

IVLRAPPORT

A89445

Refse

REGENERERINGSMETODER FÖR BETBAD VID JÄRN OCH STÅL- VERK

Östen Ekengren

B 959
Stockholm
September
1989

IVL
INSTITUTET FÖR VATTEN- OCH LUFTVÅRDSFORSKNING
SWEDISH ENVIRONMENTAL RESEARCH INSTITUTE

Organisation/Organization Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning Adress/Address Box 21060 100 31 Stockholm Telefonnr/Telephone 08-24 96 80	RAPPORTSAMMANFATTNING Report Summary Projekttitel och SERIX projektnr Anslagsgivare för projektet /Project sponsor STU Arbetsmiljöfonden Mekanförbundet
Rapportens titel och undertitel/Title and subtitle of the report REGENERERINGSMETODER FÖR BETBAD VID JÄRN- OCH STÅLVERK.	
Sammanfattning/Summary <p>I projektet har vi översiktligt studerat olika återvinningstekniker för betbad inom järn- och stålindustrin.</p> <p>Återvinning av både bunden och fri syra kan erhållas med äldre metoder som rostning och destillation men även med det nyligen framtagna systemet Aquatech som bl a bygger på kombinationer av jonselektiva membran. Metoderna kräver dock stora investeringar.</p> <p>För återvinning av fri syra synes syraretardation och dialys vara intressantast framförallt för fluorvätesyra och salpetersyra. För båda metoderna finns ett flertal referensanläggningar. Syraretardation har nyligen installerats i stor skala i Sverige av SCANACON.</p>	
Förslag till nyckelord samt ev anknytning till geografiskt område, näringsgren eller vattendrag/Keywords Pickling bath, regeneration, acid retardation, distillation, dialys, electrolysis, membranes	
Bibliografiska uppgifter/Bibliographic data IVL-publ. B 959	
Beställningsadress för rapporten/Ordering address IVL, Biblioteket Box 21060, S-10031 Stockholm, Sweden	

TILLKOMST

Krav på förbättrad produktivitet, ökad kvalitet, minskad energiförbrukning och en förbättrad inre och yttre miljö har medfört att intresset för att utveckla ny teknik har ökat. En utveckling mot en ökad slutningsgrad av vissa processer har skett, så även för vattenbaserade processer inom ytbehandlingsindustrin.

Denna publikation är en delrapport i projektet "Utveckling av slutna ytbehandlingsprocesser". Projektet har genomförts av IVL och IVF och är finansierat av Arbetsmiljöfonden, STU och Mekanförbundet. Följande delrapporter ingår i rapportserien "Utveckling av slutna ytbehandlingsprocesser".

Regenereringsmetoder för betbad vid järn & stålverk	IVL B 959
Ultrafiltrering och omvänd osmosfiltrering av avfettningsbad	IVL B 960
Sköljteknik vid ytbehandling	IVL B 961
Spara energi med rätt ventilation	IVL 89 635
Regenereringsmetoder för betbad vid elektrolytisk ytbehandling	IVF 89 636
Återvinningsteknik för zinkbad	IVF 89 637

Frågor beträffande innehållet i denna rapport kan ställas till Östen Eken-gren (IVL). Övriga rapporter kan beställas från IVL och IVF.

IVL
Box 21060
100 31 STOCKHOLM
Tel: 08-24 96 80

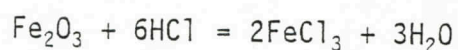
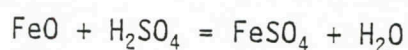
IVF
Mölnadalsv. 85
412 85 GÖTEBORG
Tel: 031-83 86 00

1. BETNINGSPROCESSER - TEKNIK OCH OMFATTNING

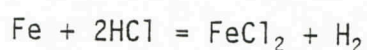
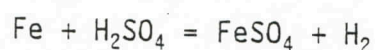
Vid upphettning av mjukt stål till höga temperaturer bildas på ytan ett oxidskikt. På de ädlare metallerna koppar, zink och aluminium bildas oxiderna något långsammare. Oxiderna bildar ingen god miljö för ytbeläggningar varför de måste avlägsnas. Detta görs i form av ett betningsförfarande. Vanligast med någon syra men även elektrolytisk betning förekommer.

Kolstål betas vanligtvis i saltsyra, svavelsyra eller fosforsyra. Legerade stål betas i syrablandningar av fluorvätesyra och salpetersyra (blandsyra). Koppar och kopparlegeringar betas i svavelsyra med eller utan tillsats av en oxiderande syra. Betning av aluminium utförs ofta i stark natriumhydroxidlösning men aluminiumbetningen kan även utföras med blandsyror.

Vid betningen reagerar järnoxiderna med syran enligt nedanstående exempel:



Emellertid tränger syran in mot den metalliska järnytan och följande reaktion inträffar:



För att förhindra syraangrepp på själva metallen tillsätts inhibitorer som skyddar metallytan mot angrepp. Detta kallas sparbetning.

Den största volymen betning utförs vid stålverken, ca 70 % av förbrukad syramängd. Resterande del förbrukas vid förbehandling i samband med metallbeläggning. Det bedöms t ex att 77 ytbehandlingsföretag utför betning och producerar 4200 m³ betbad per år. Vid saltsyrabetningen bildas FeCl₂ och lite FeCl₃ samtidigt som saltsyra förbrukas.

Även till dessa bad tillsätts inhibitorer som skall förhindra att syran angriper själva grundmaterialet.

Ett färskt bad innehåller ca 15 % saltsyra. Efterhand som syran förbrukas ökar järn(II)kloridhalten. Betningen går långsammare vilket dock delvis kompenseras av att en högre järn(II)halt stimulerar aktiviteten.

För samtliga betbad gäller att livslängden begränsas av att badet får en utökad metallkoncentration och syran blir svagare.

I tabell 1 finns en sammansättning över innehållet i några förbrukade bad.

Tabell 1: Innehåll i förbrukade blandsyra- och saltsyrabad.

<u>Blandsyra</u>		<u>Saltsyra</u> från varmgalvanisering (15)	
	g/l		
HNO ₃	150	HCl	50-70 g/l
HF	30		
Fe	30-40	Fe	100-200 g/l
Cr	6-8	Zn	5-20 g/l
Ni	6-8	Cd	5-10 mg/l
		Pb	100 "
		Ni	50 "
		Cu	50 "
		Cr	50 "

Bytesfrekvensen för några olika typer av betbad är:

- Betning vid stålverk 1-5 veckor
- Betning inom verkstadsindustrin 2-50 veckor
- Betning vid legoytbehandling med elektrolytisk metallbeläggning 8-50 veckor
- Betning vid varmförzinkning 2-10 veckor

De förbrukade betbaderna måste därefter tas om hand. Förbrukade betbad neutraliseras med exempelvis kalk varigenom det bildas ett metallhaltigt neutraliserings slam som oftast deponeras.

Kostnaden för detta och för nysatsningen av kemikalier är betydande (2).

Under årens lopp har olika typer av återvinningssystem använts vid stålverken. Erfarenheterna har varit varierande. De återvinningssystem som använts har varit kostnadskrävande.

Det har också konstaterats att betsyraförbrukningen kan minskas genom en förbättrad processkontroll. Genom att bättre styra betprocessen beträffande syra och metallhalt samt behandlingstiden kan överbetning undvikas

I de flesta fall kan man rent teoretiskt konstruera ett tekniskt system för regenerering av betbaderna. Kostnaden för denna måste ställas i relation till den kostnad som nuvarande drift ger för beredning av nytt bad samt för behandling av det förbrukade badet.

För att klarlägga statusen för återvinningstekniken för betbad har detta projekt utförts. Avsikten har varit att i en översiktlig genomgång av metoder för betbadsåtervinning inom järn- och stålindustrin konstatera om det finns metoder som även är applicerbara inom ytbehandlingsindustrin. Projektet har utförts av civ.ing. Östen Ekengren. Rapporten är baserad på litteraturuppgifter, information från leverantörer och branschfolk.

2. METODER FÖR ÅTERVINNING AV BETSYROR

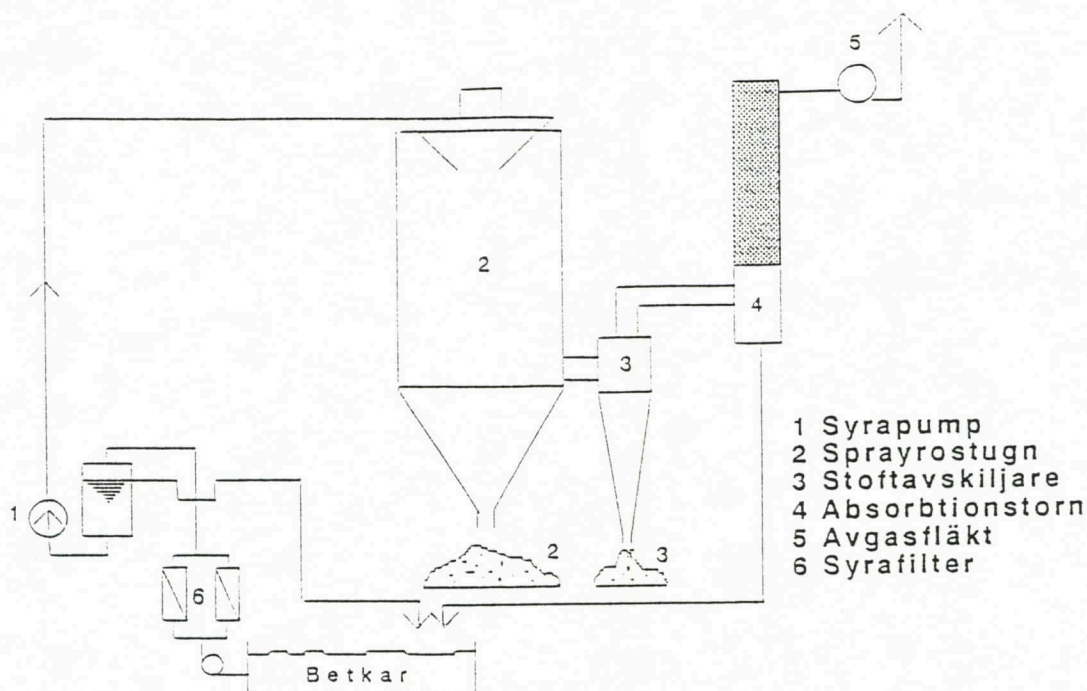
2.1 Rostning vid hög temperatur

Vid en temperatur av 500-600°C sker följande reaktion:



Ett flertal anläggningar som använder sig av denna princip har tagits fram. Bland dessa kan nämnas anläggningar från Ruthner, Lurgi och Kermachemie.

Principerna är att betbaderna befrias från suspenderade partiklar varefter det förångas. Se figur 1.



Figur 1: Principskiss för Ruthnerprocessen.

I reaktorn förångas vattnet fullständigt och den därigenom torkade järnkloriden reagerar med vattenånga till järnoxid och gasformig saltsyra. Därvid frigörs den bundna saltsyran. Järnoxiden tas ut som ett pulver i botten av reaktorn. Avgaserna passerar en cyklon i vilken medföljande järnoxidpartiklar avskiljs. Avgaserna förvärmer därefter inkommande järnkloridlösning, som beskrivits ovan, samtidigt uttvättas de sista järnoxidresterna. Saltsyran avskiljs därefter från avgaserna i en absorbtionskolonn. Som absorbtionsmedel används vatten. Avgaserna suges ut i toppen av kolonnen.

Principen är tillämpbar både för saltsyror och blandsyror. Metoden används sedan 80-talets början av SSAB i Borlänge.

Vid tillämpning på blandsyror kan ca 90 % av salpetersyran och 55 % av fluorvätesyran återvinnas. Utbytet av fluorvätesyra kan höjas genom att efterbehandla fluoridavfallet.

För att få ekonomi i processen krävs det att stora mängder syra ska behandlas.

2.2 Destillation

Genom destillation kan man skilja komponenter med olika kokpunkt. Den bildade ångan leds genom en kylare där ångan kondenseras till en vätska igen. Om de komponenter som ska skiljas åt har kokpunkter som ligger långt från varandra ökar möjligheten till en god separering med destillationsförfarandet.

Problemet i det här fallet är bl a att hitta motståndskraftiga material, ex glas och tantal. Samtidigt uppstår vid indunstningen problem med stötkokning och det är svårt att bortföra FeCl_2 -kristallerna.

Kokas saltsyra vid 1 atm bortgår antingen vatten eller HCl så att den kvarvarande vätskan slutligen håller 20,2 viktsprocent HCl. Den kondenserade syran kan efter uppärbetning nå halter runt 30 %.

Dahl m fl (15) beskriver en anläggning byggd i glas hos Corning Ltd i England. Metoden möjliggör framställning av 30 %-iga saltsyror men anläggningen är ej lämplig för förbrukade betbad.

Fluorväte och salpetersyra går att separera från vatten genom destillation. Emedan HNO_3 vid destillation i atmosfärstryck sönderfaller i nitrösa gaser, måste processen genomföras i vakuum. Därvid erhålles även en bättre separation av vatten - fluorväte/salpetersyra.

Ett sätt att utföra destillationen bygger på ett två-steps förfarande varvid båda destillationerna utföres i vakuum.

I det första steget, vid vilket hälften av vätskan avdrives, kondenseras en fraktion som innehåller 0,03 % HF och 0,1 % HNO_3 . Denna fraktion behandlas ej vidare utan går till avlopp.

Det andra steget utgör en fortsatt destillering, varvid H_2SO_4 tillsättes. Därvid övergår metallnitrater och metallfluorider i resp syra och metallerna bildar sulfater. Destillatet, bestående av 6,1 % HF, 22,9 % HNO_3 i vatten, spädes och återanvändes sedan i betprocessen.

Kvar i destillationsblåsan blir en slurry av metallsulfater i H_2SO_4 . Slurryn bearbetas i en lämplig apparatur t ex trumfilter så att H_2SO_4 -överskottet kan återanvändas.

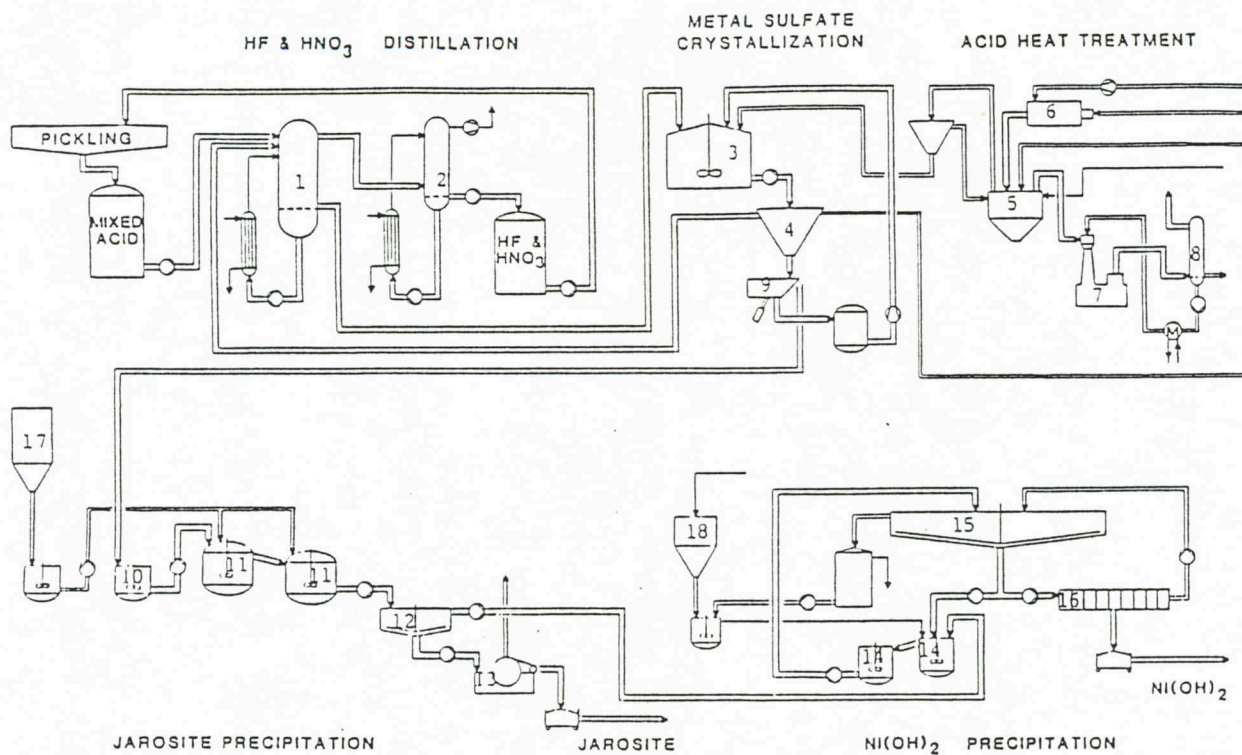
Totalt kan 91 % HNO_3 och 86 % HF återvinnas (15).

Eftersom den syra som skall regenereras är ytterligt korrosiv, kommer materialproblem att uppstå. Samtliga metallegeringar angrips. På grund av förekomsten av HF kommer även keramiska material att angripas. Polymerer såsom polyeten, vinylidenklorid, neopren samt teflon har visat sig motståndskraftiga.

Outokumpu Oy har sedan årsskiftet 84/85 kört en fullskaleanläggning för återvinning av blandsyror vid sin stålanläggning i Torneå.

Som framgår av figur 2 är den här anläggningen betydligt mer komplicerad än tidigare beskrivna. Å andra sidan ger den en större återvinning av syra samt en möjlighet att utnyttja den utlösta nickeln från en utfälld nickelhydroxid. Principen för den här anläggningen är att betbadet, uppblandat med svavelsyra, förs till ett vakuumdestillationssteg i vilket huvuddelen HF och HNO_3 frigörs med H_2SO_4 , varvid Fe, Cr och Ni faller ut som sulfat. Fluoriden och nitraten tillvaratas som syra i ett uppvärmningssteg. Metallsulfaterna behandlas i ytterligare delsteg till slutprodukterna jarosit (järn), kromtrihydroxid och till sist nickel, som fälls med soda till $Ni(OH)_2$. Vid de senare stegen återfås de syror som ej avskiljts vid vakuumindunstningen. HF återvinns nära nog till 100 % och HNO_3 med 95 % enligt företaget. Metoden är kostnadskrävande.

