wówczas do odzyskiwania wodorotlenku sodu z odpadowego roztworu powstającego przy produkcji sztucznego jedwabiu [2]. Obecnie głównym obszarem zastosowań dializy jest oczyszczanie krwi z produktów

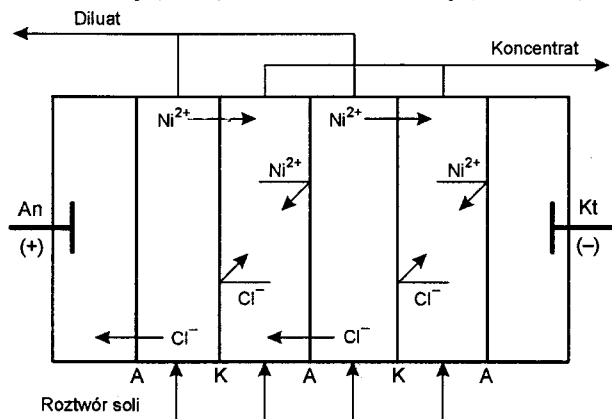
metabolizmu. O znaczeniu hemodializy świadczy fakt, że 50% wartości membran i modułów membranowych sprzedawanych corocznie na świecie stanowią urządzenia przeznaczone do tego celu [3]. Lata 80. ubiegłego stulecia to zastosowanie dializy z membraną anionowymienną do odzyskiwania kwasów mineralnych ze zużytych kąpieeli trawiących [4,5]. Proces ten został rozwinięty przez japońskie firmy Asahi Glass i Tokuyama Corp.

W procesie dializy dyfuzyjnej transport kwasu przez membranę anionowymienną wywołany jest gradientem stężeń oraz przyciąganiem anionów kwasu przez dodatnie jony stałe membrany. Sól metalu, balastowy składnik zużytej kąpieeli trawiącej, pozostaje natomiast w oczyszczanym roztworze wskutek odpychania kationów metalu przez jony stałe. W procesie tym powstają odkwaszony roztwór soli oraz roztwór odzyskanego kwasu z niewielką domieszką soli (rys. 2) [4]. Zanieczyszczenie odzyskanego kwasu solą metalu związane jest z przeciekaniem soli przez membranę, wywołanym niepełnym zatrzymaniem współjonów (czyli jonów metalu) przez jony stałe membrany. W przemysłowym procesie rozdziału kwasu i soli metali odzyskuje się 80+95% kwasu, przy porównywalnym zatrzymaniu soli metali.



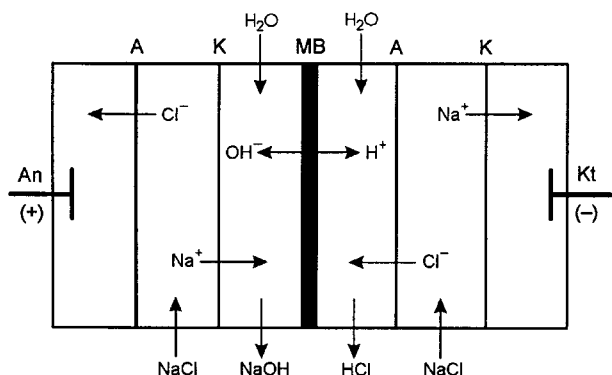
Rys. 2. Zasada odzyskiwania kwasu w procesie dializy dyfuzyjnej (A – membrana anionowymienna, ● – sól, ○ – kwas)

Elektrodializa rozwija się od połowy ubiegłego stulecia, kiedy to w 1952 r. powstał pierwszy zakład odsalania wody tą metodą [2]. Obecnie jednym z najważniejszych obszarów zastosowań tego procesu jest odsalanie wody słonawej w celu otrzymania wody zdatnej do spożycia. Na świecie pracuje ponad dwa tysiące instalacji o łącznej wydajności powyżej 1 mln m³/d [6]. W latach 60., wraz z opracowaniem membran monoselektywnych, pojawiło się nowe zastosowanie elektrodializy monopolarnej, tj. produkcja soli spożywczej z wody morskiej oraz usuwanie szkodliwych jonów jednowartościowych (szczególnie azotanów) z wody [7,8]. W 1977 r. opracowano membranę bipolarną, co umożliwiło wykorzystanie tego procesu do otrzymywania całkowicie nowych produktów, tj. kwasów i zasad [9,10]. W połowie lat 80. powstała pierwsza przemysłowa instalacja, w której zastosowano elektrodializę bipolarną do odzyskiwania kwasów z roztworu po trawieniu stali kwasoodpornej [9]. W procesie elektrodializy monopolarnej zachodzi transport jonów przez ułożone na przemian membrany anionowymienne (A) i kationowymienne (K) znajdujące się w stałym polu elektrycznym (rys. 3). W wyniku ukierunkowanego przepływu jonów oraz transportu przeciwjonów i zatrzymywania współjonów przez membrany jonowymienne, w procesie tym powstają dwa strumienie – strumień odsolony (diluat) oraz strumień zateżony (koncentrat).



Rys. 3. Przepływ jonów w procesie elektrodializy (An – anoda, Kt – Katoda, A – membrana anionowymienna, K – membrana kationowymienna)

W procesie elektrodializy bipolarnej membrana bipolarna współpracuje przynajmniej z jednym rodzajem membrany monopolarnej. Typowym rozwiązaniem stosowanym w praktyce przemysłowej jest układ trójkomorowy z membraną bipolarną oraz membraną anionowymienną i kationowymienną (rys. 4). W wyniku dysocjacji cząsteczek wody w membranie



Rys. 4. Otrzymywanie kwasu i ługu w procesie elektrodializy bipolarnej (MB – membrana bipolarna, A – membrana anionowymienna, K – membrana kationowymienna, An – anoda, Kt – katoda)

bipolarnej, do komór sąsiadujących z tą membraną transportowane są jony wodorowe i wodorotlenowe. Jednocześnie przez membrany monopolarne transportowane są do tych komór jony soli. W ten sposób w procesie powstają nowe produkty – kwas i zasada.

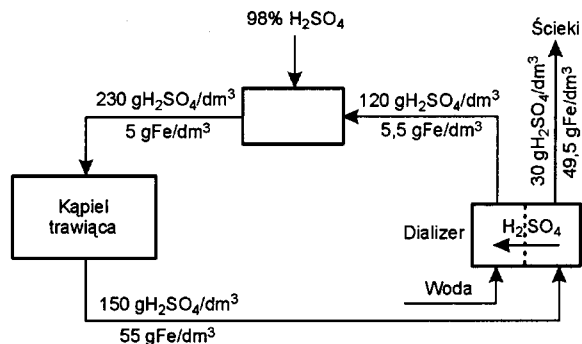
Aspekty ekonomiczne odzyskiwania kwasów metodą dializy dyfuzyjnej

W wyniku wprowadzenia dializy dyfuzyjnej do układu technologicznego oczyszczania ścieków potrawiennych osiąga się następujące korzyści:

- zostaje zmniejszone zapotrzebowanie na kwas do trawienia metali, ponieważ w procesie dializy odzyskuje się ok. 80% kwasu ze zużytej kąpieli trawiącej,
- ograniczeniu ulega zużycie ługu sodowego do neutralizacji ścieków (odpadowy roztwór po dializie zawiera tylko 20% początkowej ilości kwasu, przy nieznacznie zmniejszonej ilości soli żelaza),
- obniżone zostaje stężenie soli w ściekach oczyszczonych, w wyniku znacznie mniejszego zużycia wodorotlenku sodu do neutralizacji.

Odzyskiwanie kwasu siarkowego

Na rysunku 5 przedstawiono przykładowy bilans stężeń roztworów w procesie dializy dyfuzyjnej zużytej kąpieli po trawieniu w kwasie siarkowym [4].



Rys. 5. Przepływ roztworów w procesie dializy dyfuzyjnej zużytej kąpieli po trawieniu w kwasie siarkowym

Na podstawie danych firmy Asahi Glass (Japonia) [4] oraz danych dotyczących kosztów instalacji [11], przyjęto następujące założenia do analizy ekonomicznej odzyskiwania kwasu siarkowego ze zużytej kąpieli trawiącej:

- natężenie przepływu roztworu po trawieniu: 10 m³/d,
- liczba dni roboczych w roku: 300,
- początkowe stężenie H₂SO₄ w kąpieli trawiącej: 230 g/dm³
- stężenie H₂SO₄ w roztworze po trawieniu: 150 g/dm³
- stężenie H₂SO₄ w dyfuzacji (odzyskany kwas): 120 g/dm³
- stężenie H₂SO₄ w dializacji (ścieki po dializie): 30 g/dm³
- koszt NaOH (do neutralizacji ścieków): 0,25 \$/kg
- koszt H₂SO₄: 0,085 \$/kg
- koszt instalacji do dializy: 500 tys. \$.

Koszty związane z wprowadzeniem dializy dyfuzyjnej do trawialni obejmują:

- koszt zakupu kwasu siarkowego (z uwzględnieniem kwasu odzyskanego w procesie dializy):

$$10 \cdot 300 \cdot (230 - 120) \cdot 0,085 \approx 28 \text{ tys. } \$/a$$

– koszt zakupu wodorotlenku sodu do neutralizacji ścieków po dializie:

$$10 \cdot 300 \cdot (30/49) \cdot 40 \cdot 0,25 \approx 18,4 \text{ tys. } \$/a$$

– spłata inwestycji (10 lat, 10%):

$$(500.000 - 0,1 \cdot (10 - 1)/2 + 500.000) \cdot (1/10) = 72,5 \text{ tys. } \$/a$$

W efekcie, całkowity koszt wprowadzenia nowej technologii wynosi około 118,9 tys. \$/a.

W celu określenia opłacalności dializy odzyskiwania kwasu ze ścieków porównano koszt nowej technologii z kosztem technologii tradycyjnej, opartej na neutralizacji ścieków w istniejącej instalacji. W tym ostatnim przypadku podstawowe elementy kosztów są następujące:

– koszt zakupu kwasu siarkowego do trawienia:

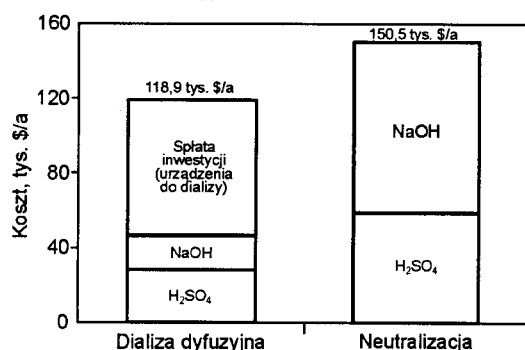
$$10 \cdot 300 \cdot 230 \cdot 0,085 \approx 58,7 \text{ tys. } \$/a$$

– koszt zakupu wodorotlenku sodu do neutralizacji zużytej kąpieli trawiącej:

$$10 \cdot 300 \cdot (150/49) \cdot 40 \cdot 0,25 \approx 91,8 \text{ tys. } \$/a$$

Oznacza to, że sumaryczny koszt eksploatacji trawialni z istniejącą instalacją do neutralizacji ścieków z trawienia wynosi 150,5 tys. \$/a.

Zestawienie kosztów obu technologii na rysunku 6 pokazuje wyraźnie, że wprowadzenie nowej technologii jest uzasadnione ekonomicznie.



Rys. 6. Porównanie kosztów dializy dyfuzyjnej i neutralizacji ścieków po trawieniu w kwasie siarkowym

Opłacalność nowej inwestycji określa się często tzw. czasem zwrotu inwestycji. Wskazuje on na czas odzyskania zainwestowanej kwoty, co jest możliwe w wyniku niższych kosztów eksploatacji. Oszczędności osiągnięte w procesie dializy dyfuzyjnej obejmują:

– wartość zaoszczędzonego kwasu siarkowego:

$$58.700 - 28.000 = 30,7 \text{ tys. } \$/a$$

– wartość zaoszczędzonego wodorotlenku sodu:

$$91.800 - 18.400 = 73,4 \text{ tys. } \$/a$$

W związku z powyższym, czas zwrotu inwestycji wynosi:

$$500.000 / (30.700 + 73.400) = 4,80 \text{ a}$$

Odzyskiwanie kwasów azotowego i fluorowodorowego

Firma Tokuyama Corporation (Japonia) zastosowała dializę dyfuzyjną do odzyskiwania kwasów azotowego i fluorowodorowego z roztworu po trawieniu stali kwasoodpornej [5]. Osiągnięty w tym procesie stopień odzyskania kwasu azotowego wynosi 90%, a kwasu fluorowodorowego – 60%. W związku z powyższym, do analizy ekonomicznej odzyskiwania kwasów azotowego i fluorowodorowego przyjęto następujące założenia:

– początkowe stężenia kwasów w kąpieli trawiącej: 180 g/dm³ (HNO₃) i 40 g/dm³ (HF),

– stężenia kwasów w roztworze po trawieniu: 100 g/dm³ (HNO₃) i 20 g/dm³ (HF),

– stężenia kwasów w dyfuzacji (odzyskane kwasy): 90 g/dm³ (HNO₃) i 12 g/dm³ (HF),

– stężenia kwasów w dializacie (ścieki): 10 g/dm³ (HNO₃) i 8 g/dm³ (HF),

– koszt HNO₃: 0,205 \$/kg,

– koszt HF: 1,365 \$/kg.

Pozostałe dane (natężenie przepływu roztworu po trawieniu, liczba dni roboczych, koszt NaOH i koszt inwestycji) – są takie same, jak w przypadku odzyskiwania kwasu siarkowego.

Koszty związane z wprowadzeniem dializy dyfuzyjnej do trawialni są następujące:

– koszt zakupu kwasów azotowego i fluorowodorowego (z uwzględnieniem odzyskanych kwasów):

$$10 \cdot 300 \cdot [(180 - 90) \cdot 0,205 + (40 - 12) \cdot 1,365] \approx 170 \text{ tys. } \$/a$$

– koszt zakupu wodorotlenku sodu do neutralizacji ścieków po dializie:

$$10 \cdot 300 \cdot (10/63 + 8/20) \cdot 40 \cdot 0,25 \approx 16,8 \text{ tys. } \$/a$$

– spłata inwestycji (jw.): 72,5 tys. \$/a.

Oznacza to, że koszt wprowadzenia dializy dyfuzyjnej do trawialni, w której stosuje się kwasy azotowy i fluorowodorowy wynosi 259,3 tys. \$/a.

W przypadku klasycznej neutralizacji ścieków z trawienia metali koszty eksploatacji trawialni wynoszą:

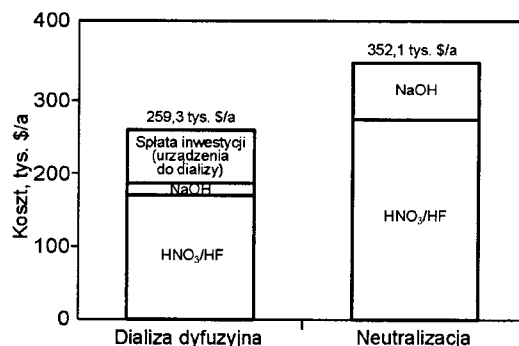
– koszt zakupu kwasów azotowego i fluorowodorowego do trawienia:

$$10 \cdot 300 \cdot (180 \cdot 0,205 + 40 \cdot 1,365) = 274,5 \text{ tys. } \$/a$$

– koszt zakupu wodorotlenku sodu do neutralizacji zużytej kąpieli trawiącej:

$$10 \cdot 300 \cdot (100/63 + 20/20) \cdot 40 \cdot 0,25 \approx 77,6 \text{ tys. } \$/a$$

W tym przypadku koszt eksploatacji trawialni z instalacją do neutralizacji ścieków z trawienia wynosi 352,1 tys. \$/a. Na rysunku 7 porównano koszty analizowanych technologii. Można zauważyć, że różnica kosztów technologii klasycznej i technologii membranowej jest znacznie większa, niż poprzednio, co spowodowane jest wysoką wartością rynkową odzyskanych kwasów.



Rys. 7. Porównanie kosztów dializy dyfuzyjnej i neutralizacji ścieków po trawieniu w kwasach azotowym i fluorowodorowym

Znaczna różnica kosztów wpływa oczywiście na obniżenie czasu zwrotu inwestycji. Oszczędności osiągnięte w procesie dializy zużytego roztworu po trawieniu stali kwasoodpornej dotyczą:

– zaoszczędzonych kwasów (HNO_3 i HF):

$$274.500 - 170.000 = 104,5 \text{ tys. } \$/\text{a}$$

– zaoszczędzonego środka do neutralizacji (NaOH):

$$77.600 - 16.800 = 60,8 \text{ tys. } \$/\text{a}$$

Więc czas zwrotu inwestycji wynosi:

$$500.000 / (104.500 + 60.800) = 3,02 \text{ a.}$$

Aspekty ekonomiczne odzyskiwania kwasów w procesie elektrodializy bipolarnej

Firma AQUATECH Systems (USA) zastosowała proces elektrodializy bipolarnej do odzyskiwania kwasów azotowego i fluorowodorowego ze zużytej kąpieli po trawieniu stali kwasoodpornej [9]. W pierwszym etapie ścieki są neutralizowane za pomocą wodorotlenku potasu, który otrzymuje się w procesie elektrodializy bipolarnej. Po usunięciu wodorotlenków metali, zneutralizowane ścieki są kierowane do elektrodializera z membranami bipolarnymi, pracującego w układzie trójkomorowym. Tam następuje rozkład soli potasu na wodorotlenek potasu, kierowany do neutralizacji ścieków, oraz kwasy azotowy i fluorowodorowy, zawracane do kąpieli trawiącej. Strumień ścieków o obniżonej zawartości soli jest następnie doczyszczany metodą klasycznej elektrodializy. W procesie elektrodializy bipolarnej osiąga się bardzo wysoki stopień odzyskania wartościowych jonów, a mianowicie azotanów (w postaci HNO_3) – 99%, fluorków (w postaci HF) – 93% i jonów potasu (jako KOH) – 96%.

Dane opublikowane przez firmę AQUATECH Systems pozwalają ocenić opłacalność inwestycji [9]. Instalację do elektrodializy bipolarnej roztworu po trawieniu charakteryzują następujące parametry:

– natężenie przepływu zużytej kąpieli trawiącej: $7270 \text{ m}^3/\text{a}$ ($0,9 \text{ m}^3/\text{h}$),

– skład roztworu po trawieniu: azotany – $100 \text{ gNO}_3^-/\text{dm}^3$; fluorki – $50 \text{ gF}^-/\text{dm}^3$,

– koszt eksploatacji instalacji: 869 tys. $\$/\text{a}$,

– spłata inwestycji (w czasie 10 lat): 220 tys. $\$/\text{a}$.

Całkowite koszty procesu wynoszą 1089 tys. $\$/\text{a}$, natomiast na oszczędności osiąmane w wyniku funkcjonowania instalacji składają się:

– odzyskany kwas azotowy (740 t/a): 152 tys. $\$/\text{a}$,

– odzyskany kwas fluorowodorowy (350 t/a): 480 tys. $\$/\text{a}$,

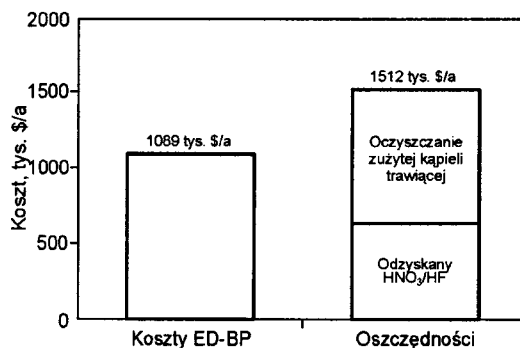
– zaoszczędzone koszty oczyszczania zużytej kąpieli trawiącej: 880 tys. $\$/\text{a}$.

Łącznie oszczędności wynoszą 1512 tys. $\$/\text{a}$.

Na rysunku 8 porównano koszty wprowadzenia nowej technologii i osiąmane oszczędności. Ponieważ oszczędności te odpowiadają w przybliżeniu dotychczasowym kosztom funkcjonowania trawialni, toteż zysk netto zakładu osiąga wartość 423 tys. $\$/\text{a}$, natomiast czas zwrotu inwestycji wynosi:

$$2.200.000 / (1.512.000 - 869.000) = 3,42 \text{ a}$$

Porównując czas zwrotu inwestycji w przypadku elektrodializy bipolarnej i dializy dyfuzyjnej (do odzyskiwania kwasów azotowego i fluorowodorowego) można zauważyć, że parametr ten jest na porównywalnym poziomie (odpowiednio 3,42 roku i 3,02 roku). Elektrodializa bipolarna jest jednak procesem kosztownym – zarówno pod względem inwestycyjnym, jak i eksploatacyjnym, natomiast jej niewątpliwą zaletą



Rys. 8. Porównanie kosztów elektrodializy bipolarnej i oszczędności w wyniku odzyskania kwasów azotowego i fluorowodorowego ze ścieków po trawieniu metali (AQUATECH Systems)

jest bardzo wysoki stopień odzyskania składników ze ścieków (wyższy niż w procesie dializy dyfuzyjnej) oraz minimalna ilość odpadów.

Aspekty ekonomiczne odzyskiwania soli metali w procesie elektrodializy monopolarnej

Firma Asahi Glass zastosowała elektrodializę do odzyskiwania soli niklu z wody z płukania po galwanizacji [12]. Stężenie niklu w wodzie płuczącej 1° wynosi $5 \text{ gNi}/\text{dm}^3$. W procesie elektromembranowym stężenie niklu zostaje obniżone do $4,65 \text{ gNi}/\text{dm}^3$. Woda jest zawracana do płukania, a otrzymany koncentrat (zawierający $83 \text{ gNi}/\text{dm}^3$) jest kierowany bezpośrednio do kąpieli galwanizerskiej. Według firmy Asahi Glass, przy ilości wody z płukania $3 \text{ m}^3/\text{h}$, koszty procesu są następujące:

– koszt instalacji do elektrodializy: 70 tys. $\$/\text{a}$,

– spłata inwestycji (7 lat, 9%): 12,7 tys. $\$/\text{a}$,

– koszt eksploatacji urządzeń do elektrodializy: 3,4 tys. $\$/\text{a}$.

W związku z powyższym, całkowity koszt wprowadzenia nowej technologii do galwanizerni wynosi 16,1 tys. $\$/\text{a}$, natomiast osiąmane oszczędności, które są wynikiem pracy instalacji do elektrodializy, obejmują:

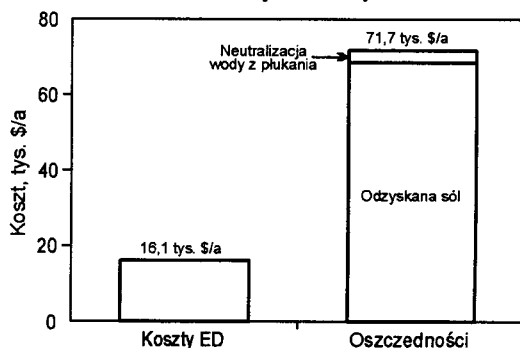
– odzyskany siarczan niklu ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $3.460 \text{ kg}/\text{miesz}$),

$$3460 \cdot 12 \cdot 1,65 \approx 68,5 \text{ tys. } \$/\text{a}$$

– zaoszczędzone koszty neutralizacji wody z płukania po galwanizacji (koszt NaOH):

$$(3460/132) \cdot 40 \cdot 12 \cdot 0,25 \approx 3,2 \text{ tys. } \$/\text{a}$$

Sumaryczne oszczędności wynoszą więc 71,7 tys. $\$/\text{a}$. Na rysunku 9 można zauważyć, że osiągnięte oszczędności są kilkakrotnie większe od poniesionych kosztów. Z tego



Rys. 9. Porównanie kosztów elektrodializy i oszczędności w wyniku odzyskania soli niklu z wody z płukania po galwanizacji (Asahi Glass)

względem czasu zwrotu inwestycji jest w tym przypadku bardzo krótki:

$$70.000/(71.700 - 3400) = 1,02 \text{ a.}$$

Tak korzystne wyniki ekonomiczne są przede wszystkim skutkiem wysokiej wartości rynkowej soli niklu.

Wnioski

♦ Dialityczne procesy membranowe (dializa dyfuzyjna, elektrodializa bipolarna oraz elektrodializa monopolarna) umożliwiają skuteczne odzyskiwanie kwasów lub soli metali ze ścieków przemysłowych. W wyniku tego znacząco obniża się zużycie chemikaliów stosowanych w procesie produkcyjnym oraz do neutralizacji ścieków. Ponadto, oczyszczone ścieki zawierają mniejszą ilość soli.

♦ Odzyskiwanie kwasów ze zużytych kąpeli trawiących metodą dializy dyfuzyjnej jest ekonomicznie uzasadnione, nawet przy niskiej wartości rynkowej kwasu. Zarówno w przypadku kwasów siarkowego oraz kwasu azotowego i fluorowodorowego, koszt wprowadzenia nowej technologii (tj. dializy dyfuzyjnej) jest niższy od kosztu tradycyjnej technologii opartej na neutralizacji ścieków.

♦ Elektrodializa z membraną bipolarną stanowi alternatywę dla dializy dyfuzyjnej w zakresie odzyskiwania kwasów ze ścieków po trawieniu metali. Proces ten charakteryzuje się bardzo wysoką skutecznością odzyskiwania składników (nawet do 99%), toteż zapotrzebowanie na dodatkowe chemikalia w zakładzie jest minimalne. Z powodu wysokich kosztów inwestycji, atrakcyjny czas zwrotu poniesionych nakładów osiąga się w przypadku odzyskiwania kosztownych kwasów, tj. azotowego i fluorowodorowego.

♦ Odzyskiwanie metodą elektrodializy soli metali z wody z płukania po galvanizacji jest procesem szczególnie atrakcyjnym ekonomicznie. Koncentrat soli metalu jest kierowany bezpośrednio do kąpeli powlekającej, a woda (o obniżonej zawartości soli) może być wykorzystana jako woda płuczająca. Pozwala to na zamknięcie obiegu wody w zakładzie oraz na znaczące zmniejszenie zużycia soli metalu i środków do neutralizacji.

LITERATURA

1. K. SCOTT: Handbook of industrial membranes. Elsevier, Oxford 1995.
2. R.W. BAKER: Membrane technology and applications. McGraw Hill, New York 2000.
3. H. STRATHMANN: Membrane separation processes: current relevance and future opportunities. *AIChE J.*, 2001, Vol. 47, No. 5, pp. 1077–1087.
4. I. NAKAMURA: Use of dialysis technique in metal finishing process. *New Materials New Processes*, 1983, No.2, pp. 166–175.
5. Y. KOBUCHI, Y. MATSUNAGA, Y. NOMA: Application of ion exchange membranes to the recovery of acids by diffusion dialysis and electrodialysis. In: *Synthetic Polymeric Membranes*. Walter de Gruyter & Co., Berlin–New York 1987, pp. 411–428.
6. R.K. NAGARALE, G.S. GOHIL, V.K. SHAHI: Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. *Adv. in Colloid Interface Sci.*, 2006, No. 119, pp. 97–130.
7. F. HELL, J. LAHNSTEINER, H. FRISHHERZ, G. BAUMGARTNER: Experience with full-scale electrodialysis for nitrate and hardness removal. *Desalination*, 1998, No. 117, pp. 173–180.
8. C. WISNIEWSKI, F. PERSIN, T. CHERIF *et al.*: Denitrification of drinking water by the association of an electrodialysis process and a membrane bioreactor: Feasibility and application. *Desalination*, 2001, No. 139, pp. 199–205.
9. C. HUTTER BYSZEWSKI, A. BOGEATZES: AQUATECH System – a commercial process to recycle spent pickle liquor. *Iron Steel Eng.*, 1988, Vol. 65, No. 3, pp. 40–44.
10. T. XU: Electrodialysis process with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection – a review. *Resources, Conserv. Recycl.*, 2002, No. 37, pp. 1–22.
11. J. JEONG, M.S. KIM, B.S. KIM *et al.*: Recovery of H₂SO₄ from waste acid solution by a diffusion dialysis method. *J. Hazard. Mat. B*, 2005, No. 124, pp. 230–235.
12. S. ITOI, I. NAKAMURA, T. KAWAHARA: Electrodialytic recovery process of metal finishing waste water. *Desalination*, 1980, No. 32, pp. 383–389.

Wiśniewski, J.A., Różańska, A. **Economic Aspects of Acid and Metal Salt Recovery from Industrial Effluents.** *Ochrona Środowiska* 2007, Vol. 29, No. 2, pp. 43–47.

Abstract: The paper includes a characterization of dialytic membrane processes, i.e. diffusion dialysis, monopolar electrodialysis and bipolar electrodialysis, and presents potential applications of these processes to the recovery of valuable substances from industrial effluents. Cost analysis was carried out for the recovery of inorganic acids (sulfuric, nitric and hydrofluoric) from metal-etching effluents, and the recovery of nickel salt from post-electroplating wash water. The costs involved in the implementation of the membrane technology into the treatment trains for the effluents from etching and electroplating plants were assessed and compared with the costs of the conventional treatment technology involving the neutralization of the effluents. In every instance the costs of implementing the membrane technology were found to be lower than those of

applying the conventional neutralization technology. As for the process of acid recovery from spent etching bath by diffusion dialysis, the repayment of the investment takes from 3 to 5 years even if the market price of the acid is low. Bipolar electrodialysis as a method of acid recovery from concentrated etching effluents is cost-effective when the market price of the acids is high. Of the membrane processes analyzed, monopolar electrodialysis was found to be particularly attractive (in economic terms) when used for the recovery of nickel salt from post-electroplating wash water. Owing to the high market price of nickel salt, relevant expenditure is repaid after only one year of operation of the electrodialysis system. What is more, the process yields water of a reduced nickel salt concentration and thus enables its reuse for rinsing purposes after electroplating.

Keywords: Diffusion dialysis, monopolar electrodialysis, bipolar electrodialysis, acid recovery, nickel salt recovery, capital costs, time of capital cost repayment.