

PhD értekezés tézisei (Tézisfüzet)

**Anioncserével kombinált membrános elektrolízisen
alapuló eljárás kimerült sósavas tűzihorganyzói
páclevek regenerálására**

Csicsovszki Gábor
okleveles anyagmérnök

Témavezető: Dr. habil Török Tamás
egyetemi docens
a műszaki tudományok kandidátusa



Miskolci Egyetem
Műszaki Anyagtudományi Kar
Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola
Vezető: Dr. Károly Gyula
egyetemi tanár
a műszaki tudományok doktora

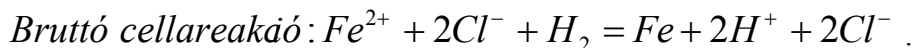
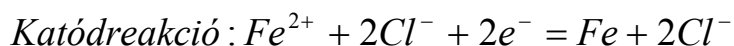
Témacsoport: Metallurgia

Miskolc
2006.

1. Kitűzött kutatási feladat

A tűzihorganyzó üzemekben világszerte jelentős mennyiségű sósavas kimerült páclé keletkezik, mely a hatályos jogszabályok alapján nem engedhető csatornába vagy élővízbe a határértéket meghaladó mértékben feldúsult toxikus kation-, anion-, adalékanyag- és zsírtartalma miatt. Kezelése ezért kötelező, melyet az üzemek jelentős része külső cégek segítségével, kisebb része helyben old meg. E területen a legelterjedtebb és leggazdaságosabb kezelési módszer még ma is az „egyszerű” neutralizálás, mely eljárással nagy mennyiségű veszélyes hulladéknak számító iszap keletkezik. A kezelés költségei jelentősek, a hulladék drága szállítása és deponálása miatt. Noha már léteznek sósavas páclevek savtartalmának regenerálására kifejlesztett eljárások, a módszerek ez esetben kevésbé gazdaságosak a neutralizálásnál, a folyamatok hatékonyságát és a termékek tisztaságát rontó cinktartalom és a technológia költséges beszerzése miatt. A tűzihorganyzók felől ezért egyre nagyobb az igény egy olyan *in situ*, rugalmas és kevés hulladék kibocsátással üzemeltethető regeneráló módszerre, mely szignifikánsan tudná csökkenteni a keletkező fáradt páclevekkel kapcsolatos kiadásokat.

Kutatásom célja ezért egy olyan eljárás laboratóriumi szinten történő megalapozása és kifejlesztése volt, mely képes a kimerült páclé sósavkoncentrációját mintegy 3-5 mol/dm³-re növelni, a vaskoncentrációját pedig 40-80 g/dm³-re csökkenteni. A páclé ilyen összetétel mellett alkalmassá válik arra, hogy újra oxidoldáshoz lehessen használni. Ezt elviekben elektrolízissel meg lehet oldani, ha a katódon vasat választunk le, az anódon pedig hidrogént oxidálunk a következő egyenletek szerint:



A felvázolt elektrokémiai folyamatok kielégítő áramhatásfokkal történő lejátszódása – mely fontos hatással van az elektrolízis energiafelhasználására – jelentős mértékben függ a választott körülményektől. Az értekezésemben ezért különféle módszerekkel vizsgáltam az egyes körülmények hatását a vas elektrolitikus leválaszthatóságára és egy saját kezűleg összeállított újszerű hidrogén-diffúziós anód^[15] protonok képzésére való alkalmazhatóságára. A fáradt páclevek membrános elektrolízissel történő tényleges regenerálhatóságát a kikísérletezett optimális katódos és anódos körülmények együttes betartásával tanulmányoztam egy membrános cellában, illetve az alkalmazott elektrolizáló áram változtatásának a hatását is meghatároztam az energiafelhasználásra.