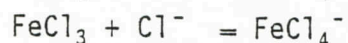
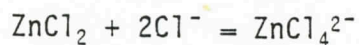
OUTOKUMPU PROCESS FOR PICKLING ACID RECOVERY



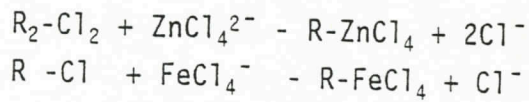
Figur 2. Principskiss för Outokumpus återvinningsanläggning i Torneå.

2.3 Jonbyte och syraretardation

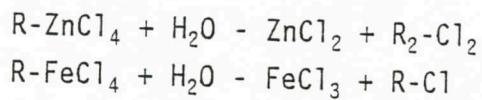
För att ta bort utlösta metalljoner kan man tänka sig att använda sig av jonbytestekniken. Haines (16) beskriver hur saltsyrebadet befrias från störande zink- och järnjoner. Det förbrukade badet innehåller 100-130 g Fe^{2+}/l , 15-60 g Zn^{2+}/l och 20-30 g HCl/l . Det tvåvärda järnet måste oxideras till trevärt järn. I ett saltsyrebad reagerar zink och järn(III) enligt:



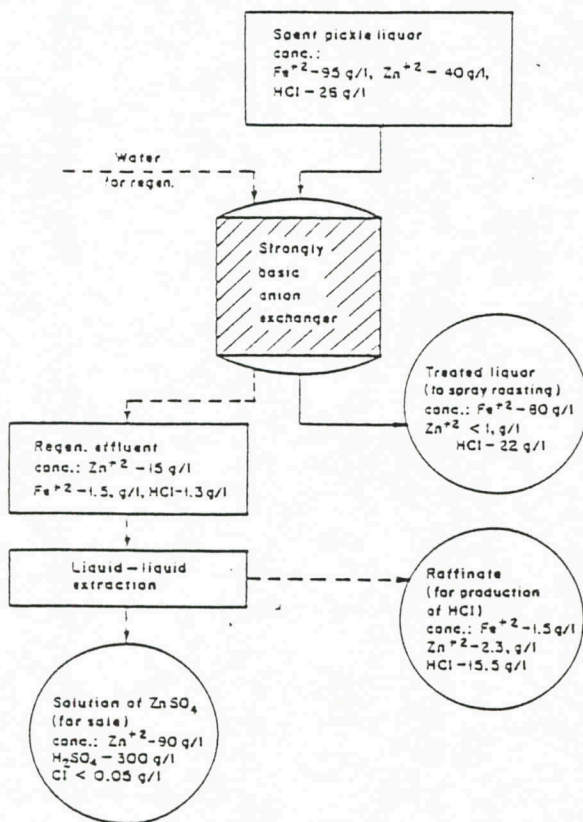
För att ta bort dessa anjoner kan man använda sig av en stark basisk anjonbytare enligt:



Eluering sker sedan med vatten enligt:



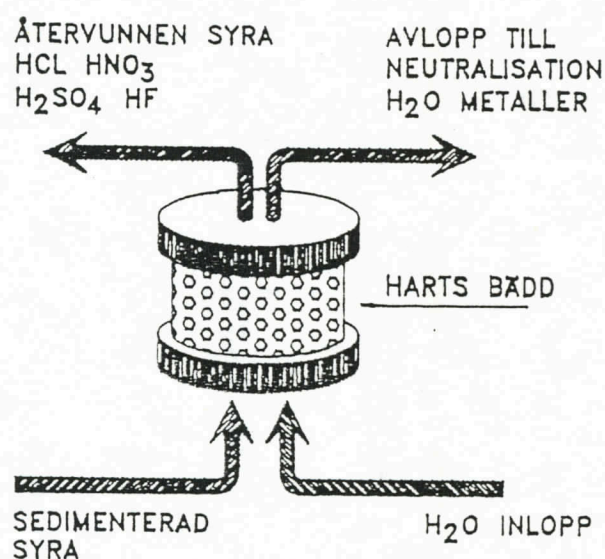
Det finns ingen större efterfrågan på $ZnCl_2$ varför det har föreslagits att överföra den till $ZnSO_4$ som eventuellt kan avyttras.



Figur 3: Flödesschema för borttagande av zink med jonbytare.

För att saltsyrabad innehållande järnkomplex ska kunna hanteras med anjonbytare får koncentrationen av saltsyra inte understiga 5 molar.

Istället för att avskilja metalljoner har det utvecklats en metod för att avskilja syror. Metoden kallas syraretardation. Man använder sig här av en stark bas anjonbytarharts som tar upp den fria syran men släpper igenom metaller och bunden syra. Syran frigörs sedan med vatten. Principen framgår av figur 4.



Figur 4. Princip för syraretardation.

ECO-TEC Ltd, ett kanadensiskt företag, har utvecklat ett jonbytessystem som anpassats för regenerering av koncentrerade syror. APU- (Acid Purification Unit) processen har varit kommersiellt tillgänglig sedan 1977 och har sålts till ett stort antal företag. Applikationen möjliggör återvinning av svavelsyra, saltsyra och fluorväte-/salpetersyra. Referenslistan upptar ett 30-tal anläggningar.

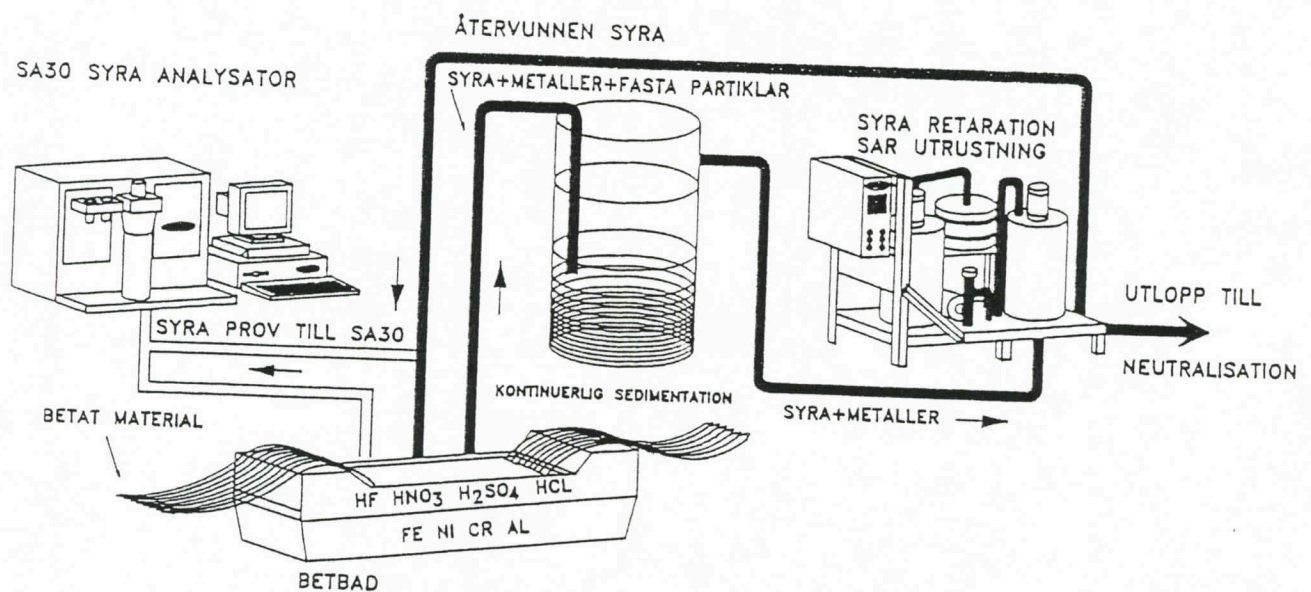
Principen för anläggningen är den att betbadet först befrias från suspenderade ämnen. Därefter förs lösningen till hjärtat i hela anläggningen, en

aktiv bädd på polystyrenharts. Bädden innehåller ett material av finkorning stark anjonbytarmassa som möjliggör sorption av mineralsyror. Metallsalter som finns i lösning upptas inte lika bra, utan merparten passerar. Detta metallsalt behandlas sedan på traditionellt sätt med kalk.

Därefter behandlas sorptionsmaterialet med vatten varvid syran släpper, och lösningen kan efter viss färsk tillsats återföras till betbadet.

Det bör observeras att metoden enbart möjliggör återvinning av fria syror. I den litteratur som studerats varierar även de uppgivna återvinningsgraderna en hel del. Företaget anger själva att inköpen av syra för ett HF/HNO₃-bad sjunker med ca 50 % efter det att APU:n installerats.

Företaget SCANACON säljer idag syraåtervinningsanläggningar, SAR, (SCANACON Acid-Retardation-System). Principen för deras anläggning SAR 1100, som bl a levererats till Avesta, framgår av figur 6.



Figur 6. Princip för SAR 1100.

Från betbaden går syran till sedimentationsanläggningen där fasta partiklar tas bort. Detta är viktigt eftersom den finkorniga massan är känslig för smuts. Som en sista säkerhetsåtgärd är regenereringsenheten försedd med patronfilter innan betvätskan når hartset.

Själva processen fungerar sedan enligt tidigare beskrivna koncept dvs syran tas upp och metallsalter passerar hartset. Dessa förs sedan till neutralisation.

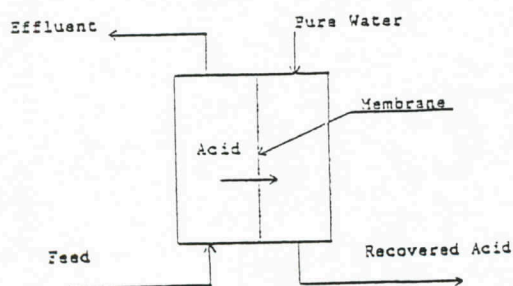
Syran frigörs när vatten pumpas genom kolonnen och återförs till processen. I Avesta återförs ca 90 % av salpetersyran och 80 % av fluorvätesyran.

Hela SAR systemet kontrolleras av SCANACONs syraanalysator SA30 och både syra och metallkoncentrationen i badet kan med den här metoden hållas konstant och på en optimal nivå. Därmed blir belastningen mycket effektiv och livslängden på betbaden ökas i och med att ytterst lite slam bildas i betkaren. En anläggning med kapaciteten ca 1000 l/h kostar ca 2,5 Mkr.

2.4 Dialys och andra membrantekniker

Utomlands har regenerering av betbad med dialysmetoden utförts under många år. Principen är enkel. Syran möter rent vatten. Ett jonselektivt membran skiljer de båda delströmmarna åt. Membranet som är positivt laddat släpper igenom anjoner och de små H^+ -jonerna. Se figur 7.

Den drivande kraften är koncentrationsgradienten mellan lösningarna.



Figur 7. Princip för dialys.

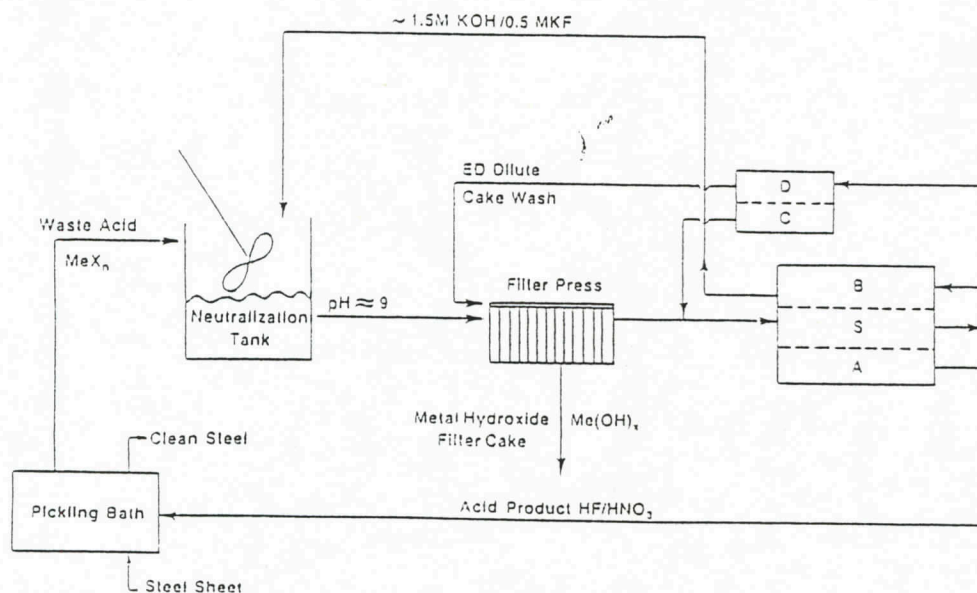
Den syra som binds av metalljoner återvinns ej utan kräver slutbehandling med fällning och deponering.

Anläggningarna är uppbyggda som en filterpress med omväxlande membran och plattor. I större anläggningar kan man koppla ihop flera plattor med måtten ca 1,1 x 1,1 meter. Förbehandling behövs för att ta bort suspenderade ämnen. Rengöring av membran utförs en till två gånger per år (20).

Driftskostnaderna består främst av membranbyteskostnader (10-20 % av membranen byts per år) samt energikostnader. Anläggningarna är enkla och kräver lite tillsyn.

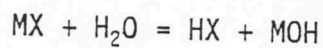
Investeringskostnaden för att behandla 1 m³/h av blandsyra HNO₃ (570 g/l) HF (45 g/l) är ca 2-3 Mkr. Återvinningen av HNO₃ anges då till ca 87 % och återvinningsgrad för HF ca 70 % (21).

Allied Corporation (19) har nyligen tagit fram ett system kallat Aquatech Systems. Den principiella lösningen framgår av figur 8.



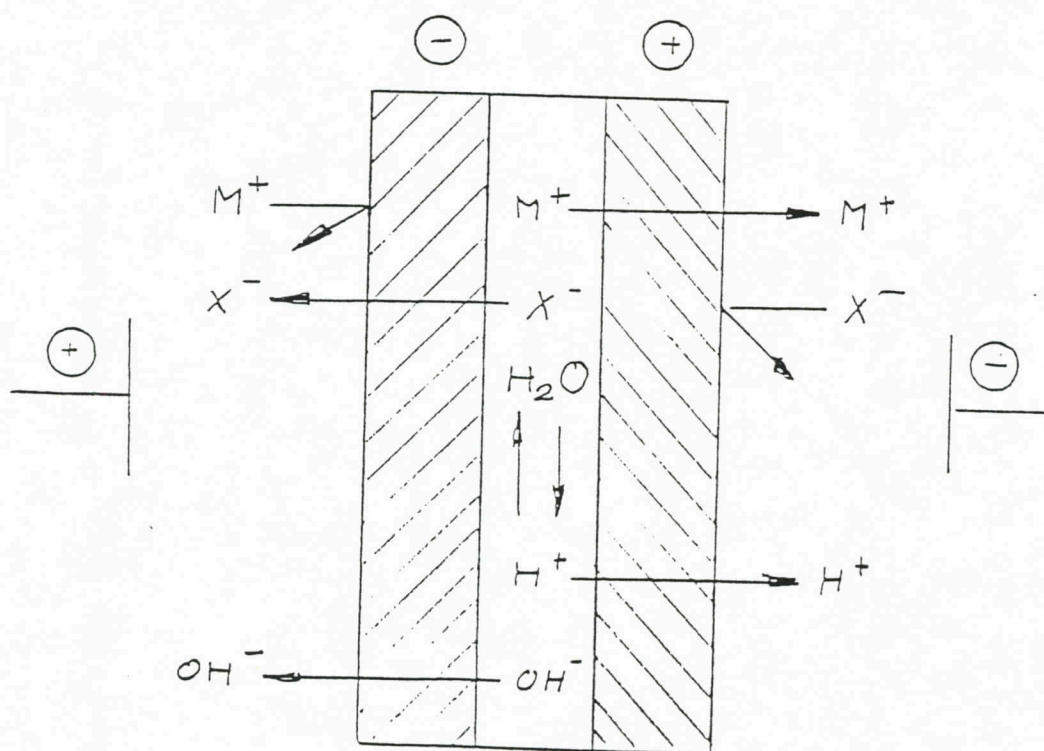
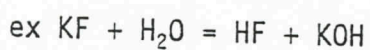
Figur 8. Princip för Aquatech Systems.

Betbadet neutraliseras först med KOH. Man får då, förutom metallhydroxider, en lösning av KNO_3 och KF. Till skillnad från neutraliseringen med kalk hålls fluorider och nitrater kvar i lösning. Metallhydroxiderna avskiljs i en filterpress. Saltlösningen förs därefter till hjärtat i anläggningen, ett bipolärt membran. Man kan sammanfatta vad som händer med (se figur 9):



där $X = \text{F}, \text{NO}_3$

$M = \text{K}$



Figur 9: Princip för bipolärt membran.

Den drivande kraften är spänningen mellan anod och katod (Elektrodialys). Som framgår av figuren använder man sig av både anjon- och katjonselektiva membran.

Samtidigt sönderdelas vatten till väte och hydroxyljoner mitt i cellen. Därvid sker en separering av en syra- och en basström. Båda dessa kan nu återanvändas. Man hyser även förhoppning om att kunna återanvända det metallhydroxidslam som bildats vid utfällning med kaliumhydroxid.

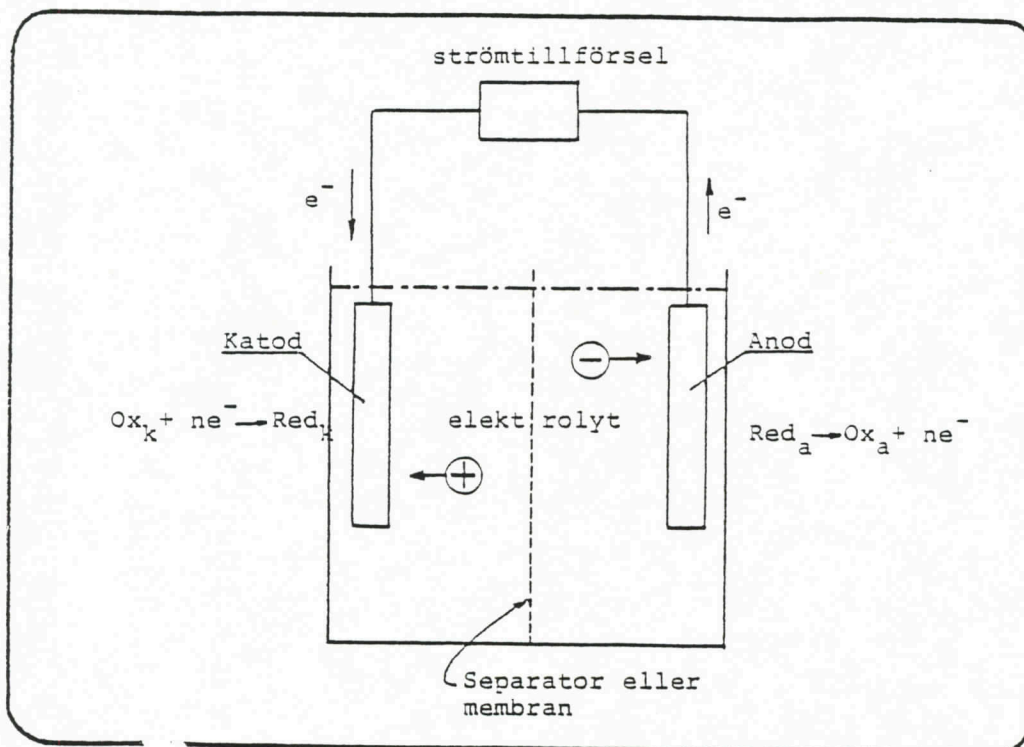
Vid pilotkörningar har man återvunnit 93 % av F^- , 99 % av NO_3^- och 96 % av K. Det är dock tveksamt om metoden ger dessa återvinningsgrader i större skala. Observeras bör att både fri och bunden syra återvinns med den här metoden. Energiförbrukningen anges till ca 2 000 kWh per ton återvunnen HF/HNO_3 .

Driftskostnaden för en kommersiell anläggning består främst av underhåll av cellerna, filterpressning, electricitet, underhåll, arbete och kostnader för KOH. Besparingen består som vanligt av syraåtervinningen och den mindre avfallsvolymen. En anläggning för att behandla ca 1 m³/h har en pay-off tid på ca 3 år (19).

2.5 Elektrolys

Elektrolytisk utskiljning av metaller är en metod som många automatiskt funderar på när det föreligger metalljoner i ett avfallsvatten. Detta beror givetvis på de slutprodukter som erhålls, dvs ren metall.

Låt oss först se på den elektrokemiska cellens principiella uppbyggnad.



Figur 10: Elektrokemisk cell med komponenter (4).

Den drivande kraften är den elektriska potentialskillnaden. Olika form av motstånd, polarisation, måste övervinnas för att en reaktion ska komma till stånd.

Vid katoden tillförs elektroner. Det är denna reduktionsprocess, som kan utnyttjas för metallutfällningar. Samtidigt bortförs elektroner vid anoden, där det sker en oxidation oftast av vatten.

Elektrolyten mellan elektroderna har till uppgift att leda strömmen. Detta innebär att ledningsförmågan hos elektroner måste vara acceptabel.

Ofta vill man skilja lösningen som omger anoden från den som omger katoden. Därför har man idag infört semipermeabla membran mellan elektroderna. Därvid kallas lösningen som omger katoden för anolyt, den som omger katoden katolyt.

Parallella planelektroder har använts sedan lång tid. Deras effekt avtar snabbt, eftersom elektrolytlösningen utarmas på metalljoner i den metallutskiljande elektrodens omedelbara närhet. Elektrolysen sker sedan alltför långsamt, eftersom metalljonerna inte kan transporteras från lösningens huvuddel till elektrodytan med tillräcklig hastighet.

För att öka metallutfällningen har man utvecklat elektroderna på olika sätt ex roterande elektroder, nätelektroder, fluidiserade eller packad bädd-elektrod.

Som framgår av tabell 2 är många av de metaller som förekommer i förbrukade betbad väteutdrivande. Detta innebär att vid en elektrolys reduceras H^+ först därefter metalljonerna. För koppar, som är en ädel metall, gäller inte detta.

Tabell 2. Normalpotentialer för några metaller (6)

		e^0, v
Zn	$Zn^{2+} + 2e^-$	-0,763
Cr	$Cr^{3+} + 3e^-$	-0,74
Fe	$Fe^{2+} + 2e^-$	-0,44
Cr^{2+}	$Cr^{3+} + e^-$	-0,41
Cd	$Cd^{2+} + 2e^-$	-0,403
Ni	$Ni^{2+} + 2e^-$	-0,25
Pb	$Pb^{2+} + 2e^-$	-0,126
H_2	$2H^+ + 2e^-$	0,000
Cu	$Cu^{2+} + 2e^-$	0,337
Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^-$	0,771
$2H_2O$	$O_2 + 4H^+ + 4e^-$	1,229

Detta gäller att elektrolysen över ger problem med konkurrerande vätgasutveckling.

Vätgasutvecklingen på exempelvis zink är liksom på många andra närbesläktade metaller starkt kinetiskt hindrad. Detta kallas väteöverspänning och denna är beroende av stömtätheten på olika metaller. Den här väteöverspänningen gör det praktiskt möjligt att reducera metaller även om de är oädla.

I Kvarntorp har man genomfört lyckosamma försök att rena betbad från bly, koppar och kadmium (3). Man använder sig här av en kommersiell cell med partikulärt packad bädd innehållande an- och katjonselektiva membran. Elektro Cell AB går tagit fram konstruktionen. Det är Ferriklor som tillverkar järnklorid från förbrukade betbad. Järnkloriden används sedan för behandling av fosfathaltiga avloppsvatten.

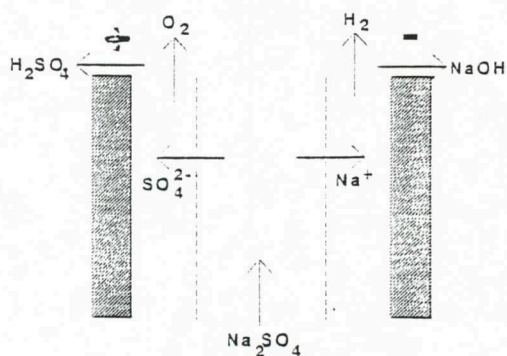
Elektrolysen används därvid för att få en järnkloridlösning som innehåller betydligt lägre halter av bly och koppar. Försöken tyder på att halten av koppar och bly kan reduceras med ca 90 %. Några försöksresultat med metallhaltiga vatten presenteras i tabell 3.

Tabell 3. Några försöksresultat med ER- och EPC-cellen.

Försök	Metall	IN	UT	Elektrodyta	
		mg/l	mg/l	m ²	g/m ²
1	Cu	65	5	0,08	7,5
	Zn	150	100	0,08	6,25
	Pb	50	ca 2	0,08	6,25
2	Cu	825	8	0,08	102,0
3	Cu	12	1	0,8	33
	Pb	188	16	0,8	516
4	Zn	585	565	0,8	60

Metoden torde vara svår att installera i kontinuerlig drift på ett bland-syrabad beroende på den korrosiva miljön, vätgasutveckling och problem med metallsalter i anläggningen. Forskning pågår dock inom dessa områden.

En annan applikation för elektrolys är som slutbehandlingsmetod för de bundna syror som dialys- och syraretardationsmetoden inte förmår att regenerera. Principen för den här applikationen är att först frigöra de bundna syrorna med koncentrerad svavelsyra. Därefter elektrolyseras Na₂SO₄-lösningen till lut och svavelsyra enligt princip i figur 11.



Figur 11. Princip för elektrolys av natriumsulfat.

3. DISKUSSION

Den översiktliga litteraturstudie som utförts visar att det förekommer ett flertal metoder för att återvinna förbrukade syror inom järn- och stålindustrin.

De äldre metoderna med rostning och destillationsförfarande möjliggör återvinning av både fria och bundna syror men metoderna är idag kostnadskrävande och torde ej vara av intresse för ytbehandlingsindustrin.

För att regenerera fria syror synes syraretardation och dialys vara de två tekniskt/ekonomiskt bästa alternativen. SCANACON har installerat ett flertal fullskaleanläggningar i Sverige.

För att kunna regenerera den bundna syran kan användandet av elektrolystekniken vara intressant. Med tanke på att den dyrare fluorvätesyran till varierande del förekommer i bunden form torde Aquatechs systemlösning även vara intressant eftersom den teoretiskt sett möjliggör regenerering även av bunden syra.

Det torde vara av allmänt intresse att i experimentell form jämföra prestandan på de presenterade anläggningarna med identiska provvatten. Det är först då man objektivt kan jämföra de olika metodernas tekniska för- och nackdelar samt kostnadsbilden.

Generellt kan man påstå att regenerering av förbrukade betbad medför:

- Lägre neutraliseringskostnader
- Lägre kostnader för olika syror
- Lägre föroreningskoncentration i badet vilket ger kortare bettider samtidigt som man kan arbeta vid lägre temperaturer.
- Produktionen kan gå utan avbrott. Arbetet med att ta bort slam ur karet är tidsödande. Detta arbete slipper man nu.
- Lägre kväveutsläpp när syror återanvänds.
- Produktionsökning pga kortare bettider.

4. REFERENSER

1. Ahlin Göran m fl "Utveckling av slutna ytbehandlingsprocesser. En förundersökning".
STU-Rapport 81-5440. Juni 1983.
2. Kulander K-E "Deponering av metallhydroxidslam".
IVL B 542. Oktober 1979.
3. Anonym "Tungmetaller tas bort med elektrolys".
Ny Teknik 1985:38.
4. Simonsson Daniel "Elektrokemiska reningsprocesser".
STF-Ingenjörutbildning. 1983-02-16.
5. Carlsson Lars "Elektrokemiska metoder för rening av tungmetallkontaminerat vatten från bl a galvanindustri". Föredrag vid Metallhydroxidkonferensen 1978.
6. Hägg Gunnar Allmän och oorganisk kemi. 5:e upplagan.
Uppsala 1969.
7. Horelick Philip Recovery and Electrochemical Technology.
4th Conference on Advanced Pollution Control for the Metal Finishing Industry. Florida Jan 18-20 1982. PB 83-165803.
8. Muntlig kontakt Elektro Cell AB, Box 34, 184 00 Åkersberga,
tel: 0762-600 40.
9. EPA 14010 FNQ 02/72 Pb 208820
10. Adams George AICHE Symp. Ser. V. 73 n 166, s. 100-106.
11. Franco NB "Elektrokemisk Removal of Heavy Metals from Acid Mine Drainage". EPA Report 670/2-74-023,
May 1974.

12. Ricci
Chemical Engineering. Dec 22 1975 s. 29-31.
13.
KEMAKTA. STU-rapport 78-5824.
14. Raats CMS m fl
Wirbelbett - Elektrolyze zur Entfernung von Metallen aus verdünnten Lösungen. Erzmetall, band 30 (1977) Heft 9, s. 365-430.
15. Dahl Fleming
Eltrup Birger
Jørgensen Per Jens
Genvinding av saltsyrebejdsebade. TI Rapport Maj 1978.
16. Haines AK
Tunley Th
Te Riele, W.A.M
Cloele F.L.D.
Sampson T.D.
Zinc recovery of zinc from pickle liquors by ion exchange. Report no 1575. National Institute for Metallurgy, South Africa 1976.
17. Bolto BA
Pawlowski L
Reclamation of wastewater constituents by ion exchange. Effluent and Water Treatment Journal, Jan. 1983 p. 6-17.
18. Hatch J. Melvin
Dillon A. John
Acid retardation
IREC Process Design and Development.
v.2 n.4 oct 1963 p. 253-263.
19. Hutter-Byszewski C
Aquatech System - A commercial process to recycle spent pickle liquor.
Iron and Steel Engineer, March 1988, p 40-44.
20.
Use of dialysis technique in metal finishing process. Broschyr från ASAHI GLASS: