

Použití elektrodialýzy s heterogenní bipolární membránou na recyklaci H_2SO_4 a NaOH z průmyslové odpadní vody

Jan Kinčl¹, Tomáš Jiříček¹, David Neděla¹, Natálie Václavíková¹, Michal Amrich¹, Amirmansoor Ashrafi¹, Jan Kroupa², Jiří Cakl², Petr Doleček², Bedřich Šiška², Bohumil Velen³, František Toman³, Dana Černínová⁴

¹ MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, CZ-47127 Stráž pod Ralskem, +420 487 805 238, jan.kincl@membrain.cz, www.membrain.cz

² Univerzita Pardubice, Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Studentská 95, CZ-53210 Pardubice

³ DIAMO s.p., o.z. GEAM, Máchova 201, CZ-47127 Stráž pod Ralskem

⁴ Česká membránová platforma o.s., Mánesova 1580, CZ-47001 Česká Lípa

Souhrn

Next version of heterogeneous bipolar membrane was developed and produced for pilot scale testing. New four compartment pilot module (salt, acid, base, electrode solution) was developed and produced. Pilot unit was developed and produced too and applied for treatment of wastewater coming from uranium production sludge water at GEAM Dolní Rozinka. Now sludge water is treated by combined technology of chemical and mechanical pretreatment, electrodialysis, reverse osmosis and evaporation with sodium sulfate as product. Addition of electrodialysis with bipolar membrane (EDBM) would decrease operating costs of the treatment by decreasing of caustic soda and sulfuric acid purchase. Treatment capacity should be also increased as well as treatment technology combination possibilities. Industrial size EDBM module and unit is being developed for this application. Available pilot scale results will be presented in the paper in detail together with planned implementation of EDBM technology into existing sludge water treatment technology and approximate estimation of EDBM economy.

Klíčová slova: electrodialysis, bipolar membrane, industrial waste water, caustic soda, sulfuric acid

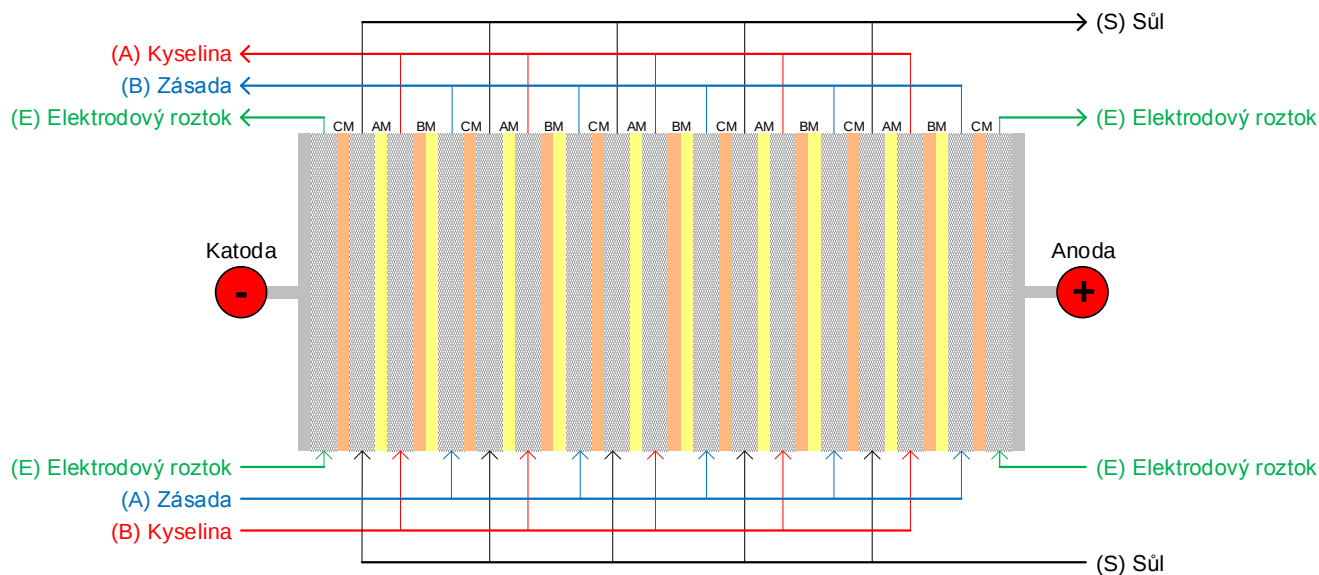
Úvod

Elektrodialýza s bipolární membránou je nyní průmyslově používána hlavně na recyklaci anorganických kyselin z průmyslových odpadních proudů, ve fermentačním způsobu výroby organických kyselin a na úpravy pH v potravinářství. Ačkoliv od první průmyslové aplikace elektrodialýzy s bipolární membránou (EDBM) v roce 1986 na recyklaci HF a HNO_3 z mořících lázní uplynulo již plných 30 let, aplikací stále není mnoho, proces se nestal běžnou chemických technologií. Hlavním omezením se zdá být vysoká cena homogenních bipolárních membrán (BM), která se promítá do investičních nákladů i do provozních nákladů kvůli pravidelným výměnám BM. Omezené je i použití EDBM z důvodu nízkých koncentrací produktů (kyselin, louhů) a nečistot pronikajících do produktů přes málo selektivní BM.

Tato omezení byla výchozím bodem pro návrh řešení. Investiční i provozní finanční náročnost EDBM s homogenní BM je snižována vývojem a použitím levnější heterogenní BM. Omezení koncentrací a čistotou však zůstávají, proto byla pro tento proces hledána oblast aplikace, kde nízké koncentrace a čistoty nevadí jejich použití. Jedním z nich je recyklace hydroxidu sodného a kyseliny sírové z roztoku síranu sodného vznikajícího jako hlavní produkt zpracování nadbilančních vod z odkaliště uranové rudy v DIAMO s.p. o.z. GEAM Dolní Rožinka. Současná technologie o.z. GEAM se skládá z mechanické a chemické předúpravy, kombinace membránových procesů (elektrodialýzy, reverzní osmózy) a krystalizační odparky. Technologie EDBM by měla o.z. GEAM přinést snížení nákladů na zpracování díky snížení nákupu čistého NaOH a H_2SO_4 a zvýšení možností pružné a ekonomické reakce na množství dešťových srážek, které poslední léta značně kolísá.

Teorie

Proces EDBM vyrábí kyseliny a zásady ze solí s pomocí rozkladu vody na rozhraní kationvýměnné a anionvýměnné složky BM působením stejnosměrného elektrického pole. V modulu jsou dále střídavě uspořádány kationvýměnné (CM) a anionvýměnné (AM) membrány, které oddělují roztoky soli (S), kyseliny (A), zásady (B) a elektrodového okruhu oplachujícího katodu i anodu (E) viz Obr. 1. Kationty ze solného okruhu S jsou taženy přes CM ke katodě a zadržovány na anionvýměnné vrstvě BM v okruhu zásady B. Anionty jsou ze solného okruhu S naopak taženy přes AM k anodě a zadržovány na kationvýměnné vrstvě BM v okruhu kyseliny A. Ke kationtům v okruhu zásady B jsou rozkladem vody uvnitř BM doplňovány ionty OH^- a k aniontům v okruhu kyseliny A ionty H_3O^+ .



Obr. 1: Princip procesu EDBM

Ze zapojení je zřetelné i koncentrační a čistotní omezení produktů. Malé a velice pohyblivé kationty H_3O^+ a OH^- jsou špatně zadržovány jak BM, CM i AM, prochází celým systémem a znovu rekombinují na vodu. Tento jev je tím vyšší, čím vyšší je koncentrace H_3O^+ a OH^- , tedy koncentrace kyselin a louhů. Zároveň se tím snižuje proudová účinnost procesu. I větší ionty (např. Na^+ i SO_4^{2-}) nejsou zadržovány membránami zcela, malá část kationtů prochází AM a aniontů CM. Kationvýměnná a anionvýměnná vrstva BM, na kterých z principu EDBM dochází k zadržování iontů soli, mají selektivitu ještě o něco nižší než standardní monopolární AM a CM, neboť požadavků na BM je mnoho (nízká cena, jednoduchá a opakovatelná výrobitelnost, vysoký výkon, nízká spotřeba energie na rozklad vody, mechanická a chemická stabilita v kyselinách i loužích) a ústí v kompromis i v selektivitě.

Všechny typy membrán mohou být jak homogenní, vyráběné chemickou cestou ve formě plochých folií, tak heterogenní, vyráběné namletím aktivní složky (iontovýměnné pryskyřice), jejím smícháním s pojivem (polyolefiny), vytlačení na extruderu do formy folie a zatlačení zpevňující polymerní textilie do polymerní směsi. Výhodami heterogenních membrán jsou nižší cena a vyšší mechanická a chemická stabilita, nevýhodami pak nižší výkon a vyšší spotřeba elektrické energie.

Jednotka EDBM se pak skládá z dílů obsluhujících takto sestavený modul. Základní jednotka EDBM obsahuje 4 čerpadla na cirkulaci 4 roztoků modulem, pojistné filtry zamezující vniku náhodných nečistot do tenkých komor s roztoky, zdroj stejnosměrného napětí, měřicí a regulační systém, čistící systém, vše umístěné na nerezových rámech.

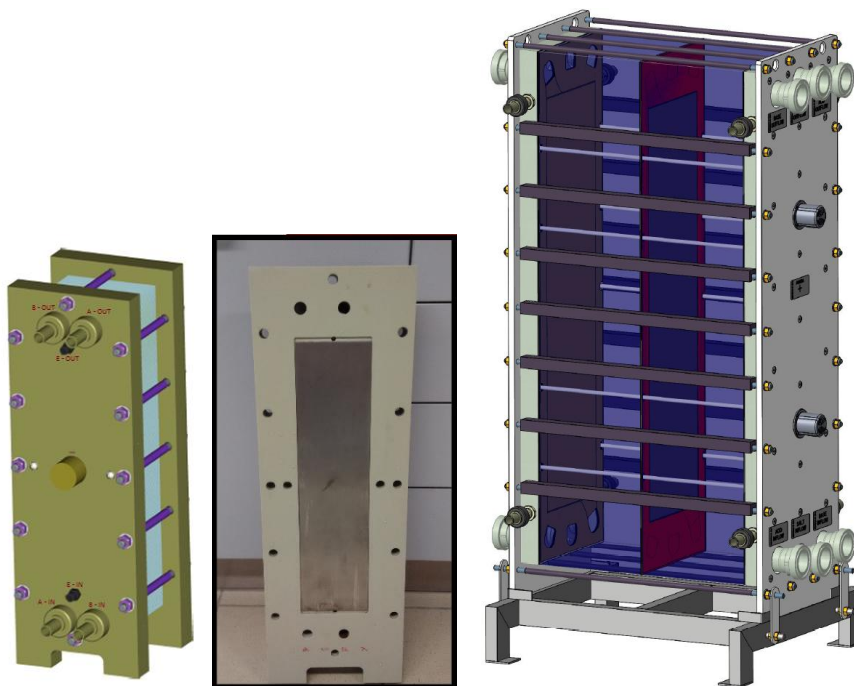
Vývoj komponent

Třetí verze heterogenní bipolární membrány BM3.0 se liší od předchozích hlavně jednodušší výrobou. Zatímco předchozí verze bylo třeba přelisovat za tepla, aby v membráně vznikla potřebná mikrostruktura, BM3.0 je vyráběna pouhou koextruzí při zachování výkonu, spotřeby elektrické energie, selektivity i chemické a mechanické odolnosti.



Obr. 2: Bipolární membrána BM3.0

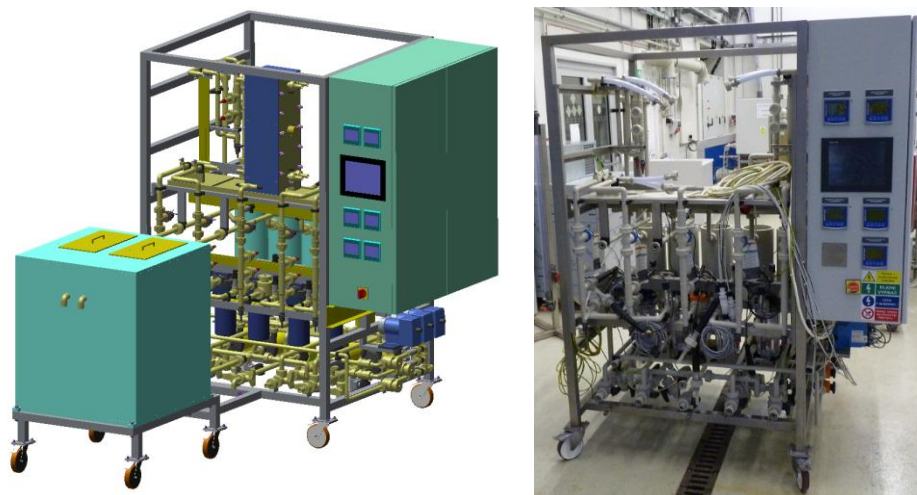
Modul EDBM složený z BM3.0 a Ralex® AM-PP a AM-PP byl zatím vyvinut ve dvou velikostech. Laboratorní modul EDBM-Z/3x5-0.8 s aktivní membránovou plochou 0,032 m² je určen na testování vyvíjených vzorků BM, stanovování prvních parametrů procesu a jejich rozsáhlé optimalizaci z hlediska kvality produktů i nákladů na jejich výrobu. Optimalizován byl hlavně cirkulační průtok, napětí, koncentrace produktů, tedy parametry mající vliv na výkon, spotřebu elektrické energie a proudovou účinnost. Pilotní modul EDBM-Y/3x25-0.8 s aktivní membránovou plochou 1 m² je určen na dlouhodobé ověření procesních parametrů a jejich stability a získání dat pro následné zvětšení měřítka na průmyslový modul EDBM-II/3x150-0.8 s aktivní membránovou plochou 62,4 m².



Obr. 3: Vlevo návrh pilotního modulu EDBM-Y, uprostřed vnitřní strana stahovací desky modulu EDBM-Y, vpravo návrh průmyslového modulu EDBM-II

Vyvinuté moduly laboratorní a pilotní velikosti splňují požadavky na vnější těsnost (úkap z modulu menší než $0,3 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$), vnitřní těsnost (přetok mezi okruhy menší než $0,024 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$), výkon (intenzita toku převáděných solí vyšší než $0,4 \text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$), spotřebu elektrické energie (proudová účinnost vyšší než 60%, spotřeba el. energie menší než 2 kWh/kg převedených solí) a čistotu produktů (vyšší než 85% pro louh i kyselinu).

K pilotnímu testování slouží jednotka P1 EDBM-Y. Jednotka obsahuje kromě základních funkcí také propracovaný systém měření a řízení umožňující záznam dat, dálkovou správu a provoz v režimu vsádkovém, feed-and-bleed i jednorůchodovém.



Obr. 4: Pilotní jednotka P1 EDBM-Y

Laboratorní a pilotní testy EDBM

Laboratorními testy byly navrženy a optimalizovány parametry sestavení modulu EDBM a jeho provozu.

Jako nejúčinnější se ukázalo tříkomorové uspořádání (sůl, kyselina, louh). Přídavek dalších ochranných komor s kyselinou, louhem nebo solí, neměl významný pozitivní vliv na proces, zatímco negativní vliv zvýšení složitosti zařízení a nákladů byl jasný. Snížení počtu okruhů na dva (tvorba báze z vody a kyseliny ze soli), které je hojně využíváno ve výrobě organických kyselin nebo recyklaci anorganických kyselin, se pro proces recyklace anorganické kyseliny i louhu neukázal také vhodný z důvodu ještě nižší čistoty a koncentrace produktů i výrazně snížené proudové účinnosti, což více než zakrylo přínos zjednodušení ze zlevnění systému ušetřením jednoho okruhu.

V tříkomorovém uspořádání byly v laboratorním měřítku optimalizovány i procesní parametry.

Z hlediska napětí se zdá optimem provozovat modul EDBM za napětí 3 V na triplet. Při zvětšení na 150 tripletů průmyslového modulu je stále možné pracovat do napětí 500 V, což je výhodné z hlediska bezpečnostního a legislativního. Zároveň má modul při tomto napětí již průmyslově dostačující výkony větší než $0,4 \text{ kg}$ převedených solí na m^2 aktivní plochy tripletů za hodinu.

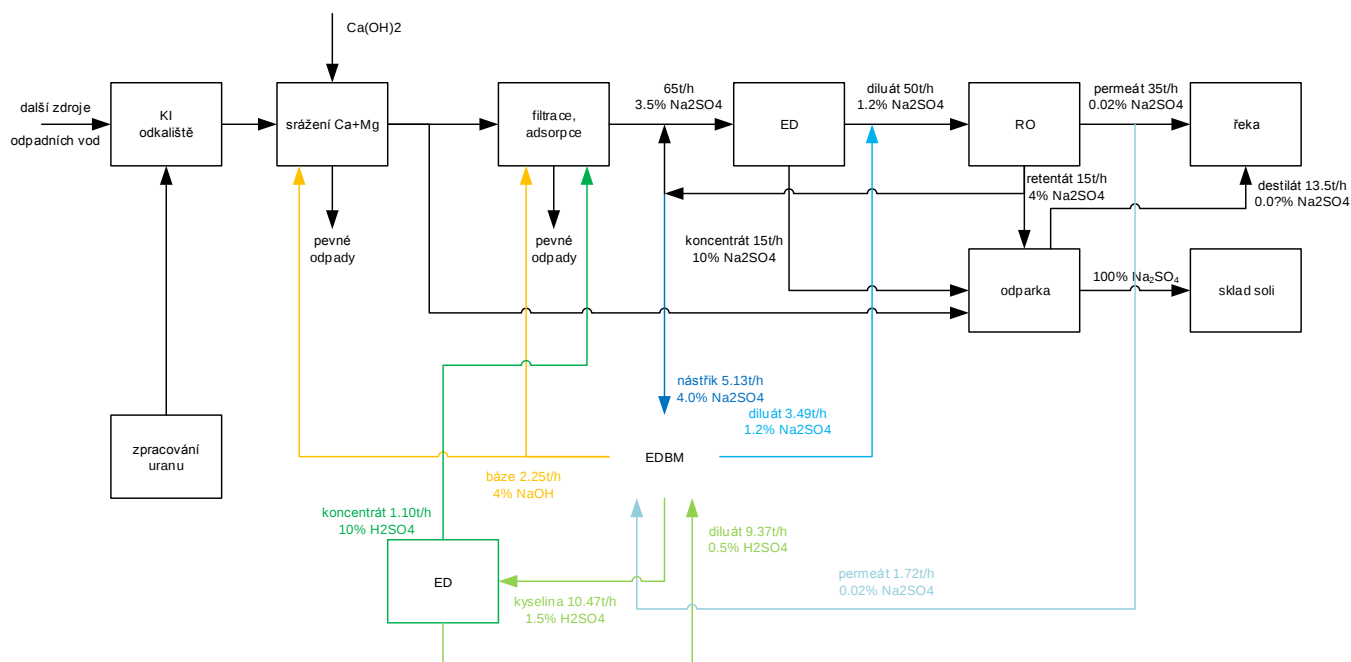
Z hlediska cirkulačního průtoku se ukázalo výhodné modul provozovat při co nejvyšších lineárních rychlostech toku. Spotřeba energie střídavého elektrického proudu na cirkulaci roztoků je řádově nižší než spotřeba energie stejnosměrného elektrického pole na transport iontů. Zvýšením lineární rychlosti se komora více promíchává, hydraulická mezní vrstva tvořící nemalý odpor je nižší a výkon rychle roste. Praktickým omezením je tlaková ztráta průmyslového modulu, která je odhadována na 0,5 bar při lineární rychlosti proudění 7 cm/s. Stabilita modulu je očekávána do 2,5 bar. Bude tedy možné dát za sebe sériově až 4 průmyslové moduly s tlakem na vstupu do prvního modulu 2,0 bar. Po průchodu solného roztoku 4 moduly dosáhne roztok požadovaného stupně odsolení a může opustit technologii, což je výhodné z hlediska jednoduchosti řízení a nákladů na měření a regulaci.

Z hlediska koncentrace produktů se osvědčila výroba 4% NaOH a 1,0% až 1,5% H₂SO₄. Při těchto koncentracích nedochází k vysokému znečištění louhu sírany a kyseliny sodnými ionty a proudová účinnost se pohybuje okolo cílených 60%. 4% NaOH je o.z. GEAM přímo využitelný, 1,0% až 1,5% H₂SO₄ je možné zahustit na stávající technologii elektrodialýzy na použitelný 10% roztok.

Krátkodobé pilotní testy s dovezeným roztokem ověřily nalezené parametry, a daly (i přes zatím výraznější rozkolísanost) první reálná čísla pro zvětšení měřítka na průmyslové zařízení. Výkon se pohyboval okolo 0,47 kg převedených solí na m² za hodinu, proudová účinnost okolo 57% a spotřeba elektrické energie okolo 2,1 kWh na kg převedených solí. Nyní probíhá dlouhodobá pilotáž na o.z. GEAM, která má za cíl ověřit dlouhodobou stabilitu membrán a parametrů celého procesu včetně rizik zanášení špatně rozpustnými anorganickými solemi v zásaditém okruhu a růstu mikroorganismů v neutrálním solném okruhu.

Ekonomická studie

Za předpokladu podobnosti provozu mezi pilotním a průmyslovým měřítkem lze stanovit první odhad nákladů. Zapojení EDBM do současné technologie je naznačeno na Obr. 5. Vstupem EDBM je RO retentát obsahující cca 4% Na₂SO₄ v množství 5,13 t/h a RO permeát v množství 1,72 t/h. Produktem EDBM je 3,49 t/h diluátu obsahujícího 1,2% Na₂SO₄, který je míchán s diluátem ED a vstupuje na zahuštění na RO. Dalšími produkty EDBM jsou 2,25 t/h 4% NaOH, který je přímo použit do současných provozů, a 10,47 t/h 1,5% H₂SO₄, která je dále zahušťována na současně ED na 1,10 t/h 10% H₂SO₄, přičemž 9,37 t/h diluátu ED obsahujícího 0,5% H₂SO₄ je vráceno zpět do EDBM na tvorbu kyselinového okruhu. Kapacita současné ED potřebná na zahušťování H₂SO₄ je uvolněna snížením množství solí natékajících do ED odvedením části RO retentátu do EDBM.



Obr. 5: Procesní schéma zapojení EDBM do technologie zpracování nadbilanční vody z odkaliště o.z. GEAM

Při ceně elektrické energie 0,064 €/kWh a provozu EDBM 300 dní v roce jsou provozní náklady a jejich rozložení uvedené v Tab. 1. Elektrická energie tvoří 86% z celkových provozních nákladů. Zbýlých 14% tvoří náhradní díly EDBM (membrány, rozdělovače, elektrody).

	Provozní náklady [€/rok]	Podíl na celkových provozních nákladech [%]
--	-----------------------------	--

Elektrická energie	170 236	86
Voda (RO permeát)	0	0
Chemikálie	62	0
Náhradní díly	27 326	14
Odpady	0	0
Celkové provozní náklady	197 624	100

Tab. 1: Provozní náklady EDBM

Při cenách 210 €/t 50% NaOH a 55 €/t 94% H₂SO₄ je hodnota louhů a kyselin vyrobených EDBM 317 034 €/rok. Už tedy jen ušetřeným nákupem NaOH a H₂SO₄ se technologie EDBM dostává do provozního zisku 119 410 €/rok. Dalšími zatím nevyčíslenými výhodami jsou zvýšení kapacity zpracování vody z odkaliště a také zvýšení možností kombinací technologií v závislosti na kapacitních potřebách zpracování. Například v suchých měsících by EDBM mohla nahradit provoz drahé krystalizační odparky, produktem zpracování by tak byly kyseliny a louhy namísto krystalického Na₂SO₄.

Závěr

Nová heterogenní bipolární membrána BM3.0 použitá v nových modulech EDBM umožňuje rozklad solí na kyseliny a louhy s výkonem větším než 0,4 kg/m².h při proudové účinnosti okolo 60% a spotřebě elektrické energie okolo 2,1 kWh/kg pro případ rozkladu Na₂SO₄. Použití EDBM v technologii zpracování nadbilančních vod z odkaliště uranové rudy DIAMO s.p. o.z. GEAM je výhodné hlavně z důvodu snížení nákladů na zpracování snížením nákupu čistých louhů a kyselin a dále z důvodu zvýšení možností kombinací procesů pro ekonomické zpracování při různých požadavcích na kapacitu.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory Technologické agentury České republiky v rámci projektu TH10131077 „Výroba NaOH a H₂SO₄ z odpadního Na₂SO₄ pomocí elektrodialýzy s bipolární membránou“ a v rámci projektu LO1418 „Progresivní rozvoj Membránového inovačního centra“ podporovaného programem NPU I Ministerstva školství a tělovýchovy České republiky a s využitím infrastruktury Membránového inovačního centra.