Kutatásom másik alapvető célja az elhasznált tűziorganyzói páclevekben található cink eltávolításának a vizsgálata volt, mivel feltehetően jelentősen szennyezné a katódosan leválasztott vasat. A cink megfelelő kloridion koncentráció mellett stabilis negatív töltésű kloro-komplexeket képez, amelyek anioncserélő gyantán megköthetőek. Ezért egyensúlyi kísérletekkel vizsgáltam a cink anioncserével történő megköthetőségét a fáradt páclé összetételének a függvényében. Az egyensúlyi vizsgálatok eredményei alapján pedig ioncserélő oszlopban tanulmányoztam az ioncsere kinetikáját befolyásolható paraméterek

hatását, és meghatároztam az anioncserés elválasztás optimális körülményeit.

2. Elvégzett vizsgálatok

A szakirodalomban fellelhető optimális körülmények a vas elektrolitikus leválasztására magas hőmérsékletek ($\sim 90^{\circ}\text{C}$) alkalmazását javasolják. Ez viszont esetünkben kerülendő volt, mert – figyelembe véve az optimális körülményeket – a célként megfogalmazott 3-5 M HCl koncentrációt csak a katód- és az anódtér anioncserélő membránnal történő elválasztásával lehetett volna elérni, mely nem használható ilyen magas hőmérsékleteken.

A vasleválasztás újszerű, nem túl magas hőmérsékletet ($<60^{\circ}\text{C}$) alkalmazó optimális körülményeinek a meghatározására és a nem minden esetben egybeeső szakirodalmi eredmények tisztázására tehát szükség volt. Ennek megfelelően először potenciodynamikus elektrokémiai módszerrel polarizációs görbéket vettem fel, mellyel célt a rendszerben lejátszódó katódfolyamatok és azok különböző körülményektől való függésének a tisztázása volt.

Az erősen savas körülmények mellett a katódon levált vas egy része közvetlenül is visszaoldódhat, miközben hidrogén keletkezik. Ez rontja a vasra jellemző áramhatásfokot. A vas visszaoldódásának a mértékét több körülmény is befolyásolja, melyek tisztázását visszaoldósos vizsgálatokkal végeztem el.

A potenciodynamikus vizsgálat eredményei rámutathatnak az egyes körülmények katódfolyamatokra gyakorolt hatására, de a katódfolyamatok által kialakuló áramhatásfokról nem lehet pontos, kvantitatív képet alkotni

csak polarizációs görbék segítségével. Ez pedig minden elektrolízises módszer alkalmazhatóságának alapvető kritériuma. Ezért a vas elektrolitikus leválasztásának áramhatásfokát a szabad savkoncentráció, az áramsűrűség, az elektrolit hőmérséklete, a keverés intenzitása és a vas koncentráció különböző beállítási kombinációi mellett galvanosztatikus módszerrel vizsgáltam.

A kimerült tűzihorganyzói páclevek felerősítéséhez nemcsak a vastartalom csökkentésére, de a sósavkoncentráció egyidejű növelésére is szükség van. A sósav regenerálására esetünkben a hidrogén anódos oxidációja tűnt a legjobb megoldásnak, mivel e reakciónak kevésbé pozitív a standard elektródpotenciálja, mint a többi lehetséges anódos reakciónak a rendszerben. Fontos megemlíteni, hogy a hidrogén oxidációjával jelentős energia-megtakarítás is elérhető a bomlásfeszültség szignifikáns csökkenése miatt. Hidrogén-diffúziós anódokkal már kísérleteztek a réz-, cink-, nikkel- és ólommetallurgia területén, és ipari méretekben is vizsgálták alkalmazhatóságát a cink elektrolízisének. Vizsgálataik bebizonyították, hogy a cellafeszültséget akár 1,8-2 V-tal is lehet csökkenteni, mellyel 1,316 kWh/kg Zn fajlagos energiafelhasználást lehet elérni szemben a hagyományos cinkelektrolízis $\sim 3,3$ kWh/kg Zn fajlagos energiafelhasználásával.

A hidrogén-diffúziós anódok alkalmazhatóságát a HCl-koncentráció felerősítésére tehát mindenképpen érdemes volt megvizsgálni. Ezért kísérleteim célja egy saját kezűleg összeállított újszerű hidrogén-diffúziós anód polarizációs viselkedésének a tanulmányozása volt különböző körülmények között és az alkalmazhatósága határainak a meghatározása.

A kívánt 3-5 mol/dm³ sósav- és a 40-80 g/dm³ vaskoncentráció nem érhető el egy egyterű cellában, mert a vasleválás áramhatásfoka rohamosan csökken a HCl koncentráció növekedésével. Azaz már kb. 0,2 mol/dm³ HCl koncentrációnál zömében hidrogén fog leválni a katódon, mely meggátolja a kitűzött célok elérését. Ezért a katódteret mindenképpen el kell különíteni az anódtértől, ahol a sósavkoncentráció növekszik. Az elválasztást olyan anyaggal érdemes kivitelezni, amelyik visszatartja a protonok diffúzióját az anódtérből a katódtérbe, és engedi a Cl⁻-ionok fordított transzportját. Így elviekben a kimerült páclé a katódtérben vastalanítható, mialatt az anódtérben az előző körben vastalanított oldat sósavkoncentrációja növekszik. Erre a célra alkalmasnak a néhány évtizede kifejlesztett anioncserélő membránok mutatkoznak. Az anioncserélő membránok a szakirodalom alapján használhatóak sósav regenerálására, noha – koncentrált HCl oldatoknál – csak kis áramhatásfokok mellett. Kiderült továbbá, hogy a membránok típusainak (protonblokkoló, vagy nem) és az alkalmazott membrános áramsűrűségnek is fontos szerepe van még az áramhatásfok kialakításában.

Kísérleteim célja tehát a membrános elektrolízis alkalmazhatósága határainak a meghatározása volt – az elektródok működtetésére már előzőleg meghatározott optimális körülményeket alkalmazva – kimerült tűzihorganyzói páclevek regenerálására, illetve a módszer energiafelhasználásának a felfedése.

A cink kimerült pácléből történő szükséges eltávolításához – szakirodalmi eredmények alapján – az anioncsere módszerét választottam. A cink és vas ismert anioncserés szorpciós profiljai alapján elmondható, hogy a cink 1-2 mol/dm³ sósavkoncentráció mellett anioncserével jól

megköthető, miközben sem a fáradt páclevekre jellemző Fe(II) -, sem a kis mennyiségben jelenlévő Fe(III) -ionok nem kötődnek meg az anioncserélő gyantán. Ez alapot ad az elválasztásukra, noha a fáradt páclé nagy vas(II)-klorid koncentrációja miatt a cink megköthetősége jelentősen változhat. Éppen ezért szükség volt a cink anioncserés megköthetőségének egyensúlyi vizsgálatára a kimerült páclevekre jellemző vas(II)-klorid - és HCl alapú rendszerek együttes figyelembevételével.

Az optimális megköthetőségi intervallumok egyensúlyi meghatározása után oszlopos anioncserés kísérleteket hajtottam végre, mellyel a cink tényleges elválaszthatóságát vizsgáltam a páclétől egyéb, az ioncsere kinetikáját befolyásoló paraméterek függvényében.

3. Új tudományos eredmények (tézispontok)

- 1. Bizonyítottam, hogy a vas legalább 80 %-os áramhatásfokkal választható le 20°C-os elektrolit hőmérséklet, $\sim 0,05 \text{ mol/dm}^3$ -es HCl -koncentráció, 500-1000 A/m^2 -es katódos áramsűrűség, minimális áramoltatás és legalább – csak az elektrolitikus vastalanítás elején jellemző – 140 g/dm^3 -es vaskoncentráció alkalmazása mellett – grafitanódot használva. Azt is megállapítottam, hogy szükséges a cink előzetes eltávolítása a kimerült pácléből, mivel – az anolit és katolit elválasztásához szükséges anioncserélő membránra gyakorolt ismert káros hatása mellett – jelentősen szennyezi a leváló vasat.*

2. Meghatároztam, hogy lehetséges a hidrogén szelektív oxidációja az általam összeállított újszerű hidrogén-diffúziós anóddal, mégpedig függetlenül a sósavkoncentrációtól ($0,05\text{-}3\text{ mol/dm}^3$ tartományban) és a vaskoncentrációtól ($0\text{-}100\text{ g/dm}^3$ tartományban), 20°C -os hőmérsékleten, 2200 A/m^2 anódos áramsűrűségig.
3. Membrános elektrolízis-kísérletekkel megállapítottam, hogy a fenti optimális körülmények alkalmazása mellett $\sim 200\text{ kWh/m}^3$ elektromos energiafelhasználással cinkmentes fáradt páclevek vaskoncentrációja a katódterben a kívánt $\sim 80\text{ g/dm}^3$ -re csökkenthető, a sósavkoncentrációja az anódterben pedig az előírt $\sim 3,3\text{ mol/dm}^3$ -re növelhető, és az elektrolizáló áram – megengedett határokon belüli – változtatása nem eredményez energiafelhasználás változást.
4. Az egyensúlyi kísérletek során meghatároztam, hogy a kimerült tűzihorganyzói páclevekre jellemző $\sim 140\text{ g/dm}^3\text{ Fe-}$ és $0,5\text{-}1\text{ mol/dm}^3\text{ HCl-koncentrációknál}$ a cink anioncserével jól megköthető ($\lg D \approx 2,6$) és az egyensúlyi megoszlási hányadosa a legnagyobb a $\text{ZnCl}_2\text{-FeCl}_2\text{-HCl}$ rendszerben, illetve a vas ebben a tartományban nem kötődik meg. Továbbá az is bebizonyosodott, hogy a cink az anioncserélő gyantáról hatékonyan csak $0,1\text{-}0,2\text{ mol/dm}^3$ -nél kisebb összes Cl^- -ionkoncentráció mellett eluálható.
5. Az oszlopos anioncserés kísérletek folyamán bizonyítottam, hogy kimerült Fe-Zn-HCl -páclevekben a cinkkoncentráció 1 BV/h átfolyási sebesség és $\sim 3\text{ g/dm}^3$ kiindulási cinkkoncentráció

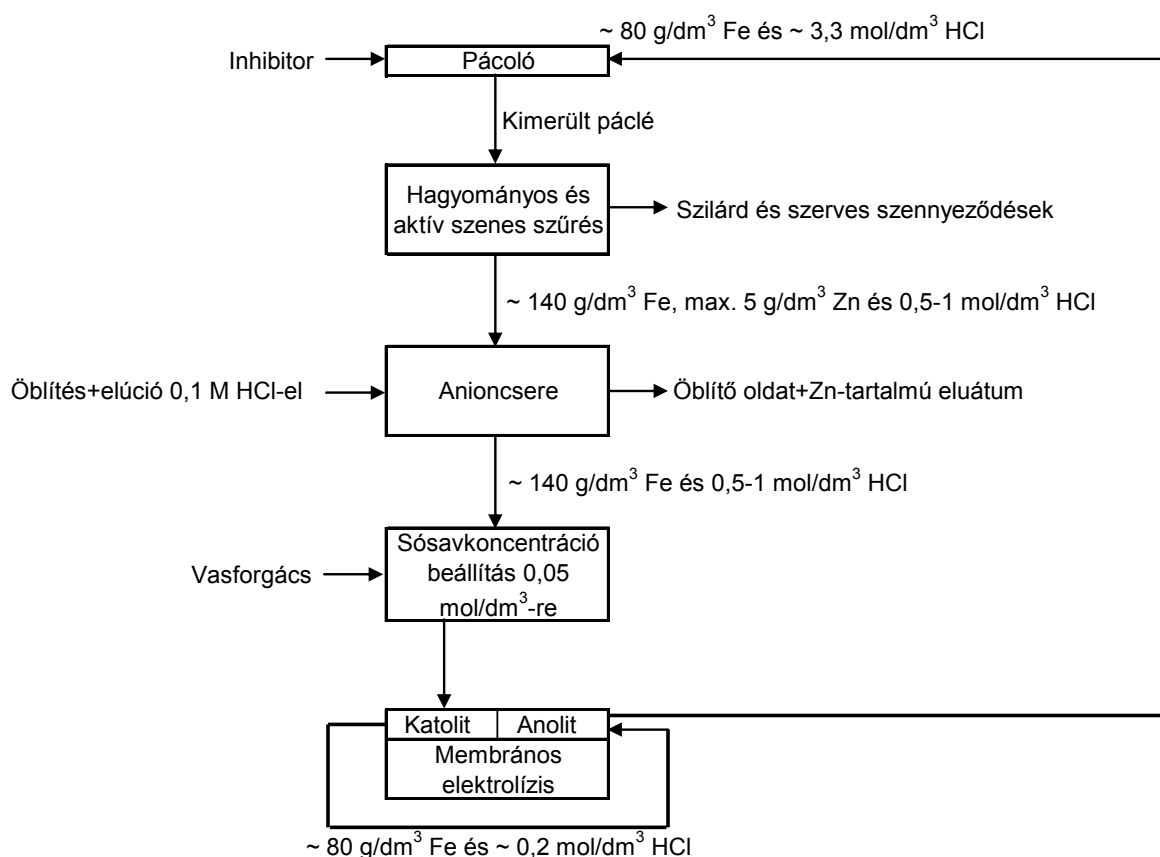
alkalmazása mellett legalább háromszoros gyantaágy térfogatnyi (BV) oldat feldolgozása során a céloknak megfelelően minimálisra, $0,01 \text{ mg/dm}^3$ alá csökkenthető. Továbbá meghatároztam, hogy egy előzetes szakaszos anioncserés érintkeztetéssel nagy cinktartalmú ($\sim 36 \text{ g/dm}^3$) kimerült Fe-Zn-HCl-páclevek cinkkoncentrációja 80 perc után és a maximális kapacitás alapján számított szükséges gyanta mennyiség alkalmazásával közel 10 mg/dm^3 -re csökkenthető.

- 6. A laboratóriumi szinten kifejlesztett anioncserével kombinált membrános elektrolízisen alapuló eljárás képes max. $\sim 5 \text{ g/dm}^3$ Zn tartalmú kimerült tűzihorganyzói páclevek teljes körű regenerálására a következő – 1 m^3 elhasznált páclé regenerálásra vonatkoztatott – kalkulált nettó működési költségek mellett: inhibitor, 320 Ft; sósav, 20 Ft; vasforgács, 520 Ft; hidrogén, 5 437 Ft; elektromos energia, 3 400 Ft; szilárd és szerves szennyeződések kezelése, 180 Ft; öblítőoldatok és a Zn tartalmú eluátum kezelése, 5 400 Ft; leválasztott vas (bevétel), 2 800 Ft; összesen, **12 477 Ft** (a neutralizálás 1 m^3 elhasznált páclé kezelésére és 1 m^3 friss páclé készítésére vonatkoztatott költségei: kezelés, 90 000 Ft; sósav 14 500 Ft; inhibitor, 320 Ft; összesen, **104 820 Ft**).*

4. Új tudományos eredmények hasznosítása

A laboratóriumi szinten kifejlesztett eljárás (1. ábra) – mely képes max. $\sim 5 \text{ g/dm}^3$ cinkkoncentrációjú kimerült sósavas tűzihorganyzói páclevek teljes regenerálására csekély hulladékkibocsátás mellett – alkalmazhatóságát gazdasági mutatói fogják eldönteni. A laboratóriumi

eredményeken alapuló gazdasági következtetések csak közelítő értékek, és nem adnak választ néhány olyan fontos kérdésre, mint az anioncserélő membrán és a hidrogén-diffúziós anód élettartama, a beruházási- és egyéb amortizációs költségek.



1. ábra. A kidolgozott eljárás folyamatábrája

Mindazonáltal a laboratóriumi eredmények alacsony működési költségeket (nettó ~ 12 000 Ft/m³ elhasznált páclé), minimálisnak tekinthető vegyszerfelhasználást és hulladékkibocsátást vetítenek előre. Az eljárás több befektető érdeklődését is felkeltette, hiszen a jelenleg használt neutralizálás költségei (nettó ~ 105 000 Ft/m³ fáradt páclé) jelentősek, és csak a magyar tűzihorganyzó üzemekben évente összesen kb. 2000-5000 m³ mennyiségben keletkezik elhasznált páclé. A legutóbbi szóbeli megállapodások alapján egy pályázatot fogunk beadni egy felületkezelés

területén tevékenykedő céggel együttműködve az eljárás félüzemi méretekben történő kifejlesztésére és kipróbálására.

5. Publikációs jegyzék

1. Gábor Csicsovszki, Tamás Kékesi, Tamás I. Török, 2006: A clean method applying anion-exchange separation and membrane-electrolysis to regenerate Fe-Zn-HCl spent pickling liquors, Proceedings of TMS 2006 Annual Meeting, San Antonio, 427-436.
2. Gábor Csicsovszki, Tamás Kékesi, Tamás I. Török, 2006: A clean method applying anion-exchange separation and membrane-electrolysis to regenerate Fe-Zn-HCl spent pickling liquors, Előadás, TMS 2006 Annual Meeting San Antonio.
3. Gábor Csicsovszki, Tamás Kékesi, Tamás I. Török, 2005: Preparation of Pure Iron and Zinc Solutions from Spent HCl Pickling Liquors by Anion Exchange, Poszterelőadás, EuroMat Int. Conf., Prága.
4. Gábor Csicsovszki, Tamás Kékesi, Tamás I. Török, 2005: Selective recovery of Zn and Fe from spent pickling solutions by the combination of anion exchange and membrane electrowinning techniques, Hydrometallurgy, Vol. 77, Issues 1-2, 19-28.

5. Mihalik Árpád, Csicsovszki Gábor, 2005: Cink- és cinktartalmú hulladékok újrafeldolgozása I., Tűzihorganyzás, IV. Évfolyam, 1. szám, 7-12.
6. Gábor Csicsovszki, Tamás Kékesi, Tamás I. Török, 2005: Investigation of the Current Efficiency of Iron Deposition from HCl Solutions, Proceedings of MicroCAD 2005 International Conference, University of Miskolc, 1-6.
7. Gábor Csicsovszki, Tamás Kékesi, Tamás I. Török, 2005: Investigation of the Current Efficiency of Iron Deposition from HCl Solutions, Előadás, MicroCAD 2005 International Conference, University of Miskolc.
8. Csicsovszki Gábor, Kékesi Tamás, Török I Tamás, 2004: Vas elektrolitikus leválasztása kloridos közegből, Műszaki Anyagtudományi Kar Szekciókiadványa, Doktoranduszok Fóruma 2004, 37-46.
9. Gábor Csicsovszki, Tamás Kékesi, Tamás I. Török, 2004: Ion-Exchange Membrane Techniques for the Regeneration of Industrial Process Solutions, Acta Metallurgica Slovaca Vol. 2/2004, 51-59.
10. Gábor Csicsovszki, Tamás Kékesi, Tamás I. Török, 2004: Ion-Exchange Membrane Techniques for the Regeneration of

Industrial Process Solutions, Előadás, Quo Vadis Hydrometallurgy 4th International Conference, Kosice, Slovakia.

11. Gábor Csicsovszki, Zoltán Fecske, Tamás I. Török, 2004: Preliminary Experiments on Developing a Novel Treating Technique for Hydrochloric Acid Containing Spent Pickling Solutions, Előadás, MicroCAD 2004 International Conference, University of Miskolc.
12. Gábor Csicsovszki, Zoltán Fecske, Tamás I. Török, 2004: Preliminary Experiments on Developing a Novel Treating Technique for Hydrochloric Acid Containing Spent Pickling Solutions, Proceedings of MicroCAD 2004 International Conference, University of Miskolc, 31-36.
13. Csicsovszki Gábor, Török I. Tamás, 2003: Galvánipari fémtartalmú hulladékok, Poszterelőadás, Miskolci Egyetem Anyag- és Kohómérnöki Karának Tudományos Ülése.
14. Csicsovszki Gábor, Török I. Tamás, 2003: Használt sósavas fémklorid oldatok regenerálása, Poszterelőadás, Miskolci Egyetem Doktoranduszok Fóruma 2003.