

การนำกรดโครมิกจากน้ำทิ้งที่มาจากกระบวนการชุบโครเมียมกลับมาใช้อีกด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน



นายอุสาทะ กันอุลีน

ศูนย์วิจัยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาด้านหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

แผนกวิชาวิศวกรรมสุขาภิบาล

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

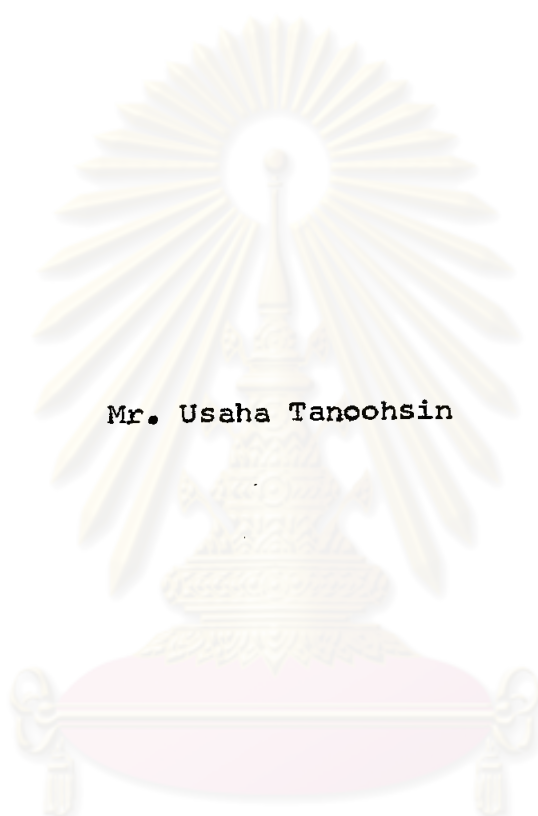
พ.ศ. 2522

008596

i 15382370

๘

CHROMIC ACID RECOVERY FROM CHROMIUM PLATING WASTE BY ION EXCHANGE



Mr. Usaha Tanoohsin

คุณยวิทย์ทรัพย์ากร  
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering

Department of Sanitary Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University


1979

Thesis Title      Chromic Acid Recovery from Chromium Plating  
                                 Waste by Ion Exchange  
By                      Mr. Usaha Tanoohsin  
Department        Sanitary Engineering  
Thesis Advisor    Thongchai Panswad, Ph.D.

---

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University  
in partial fulfillment of the requirements for the Master's Degree.

.....Dean of Graduate School  
( Associate Professor Pradit Bunnag, Ph.D. )  
Thesis Committee



..... Chairman  
( Professor Surin Setamanit, Ph.D. )

..... Member  
( Associate Professor Weerawan Pattamapirat, M.Sc. )

..... Member(Thesis Co-advisor)  
( Assistant Professor Paipan Phornprapha, B.Sc. Hons.)

..... Member(Thesis Advisor)  
( Thongchai Panswad, Ph.D. )

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การนำกรดโครมิกจากน้ำทิ้งที่มาจากกระบวนการชุบโครเมียมกลับมาใช้อีกครั้ง ด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน
ชื่อนิสิต	นายอุสาหะ ต้นอุสิน
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร. ชงชัย พรหมสวัสดิ์
แผนกวิชา	วิศวกรรมสุขาภิบาล
ปีการศึกษา	พ.ศ. 2521

### บทคัดย่อ

การทดลองได้ใช้ระบบแลกเปลี่ยนไอออนซึ่งประกอบด้วย strong acid cation exchanger column และ strong base anion exchanger column ต่ออนุกรมเพื่อจับประจุบวกและลบในน้ำทิ้ง และใช้ strong acid cation exchanger column อีกชุดหนึ่ง สำหรับแลกเปลี่ยนประจุกับ  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  จากการ regenerate ของ strong base anion exchanger column ให้กลายเป็นกรดโครมิกกลับมา column ที่ใช้ทั้งหมดทำด้วยท่อ พีวีซี ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง  $2\frac{1}{2}$  นิ้ว สูง 120 ซม. บรรจุด้วยเรซิน column ละ 2 ลบ.คม. การ demineralization ใช้อัตราการไหลของน้ำทิ้ง 16 BV ต่อชั่วโมง จากการทดลองพบว่า ด้วยน้ำทิ้งเติมที่มีความเข้มข้น 100 มก./ลบ.คม. Cr VI น้ำที่ออกจากระบบฯ มีค่า Cr VI ความเข้มข้นตั้งแต่ trace จนถึง 0.18 มก./ลบ.คม. Cr VI ที่ 200 BV. สามารถปล่อยทิ้งไปได้ โดยก่อให้เกิดอันตรายต่อสภาพแวดล้อมน้อยที่สุด หรืออาจนำกลับมาใช้เป็นน้ำล้าง ในกระบวนการชุบโลหะอีกครั้งได้

เมื่อ strong base anion exchanger หมดประสิทธิภาพแล้ว จะ regenerate ได้ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ในการทดลองนี้ได้ใช้สารละลายดังกล่าวที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน เริ่มตั้งแต่ 3.5 % ถึง 15 % โดยน้ำหนัก พบว่า

๖  
 ความเข้มข้น 7.5 % โดยน้ำหนัก หรือ 162.5 กรัมโซเดียมไฮโครอไซด์/ลบ.คม.  
 เรซิน ที่อัตราการล่าง 4.5 BV/ชม. โดยให้ความเข้มข้นสูงสุดของ  $Na_2Cr_2O_7$  สูงสุด  
 ถึง 22,422 มก./ลบ.คม. Cr VI นอกจากนี้ยังพบว่า ถ่านาสารละลาย  $Na_2Cr_2O_7$   
 ซึ่งถูกขับออกมาขณะ regenerate เฉพาะส่วนที่เข้มข้นนำไปผ่าน recovery column  
 แล้วจะได้กรดโครมิกที่มีความเข้มข้นสูงถึง 7,688 มก./ลบ.คม. Cr VI จากสาร  
 ละลาย  $Na_2Cr_2O_7$  ซึ่งมีความเข้มข้น 14,922 มก./ลบ.คม. Cr VI กรดโครมิก  
 ที่ recover ได้นี้สามารถนำไปประหม่น้ำออกจนกระทั่งมีความเข้มข้น 130,000-  
 200,000 มก./ลบ.คม. Cr VI ซึ่งนำกลับมาใช้ในการชุบโลหะได้โดยเสียค่าใช้จ่าย  
 ในการกระทำดังกล่าวนี้ในอยดง



Thesis Title      Chromic Acid Recovery from Chromium Plating  
Waste by Ion Exchange.  
Name                Mr. Usaha Tanoohsin  
Thesis Advisor    Dr. Thongchai Panswad  
Department        Sanitary Engineering  
Academic Year    1978

ABSTRACT



An ion exchange system consisting of a strong acid cation exchanger column and a strong base anion exchanger column was used as the demineralizing unit. Another strong acid cation exchanger column was used as a recovery column, converting  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (resulting from the regeneration of the strong base anion exchanger column) into  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . All the column used, were made of 6.35 cm. diameter PVC pipe with the height of 120 cm. and filled with 2 cu.dm. of exchanger resins. The demineralization flowrate was 16 BV/hour. From the experiments, with the synthetic waste concentration of 100 mg./cu.dm. Cr VI, the effluent at 200 BV were found to be from as low as trace to 0.18 mg./cu.dm. Cr VI. Consequently, it could be disposed with minimum harmful effect to the environment or reused as the process rinsing water.

The exhausted strong base anion exchanger column was regenerated with sodium hydroxide solutions of different concentrations ranging from 3.5 to 15 per cent by weight. It was found that, with

counter current flow regeneration, the optimum result was obtained at 7.5 per cent by weight NaOH concentration (162.5 gm. NaOH/cu.dm. of resin) with 4.5 BV/hour regeneration flowrate. The peak concentration in eluted  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  was as high as 22,422 mg./cu.dm. Cr VI. It was also evident that if only the concentrated portions of the eluted  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  solution were separated and passed through the recovery column, the  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  solution of 7,688 mg./cu.dm. Cr VI concentration could be obtained from the 14,922 mg./cu.dm. Cr VI concentrated  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  solution. This chromic acid solution can be further evaporated in order to achieve a solution of 130,000 to 200,000 mg./cu.dm. Cr VI at less expense, then, the evaporated solution can be directly reused for the electroplating process.

ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ACKNOWLEDGEMENTS



The author wishes to express his gratitude to Dr. Thongchai Panswad, his thesis advisor, for his guidance and advice during the course of this work and for the time he spent during the preparation of this report. He is also indebted to Asst. Prof. Paipan Phornprapha for her advice; to Mr. Sombat Cattapan for his suggestions in the laboratory; and to all his friends, especially, Mr. Kraisorrn Udomratn and Mr. Pipat Pooripunyakun, for their help and encouragement.

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## TABLE OF CONTENTS

CHAPTER	TITLE	PAGE
	Title Page	i
	Thesis Approval	iii
	Abstract in Thai	iv
	Abstract in English	vi
	Acknowledgements	viii
	Table of Contents	ix
	List of Tables	xiii
	List of Figures	xiv
	List of Abbreviations	xviii
I	INTRODUCTION	1
	General Background	1
	Purposes of Research	2
	Scope of Investigation	3
II	LITERATURE REVIEW ON ELECTROPLATING WASTE	4
	General Background	4
	Chromium Plating Process	5
	Quantities and Composition of Electroplating Waste	7
	Sources of Electroplating Wastewater	7
	Treatment Methods Commonly Used for Rinsed Waster of Chromium Plating	9
	Conventional Methods	9
	Physical Methods	10



## TABLE OF CONTENTS (Cont'd)

CHAPTER	TITLE	PAGE
III	BACKGROUND IN ION EXCHANGE PROCESSES	12
	Introduction	12
	General Characteristics of Ion Exchange Resins	13
	Crosslinking	13
	Ion Exchange Kinetics and Reaction Rate	14
	Affinity and Selectivity	15
	Resin Capacity	16
	Characteristics of Strong Acid Cation, Weak Acid Cation, Strong Base Anion, and Weak Base Anion Resin	17
	Strong Acid Cation Exchangers (SAC)	17
	Weak Acid Cation Exchangers (WAC)	18
	Strong Base Anion Exchangers (SBA)	19
	Weak Base Base Anion Exchangers (WBA)	20
	Typical Operation Cycle of Ion Exchange Exhaustion or Operating Cycle of Ion Exchange Process	21
	Backwash of Ion Exchange Column	25
	Regeneration of Ion Exchange Resin	26
	Rinsing of Ion Exchange Resins	28
	Application of Ion Exchange to Chromium Containing Wastewater	29

## TABLE OF CONTENTS (Cont'd)

CHAPTER	TITLE	PAGE
IV	EXPERIMENTAL INVESTIGATION	33
	Experimental Apparatus	33
	Wastewater Used in the Study	33
	Experimental Program	38
	Sampling and Analysis	41
V	RESULTS AND DISSUSSIONS	43
	Characteristics of the Treated Effluents	43
	SBA Column Regeneration	46
	at Constant Volume of Regenerant	46
	at Constant Regeneration Level	51
	at Different Regeneration Levels	53
	at Different Regeneration Flowrate	53
	Results of Chromic Acid Recovery	62
	Sodium Content in Eluted Sodium dichromate and Recovered Chromic Acid Solutions	68
	Some Experiments on SBA Column Regeneration and Chromic Acid Recovery	77
	The Use of the Recovered Chromic Acid in Electro- plating Process	81
VI	SUMMARY, CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	82
	REFERENCES	86

TABLE OF CONTENTS (Cont's)

CHAPTER	TITLE	PAGE
APPENDICE		88
	Operation of the Experimental Unit	88
	Cr VI Values of Eluted $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ and Reclaimed $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	96
	Acidity of Reclaimed Chromic Acid	106
	Na Content of Reclaimed Chromic Acid	109
	General Guidance for Designing an Ion Exchange Unit	113
VITA		115

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF TABLES

TABLE	TITLE	PAGE
1	Composition of Chromium Baths	7
2	Volume of Chromium-Bearing Wastes from Typical Plating Operations in the Electroplating Industry	8
3	Characteristics of Duolite C-20 Strong Acid Cation Exchange Resin	34
4	Characteristics of Duolite A-102D Strong Base Anion Exchange Resin	34
5	Heavy Metal Removal by Ion Exchange Process	44
6	Heavy Metal Removal by Ion Exchange Process	45
7	Characteristics of Eluted $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ and Reclaimed $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ at Various NaOH Regenerant Concentrations	47
8	Characteristics of Eluted $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ and Reclaimed $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ at Various NaOH Regenerant Concentrations	52
9	Characteristics of Eluted $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ and Reclaimed $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	78
10	Steps of Operation of the Experimental Unit	89

## LIST OF FIGURES

FIGURE	TITLE	PAGE
1	Flow Diagram for Some Common Chrome Plating Process	6
2	Concentration History for Exhaustion of a Cation Exchange Bed	23
3	Typical Concentration History Curves	24
4	Concentration History for Regeneration of Cation Exchange Bed	24
5	Basic Diagram of Chromium Reclamation by Ion Exchange	30
6	General View of the Experimental Set-up	35
7	Flow Diagram of the Experimental Ion Exchange Process for Chromium Reclamation	36
8	Drawing of Experimental Ion Exchange Column	37
9	History Curve of SBA Column Regeneration at 3.5 to 15% by wt. NaOH Concentrations, Various Regeneration Levels	49
10	Peak and Composite Cr VI in $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ at Various NaOH Regenerant Concentrations Comparing Between Various R.L. & Constant R.L.	50
11	History Curve of SBA Column Regeneration at 3.5 to 15% by wt. NaOH Concentrations (R.L. 162.5 gm NaOH/cu.dm. Resin)	54
12	History Curve of SBA Column Regeneration at 3.5% NaOH Concentration	55

## LIST OF FIGURES (Cont'd)

FIGURE	TITLE	PAGE
13	History Curve of SBA Column Regeneration at 5.0% NaOH Concentration	56
14	History Curve of SBA Column Regeneration at 7.5% NaOH Concentration	57
15	History Curve of SBA Column Regeneration at 10.0% NaOH Concentration	58
16	History Curve of SBA Column Regeneration at 12.5% NaOH Concentration	59
17	History Curve of SBA Column Regeneration at 15.0% NaOH Concentration	60
18	History Curve of SBA Column Regeneration at Different Regeneration Flowrate	61
19	Chromic Acid Reclamation from $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Solutions at-63 3.5 to 15% by wt. NaOH Regenerant Concentrations (Various R.L.)	63
20	Chromic Acid Reclamation from $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Solutions at-64 3.5 to 15% by wt. NaOH Regenerant Concentrations (Constant R.L.)	64
21	Reclaimed Chromic Acid at Different Regeneration Flowrates of SBA Column	65
22	Chromic Acid Reclamation from Concentrated $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Solutions	66

## LIST OF FIGURES (Cont'd)

FIGURE	TITLE	PAGE
23 a	Cr VI Concentrations Comparing Between Feeding $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ and Reclaimed $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Solutions at Constant R.L.	67
23 b	Cr VI Concentrations Comparing Between Feeding $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ and Reclaimed $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Solutions at Various R.L.	67
24	Acidity of Reclaimed Chromic Acid at Various R.L. of SBA Column	69
25	Acidity of Reclaimed Chromic Acid at Constant R.L. of SBA Column	70
26	Acidity of Reclaimed Chromic Acid at Different Regeneration Flowrates of SBA Column	71
27	Relation Between Cr VI Concentration and Total Acidity of Reclaimed Chromic Acid	72
28	Na Content of Reclaimed Chromic Acid at Various R.L. of SBA Column	74
29	Na Content of Reclaimed Chromic Acid at Constant R.L. of SBA Column	75
30	Na Content of Reclaimed Chromic Acid at Different Regeneration Flowrate of SBA Column	76
31	History Curve of SBA Column Regeneration Using Dilute Eluted $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ from Previous Run following by NaOH 7.5% by wt. Concentration	79



## LIST OF FIGURES (Cont'd)

FIGURE	TITLE	PAGE
32	History Curve of SBA Column Regeneration Using Diluted Eluted $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ from Previous Run Following by NaOH 7.5% by wt. Concentration	80
33	Exhaustion Cycle of the Ion Exchange Pilot Plant	90
34	Backwashing Cycle of $\text{SAC}_1$ Column	91
35	Regeneration Cycle of SBA Column	92
36	Slow Rinsing Cycle of SBA Column	93
37	Fast Rinsing Cycle of $\text{SAC}_1$ Column	94
38	Chromic Acid Reclamation	95

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF ABBREVIATIONS

BV	Bed Volume (Volume of solution defined by times of resin's volume in the ion exchange column)
cu.cm.	Cubic centimeter
cu.dm.	Cubic decimeter
DVB	Divinylbenzene
meq.	Milli-equivalent
mg.	Milligram
PVC	Polyvinylchloride
RL	Regeneration Level (quantity of regenerant used per unit volume of the resin)
SAC	Strong Acid Cation Exchangers
SBA	Strong Base Anion Exchangers
WAC	Weak Acid Cation Exchangers
WBA	Weak Base Anion Exchangers

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย