



rappport

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Avskiljning av metallfluorider vid
blandsyrabetning – ökad förståelse av
kemiska processer och framtagande av
separationsmetoder

Uwe Fortkamp, Staffan Filipsson, Kåre Tjus, Jan-Erik Bjurhem och
Östen Ekengren

B 1441

Stockholm, januari 2002

Organisation/Organization IVL Svenska Miljöinstitutet AB IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd.	RAPPORTSAMMANFATTNING Report Summary
Adress/address Box 21060 100 31 Stockholm	Projekttitel/Project title
Telefonnr/Telephone 08-598 563 00	Anslagsgivare för projektet/ Project sponsor
Rapportförfattare/author Uwe Fortkamp, Staffan Filipsson, Kåre Tjus, Jan-Erik Bjurhem, Östen Ekengren	
Rapportens titel och undertitel/Title and subtitle of the report Avskiljning av metallfluorider vid blandsyrabetning – ökad förståelse av kemiska processer och framtagande av separationsmetoder	
Sammanfattning/Summary I projektet har avskiljning av metaller ur betbad för förbättrad och mer resurseffektiv betning undersökts för att återföra både syran och metallerna till kretsloppet. De kemiska processerna i betbad har undersökts med fokus på kristallisation som orsakar slamproblem och andra faktorer som kan störa betningsprocessen. Kristallisation kan samtidigt ses som en möjlig separationsprocess för att avskilja metaller från och förlänga livslängden för betbadslösningen. Flera parameter som kan påverka kristallisation i betbad undersöktes. Försök med nanofiltrering och kristallisation har genomförts i laboratorieskala för att kunna bedöma teknikernas lämplighet för återvinning av betsyra och metaller. Undersökningarna har kunnat visa att badsammansättningen (salpetersyra, järnhalt och framför allt fluorvätesyrakoncentration) har stor betydelse för att kristallisation ska kunna ske. Det befintliga underlaget är dock inte tillräckligt för att exakt kunna förutsäga när kristallisation kan förväntas. Tekniker för avskiljning av kristaller, som t.ex. filterpress kopplat direkt till betbadet, bör undersökas närmare. Kunskapen om kristallisation i betbad behöver fördjupas för att kunna styra kristallisationen. Det kan vara viktigt att kunna koncentrera järnfluoriderna innan kristallisationen. Nanofiltrering är en teknik som kan åstadkomma detta. Metoden testades med positiva resultat i laboratorieskala med olika membran, vilket motiverar fortsatta försök i större skala.	
Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område eller näringsgren /Keywords betsyra, betbad, fluorid, metall, järn, kristallisation, nanofiltration, salpetersyra, separation mixed acid, pickling bath, fluoride, metal, iron, crystallisation, nitric acid	
Bibliografiska uppgifter/Bibliographic data IVL Rapport/report B 1441	
Beställningsadress för rapporten/Ordering address IVL, Publikationsservice, Box 21060, S-100 31 Stockholm fax: 08-598 563 90, e-mail: publicationservice@ivl.se	

Innehållsförteckning

Sammanfattning	5
1. Inledning	6
1.1 Deltagare i projektet	6
2. Syftet med projektet	6
3. Faktorer som påverkar betningen	7
3.1 Allmänt om faktorer	7
3.1.1 Lösligheten av järn i betbad med olika syrakoncentrationer	7
3.1.2 Bethastigheten i syntetiska betbad	8
3.2 Betning vid förhöjd nickelhalt	8
4. Materialbalans över betsyralinjen L-76 i KBR	9
4.1 Bakgrund	9
4.2 Utförande	9
4.3 Resultat	9
4.4 Kommentarer	11
5. Kristallisation och oxidslam	13
5.1 Litteraturstudie om metallfluorider och oxidslam i betbad	13
5.1.1 Slammets karaktär	13
5.1.2 Allmänt om kristallisation	14
5.2 Kristallisation av betsyra enligt jämviktsberäkningar	14
5.2.1 Utfällning av metallfluorider i betbad	14
5.2.2 Beräkningar med experimentella värden	16
5.2.3 Betning vid lägre HF-halt	19
5.2.4 Kristallisation ur syntetiska och modifierade betbad	20
5.2.4.1 Kristallisationsförsök med syntetiska betbad	20
5.2.4.2 Kristallisation i modifierade verkliga betbad	22
5.2.5 Kristallisation ur verkliga betbad	24
6. Nanofiltrering av betsyra	27
6.1 Försöksutrustning	27
6.2 Försöksutförande	27
6.2.1 Desal 5 DK	28
6.2.2 MPF 34, försök 1	28
6.2.3 MPF 34, försök 2	28
6.3 Resultat	29
6.3.1 Desal 5 DK	29
6.3.2 MPF 34, försök 1	30
6.3.3 MPF 34, försök 2	30
7. Diskussion av resultaten	31
7.1 Faktorer som påverkar betningen	31
7.2 Kristallisation ur betsyra	31
7.3 Nanofiltrering	33
8. Slutsatser och rekommendationer	35

9. Referenser	36
Bilagor	37
Sammanfattning	2
1. Inledning	2
2. Ytoxiden	2
2.1 Sammansättning	3
2.2 Sprickbildningstendens	4
3. Betning	5
3.1 Bethastighet	8
3.1.1 Bestämning av bethastighet genom upplösning av stål i HNO ₃ - HF	9
3.1.2 Bethastigheter i syntetiska betlösningar	12
3.2 Betbadskoncentrationer	15
4. Effekt av stålsammansättning	16
5. Betbadsprodukter	16
5.1 Betslam	17
5.2 Lösta och fasta komplex	17
6. Slutkommentar	17
7. Referenser	18
BAKGRUND	2
Utförande	2
2.1 Material	2
2.2 Utrustning	3
2.3 försöksparametrar	3
3 Resultat och Diskussion	3
Bakgrund	3
1. Försöksutförande	5
1.1 Kristallisation av nickel	5
1.2 Kristallisation av molybden	6
1.3 Materialbalanser och tvätt av kristaller	6
1.4 Kristallisation av syntetiskt framställd betsyra	6
2. Resultat	7
2.1 Kristallisation av nickel	7
2.2 Kristallisation av molybden	7
2.3 Materialbalanser	7
2.4 Kristallisation av syntetiskt framställd betsyra	8
3 Sammanfattande diskussion	8

- Bilaga 1: Jan Wallén, Jan Wallén AB. Avskiljning av metallfluorider och oxidslam från blandsyrabehandling-litteraturundersökning och kommentarer
- Bilaga 2: Sune Lagerberg, β consulting. Olika faktorerers påverkan på bethastigheten i vitbetbad
- Bilaga 3: Maria Karlson, AvestaPolarit Avesta R&D Centre. Pickling with increased Nickel content
- Bilaga 4: A 99167 Återvinning av metaller och syra ur blandbetsyra bad med hjälp av kombinationen indunstning och kristallisation. S. Filippson, Y. Zheng, IVL A 99167
- Bilaga 5: Protokoll över betbadsuppföljning (Turbo 1 och 2, från excel-fil)

Sammanfattning

I projektet har avskiljning av metaller ur betbad för förbättrad och mer resurseffektiv betning undersökts för att återföra både syran och metallerna till kretsloppet. De kemiska processerna i betbad har undersökts med fokus på kristallisation som orsakar slamproblem och andra faktorer som kan störa betningsprocessen. Kristallisation kan samtidigt ses som en möjlig separationsprocess för att avskilja metaller från och förlänga livslängden för betbadslösningen.

Flera parameter som kan påverka kristallisation i betbad undersöktes. Försök med nanofiltrering och kristallisation har genomförts i laboratorieskala för att kunna bedöma teknikernas lämplighet för återvinning av betsyra och metaller.

Undersökningarna har kunnat visa att badsammansättningen (salpetersyra, järnhalt och framför allt fluorvätesyrakoncentration) har stor betydelse för att kristallisation ska kunna ske. Det befintliga underlaget är dock inte tillräckligt för att exakt kunna förut säga när kristallisation kan förväntas. Tekniker för avskiljning av kristaller, som t.ex. filterpress kopplat direkt till betbadet, bör undersökas närmare. Kunskapen om kristallisation i betbad behöver fördjupas för att kunna styra kristallisationen.

Det kan vara viktigt att kunna koncentrera järnfluoriderna innan kristallisationen. Nanofiltrering är en teknik som kan åstadkomma detta. Metoden testades med positiva resultat i laboratorieskala med olika membran, vilket motiverar fortsatta försök i större skala.

1. Inledning

Vid tillverkning av rostfritt stål krävs borttagning av oxider och ytbehandling där ytan betas. Detta kan ske med hjälp av olika syror. Vanligast är blandsyrabetning (salpetersyra och fluorvätesyra), vilken behandlas i denna rapport. Under betningen frigör syran en del av metallerna från ytan. Det bildas metallfluorider. De ökande metallhalterna påverkar betningen och vid för höga metallhalter sker utfällningar och utkristallisering. Det är därför viktigt att upprätthålla en metallkoncentration som möjliggör en optimal betning med bra resultat utan störningar. För att åstadkomma detta krävs det att metallerna avskiljs från badet samt att syrakoncentrationerna kontrolleras exempelvis genom stöddosering.

Det finns olika möjligheter att åstadkomma en fungerande betningsprocess där metallerna separeras från betsyran. Vid behandlingsprocessen är flera faktorer viktiga. Processen ska fungera och effektivt och utan störningar samtidigt som resursförbrukningen och miljöpåverkan ska minimeras.

1.1 Deltagare i projektet

Följande personer utanför IVL har aktivt deltagit i projektet:

- AvestaPolarit Nyby: Jan-Eric Nilsson, Magnus Petterson, Thorsten Schneiker
- AvestaPolarit R&D Centre: Per Fahlström, Maria Karlsson, Sven-Eric Lunner, Anders Stenqvist
- β consulting: Sune Lagerberg
- IM: Benny Holm, Eugenia Symniotis
- Jan Wallén AB: Jan Wallén
- Naturvårdsverket: Magnus Klingspor.
- Sandvik Steel AB: Ulrika Isaksson, Sofia Åkesson
- Scanacon AB: Lars-Åke Fredriksson

2. Syftet med projektet

Projektet behandlar vskiljning av metaller ur betbad för förbättrad och mer resurseffektiv betning. Detta innebär att både syran och metallerna ska kunna återföras till kretsloppet. I projektet ska kunskap om kemiska processer i betbad tas fram med fokus på bildning och utfällning av metallfluorider som kan störa betningsprocessen. Dessutom ska metoder för en förbättrad behandling av betbad för att förlänga badlivslängden tas fram.

3. Faktorer som påverkar betningen

3.1 Allmänt om faktorer

Olika faktorer som påverkar betningen undersöktes i 2 delprojekt som redovisas i detalj i 2 rapporter [2,3]. Sune Lagerberg genomförde en litteraturstudie [2] där olika faktorer belyses. I texten finns också en kort allmän beskrivning av betkemin.

Det primära målet vid betning är att avlägsna oxiden och den kromutarmade zonen på stålets yta. Mekanismerna och reaktionerna är inte kända i detalj. Salpetersyran är viktig för upplösningen av oxider och det utarmade skiktet, medan fluor behövs för att komplexbinda metalljonerna, driva betningsprocessen vidare och motverka bildning av ett nytt oxidskikt.

- **Ytoxidens egenskaper** som bestäms av förbehandlingen innan betning påverkar i hög grad betbarheten. Ytskicket varierar i kemisk sammansättning och i benägenhet att bilda sprickor. Sprickor underlättar betningen av materialet. Betningstiden kan förkortas genom att mekaniskt och/eller elektrolytiskt påverka det yttre glödskalet.
- Flera undersökningar har gjorts för att påvisa hur **sammansättningen av betsyran** påverkar bethastigheten och upplösningen av metaller i betsyra. Detta beskrivs närmare nedan
- Förutom betsyrakoncentrationen har också **halten av lösta metaller**, främst järn, krom och nickel, betydelse för betningen.
- **Cirkulation i badet** ökar bethastigheten, eftersom den förbättrar transporten av fräsch betsyra till ytan såväl som bortföring av bildade produkter.
- **Badtemperaturen** är en annan viktig faktor. En temperaturökning med 10 till 15 °C fördubblar bethastigheten.

3.1.1 Lösligheten av järn i betbad med olika syrakoncentrationer

Både Sune Lagerberg och Jan Wallén hänvisar till undersökningar av Reddy, Wang och Chen, där upplösning av järn från järn, och rostfritt stål (AISI 416 och 316) har undersökts. Det kan konstateras att järnlösligheten ökar med högre salpetersyrahalt. Med ökad fluorvätesyrahalt ökar också järnlösligheten fram till en koncentration på cirka 6 M, för att sedan minska vid höga koncentrationer, t.ex. 8 M. Värdena var beroende på det material som undersöktes och på salpetersyrakoncentrationen. Vid ökade fluorvätesyrakoncentrationer och höga järnkonzentrationer kan fluorid förbrukas genom omlagringar av järnfluoridkomplex. Omlagringar gynnas också av salpetersyrakoncent-

rationer om de är lägre än 160 g/l. Det bör observeras att de i artikeln angivna halterna avser totalhalter och inte halter av dissocierat syra (nitrat eller fluorid).

Lösligheten av järn var högst vid försök med järnmetall, lägre vid försök med AISI 416 och lägst vid försök med AISI 316. Mer detaljer finns redovisade i bilaga 1 och 2.

3.1.2 Bethastigheten i syntetiska betbad

I försök med syntetiska betbad och stål av typ 304 [2] är bethastigheten högre vid betning med 0,8 M salpetersyra än med 3,5 M salpetersyra och ökar med högre HF koncentration (upp till 2,7 M). Tillsats av järnnitrat minskar bethastigheten under annars lika förhållanden. Eftersom ingen stöddosering nämns kan den minskade bethastigheten förklaras med att syra har förbrukats för järnupplösningen. I verkliga betbad sker stöddosering. Där har en ökad bethastighet konstaterats efter att järn har börjat lösas upp från stålet. Sune Lagerberg antar att inte själva järnhalten utan andra samtidiga processer, exempelvis bildning av HNO_2 , är förklaringen till den ökade hastigheten. Vid tillsats av olika metaller (järn, krom eller nickel) till syntetiska betbad visade det sig att bethastigheten minskade kraftigast av järnhalten, medan nickel hade minst påverkan. I litteraturen nämns att järnkoncentrationer på 40 till 50 gram per liter kan tillåtas, medan högre koncentrationer försämrar betningen avsevärt.

3.2 Betning vid förhöjd nickelhalt

Maria Karlsson på Avesta Polarit Avesta R&D Centre har undersökt hur förhöjda nickelhalter påverka betningseffekten [3]. Vid indunstning av betsyra kristalliserar fluorider av järn och krom nästan fullständig, medan nickel enbart avskiljs i mindre grad. När betsyran återförs efter kristallisationen till processen medför det att nickelhalten i betbaden kommer att stabiliseras på en högre nivå.

Två stålsorter (18-8L och 17-11-2Ti) undersöktes i pilotskala med en betsyra med 1,5 M salpetersyra och 1,3 M fluorvätesyra under omrörning vid 50 °C. Nickelkoncentrationen ökades från 2,8 gram per liter till 55 gram per liter i nio steg. Bettiden för visuellt renbetat prov var nästan konstant för båda stålsorterna vid alla testade koncentrationer, vilket leder till slutsatsen att betning av de testade stålsorter inte påverkas av högre nickelhalter.

4. Materialbalans över betsyralinjen L-76 i KBR

4.1 Bakgrund

IVL Svenska Miljöinstitutet AB har tillsammans med personal från Avesta Polarit Avesta R&D Centre utfört en materialbalans över betsyralinjen L-76 i KBR (Kallt Brett Rostfritt) i Avesta.

Materialbalansen skall utgöra ett underlag för vilka åtgärder som senare bör sättas in för att minimera de största utdragsförlusterna på ett kostnadseffektivt sätt.

4.2 Utförande

För att få ett säkrare underlag har vissa delar av uppföljningen utförts under längre tidsperioder, 8 veckor under år 2000 (vecka 37–44) och 5 veckor under år 2001 (vecka 14–18). Under dessa perioder kontrollerades tillförd syra och syra till avlopp via summan av dumpningen från bad, CycloSAFU och biprodukt vatten från SAR-anläggningen.

Under kortare perioder har utsläpp via luft (1–5 juni-01) och sköljvatten (9–13 juli-01) kontrollerats. Dessa utsläppssiffror har använts vid materialbalansen som storleksordningar för de längre uppföljningsperioderna. Mätningarna är utförda efter det att man sänkte syrakoncentrationen med ca 1 M till 1,5 M i Turbokar 1 vilket skedde under vecka 35 år 2000.

Syra- och metallutsläpp har mätts med Scanaconinstrument vid betlinjen medan de ”tunnare” vätskorna och luftprovtagningen utförts med andra analysmetoder av Avesta R&D Centre-avdelningen. Nitrat- och fluoridanalyser utfördes i huvudsak med hjälp av jonkromatografi. Järnhalterna analyserades med ICP.

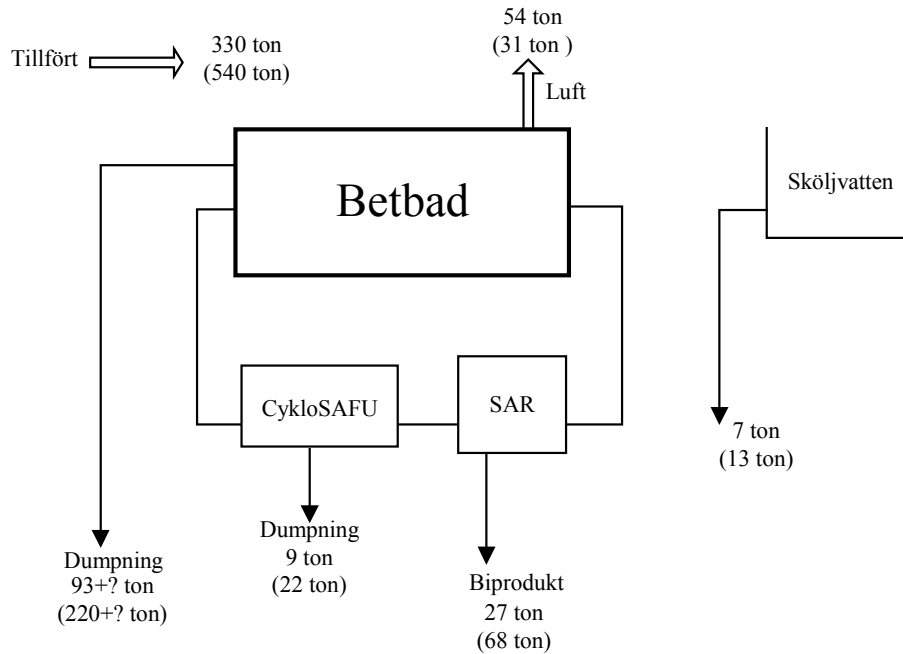
4.3 Resultat

Materialbalansen för kväve (fluorid) för de längre uppföljningsperioderna redovisas i nedanstående figurer. Utsläppen är omräknat till årston. Senare i texten redovisas i stapeldiagramform syraförbrukningen i gram per m² betad plåtyta för perioden vecka 37 till 44 år 2000.

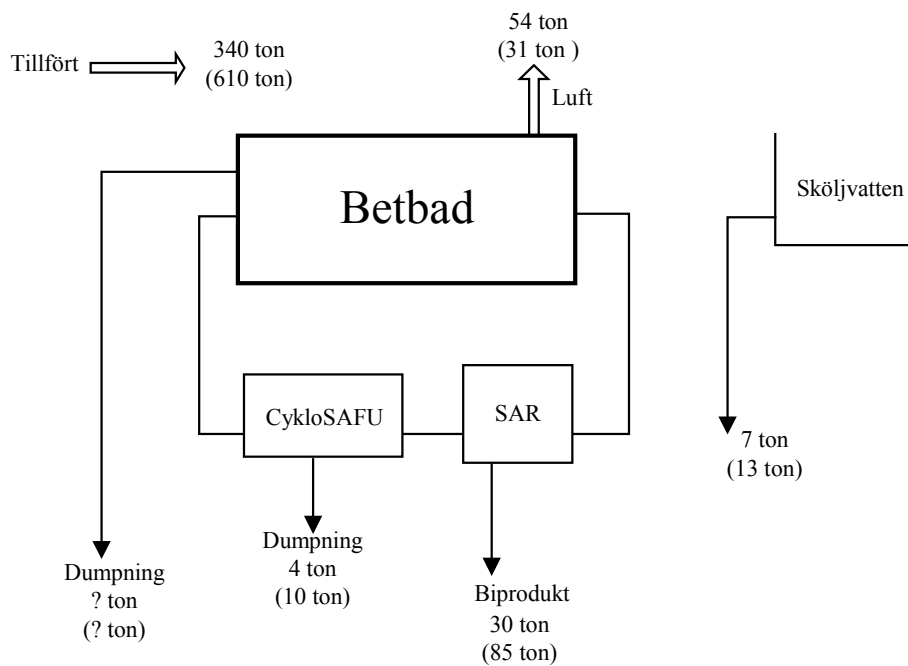
Vid beräkningar av årsutsläppen har en drifttid av 8000 timmar använts.

Kväve(fluorid)-balans

Vecka 37–44 år 2000 – utsläpp/år



Vecka 14–18 år 2001 – utsläpp/år



4.4 Kommentarer

Som framgår av flödesskisserna stämmer ej avledda mängder mot tillförd mängd.

I materialbalansen saknas drygt 40 % av kvävet och cirka 35 % för fluoriderna.

Huvudförklaringen till de stora differenserna torde bero på att utsläppen för baddumpningar är för låga pga. att driftspersonalen ej registrerar alla dumpningar.

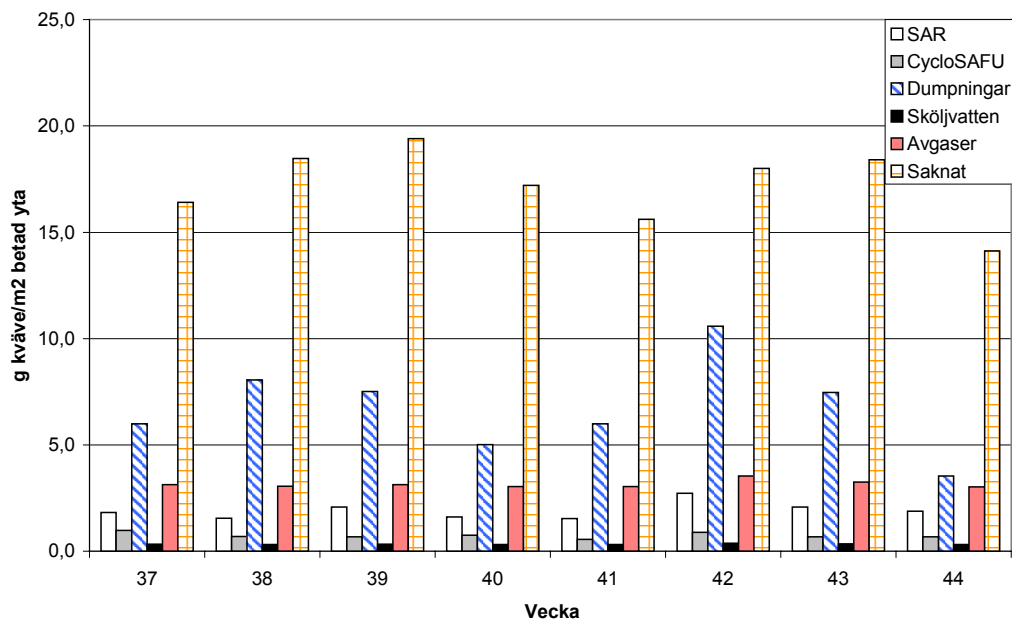
De olika delflödena svarar för följande procentandel av totalt tillförd mängd från de båda längre uppföljningsperioderna. Produktionen av betad plåt i m² var ca 7 % högre vid den senare perioden (vecka 14 till 18, år 2001).

Delflöden	N	F ⁻
Sköljvatten	2 %	2 %
CykloSAFU	1–3 %	2–4 %
SAR-biprodukt	8–9 %	13–14 %
Luft	16 %	5–6 %
Baddumpningar	>28 %	>41 %

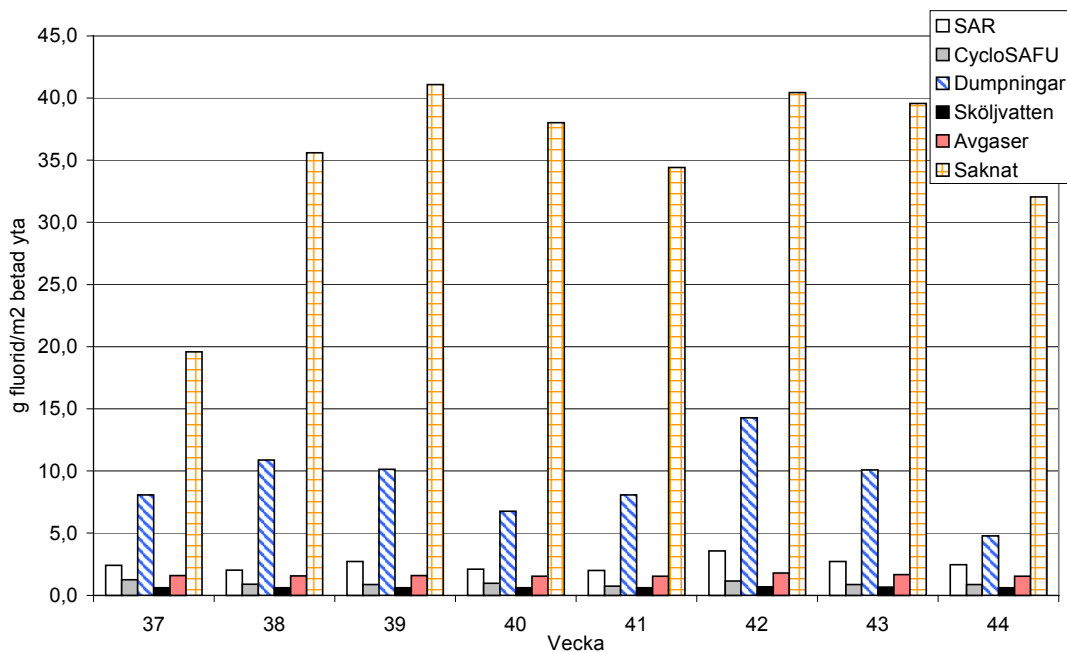
Som framgår av tabellen bör fokus sättas på att begränsa utsläppen från baddumpningar.

Emissionerna till luft är relativt höga för kväve. En förhoppning var att luftmätningen även skulle visa ett samband mellan syrakoncentration och stålsort så att man eventuellt i en framtid skulle kunna automatstyra syratillförseln bättre genom att bland annat mäta utgående halter i avgaserna. Något klart sådant samband uppenbarades tyvärr ej.

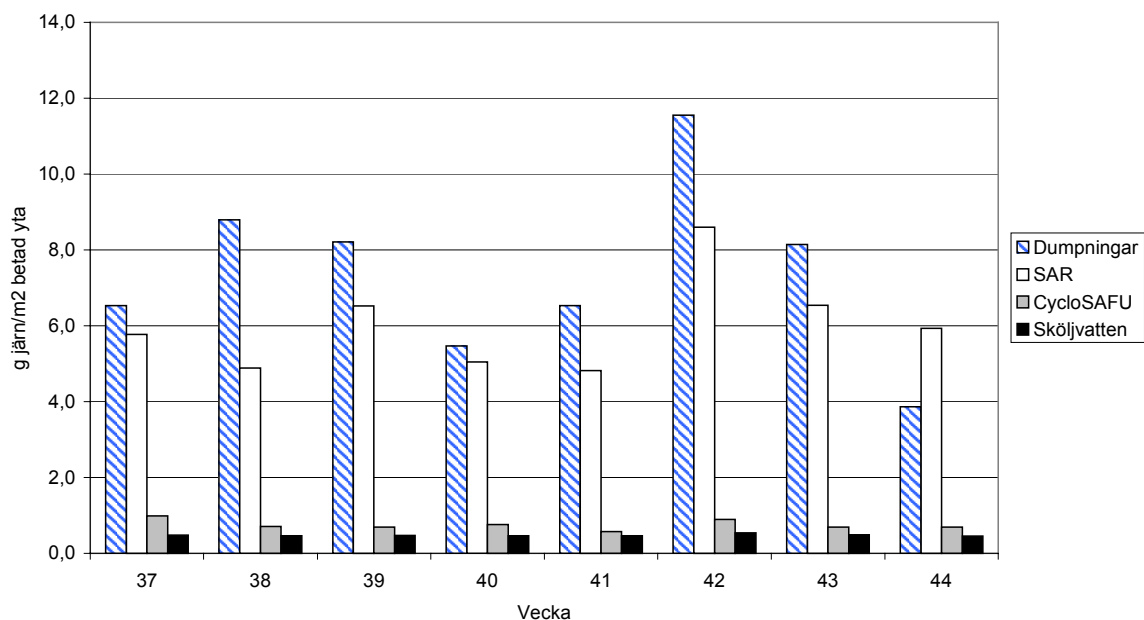
HNO₃-förbrukning under några veckor år 2000 beräknat som kväve



HF-förbrukning under några veckor år 2000



Fe-avverkning under några veckor år 2000



5 Kristallisation och oxidslam

5.1 Litteraturstudie om metallfluorider och oxidslam i betbad

I en litteraturstudie utförd av Jan Wallén undersöktes litteraturdata på möjligheten att avskilja metallfluorider och oxidslam från betbad [1]. Lösligheten av järn i betbadlösningar som behandlas i litteraturstudien redovisas i kapitel 3.1.1 i den här rapporten.

5.1.1. Slammets karaktär

Enligt en japansk artikel (M. Ito et. al. 1997) i Sune Lagerbergs litteraturstudie består betslammet huvudsakligen av FeCr_2O_4 , Cr_2O_3 samt $\text{FeF}_3(\text{s})$, som inte är lika lösliga i syra som FeO och Fe_2O_3 . Vid KBR har man funnit att mängden oxidskal i slamm varierar beroende på förbehandlingen före betningen. Det utfällda slamm som inte är oxidskal består framför allt av $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Partiklarna har en storlek på cirka 3 till 15 μm , medan partiklarna från oxidskiktet ofta har en större partikelstorlek.

5.1.2 Allmänt om kristallisation

I litteraturstudien nämns olika viktiga faktorer för att kristallisation ska ske. Löslighetsgränsen måste överskridas, men kristallisation sker i praktiken inte omedelbart när koncentrationen är högre än löslighetsgränsen. Kristallisationen kräver oftast en övermättad lösning för att ske eftersom de riktigt små partiklarna som bildats löses upp igen, [9]. Ytspänningenergin vid bildandet av kristallerna är för de riktigt små partiklarna relativt större än för de stora, vilket gör det energetiskt ofördelaktigt att bilda små partiklar, så att enbart större partiklar är stabila.

Det måste finnas kristallisationskärnor (groddar) för att kristallisation ska kunna ske. Partikelföreningar kan fungera som kristallisationskärnor, den optimala storleken är 0,1 till 1 µm. Kärnbildningen genom sammanslagning av molekyler kan exempelvis framkallas genom omrörning, mekanisk chock, friktion, extremt tryck eller kavitation.

Lösta ämnen som trevärd krom eller järn kan verka hämmande på groddbildningen.

Kraftig underkyllning påskynder inte kärnbildningen, men kristallisationen påverkas av temperaturen. När substansen har högre löslighet vid högre temperatur är en lägre temperatur gynnsam för kristallisationen. En annan faktor som kan påverka kristallisationen är pH-värdet, eftersom pH-värdet kan påverka lösligheten.

5.2 Kristallisation av betsyra enligt jämviktsberäkningar

5.2.1 Utfällning av metallfluorider i betbad

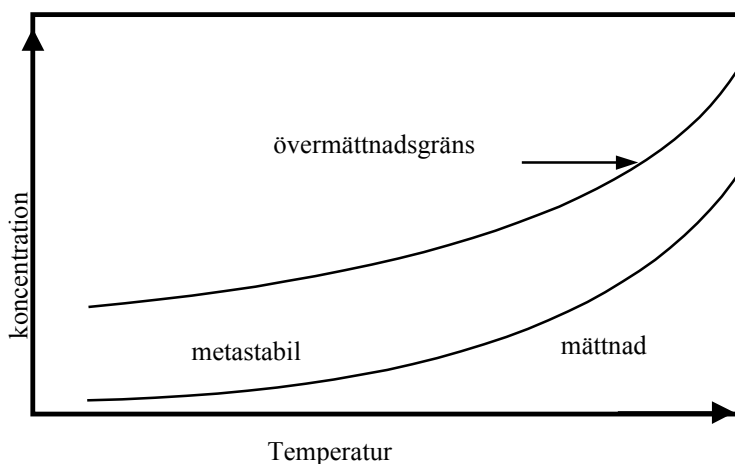
Vid praktiska försök med betning av rostfritt stål kan man ofta nå upp till koncentrationer på uppemot 50–60 gram järn per liter [7]. Man har här en temperatur högre än 25°C, vanligt vis mellan 40 och 60°C.

I många fall har man en lösning som är övermättad, vilket innebär att det rent termodynamiskt skulle bildas kristaller av FeF_3 , men i praktiken får man inte någon märkbar utfällning. Med tiden kommer man dock i dessa fall få en uppbyggnad av metallfluorider i systemet beroende på att avverkningen från stålet genom betningen tillför mer järn till badet än det som avskiljs från badet i slammet genom kristallisationen.

I en litteraturstudie av Jan Wallen [1] nämns några faktorer som kan påskynda denna kristalliseringsprocess. Framst är detta tillförsel eller bildning av små kristallgroddar, på vilka kristalltillväxten sedan snabbt kan ske, och som förväntas styra denna hastighet. Groddbildningen förväntas kunna underlättas genom omrörning.

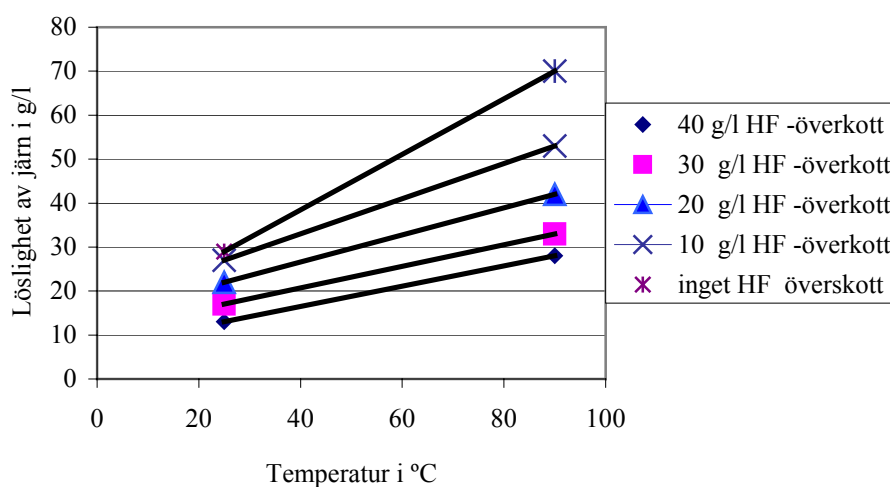
I figur 5.1 nedan illustreras schematiskt hur kristallisationen går till, enligt [9]. Startpunkten för att förstå en given kristallisationsprocess är ett jämviktsdiagram mellan fast fas (kristallin) och vätskan. Ett sådant diagram framställs i regel som löslighetens variation med temperaturen. Oftast ökar lösligheten med temperaturen, (men t.ex. kalciumhydroxid får en minskad löslighet med ökande temperatur). I praktiken kommer dock inte kristallisation ske även om lösligheten för ett ämne överskrids. Det behövs kristallisationskärnor för att kristallisationen ska starta. Mängden bildade kristallisationskärnor, och därmed kristallisationshastigheten, ökar med ökande övermättnad i lösningen. Vid övermättnadsgränsen är kristallisationen omedelbar.

De två metoder som främst används för att åstadkomma kristallisation är **temperaturändring**, oftast kylning, och uppkoncentrering genom **förångning av vätskan**. Ofta sker en kylning och en förångning samtidigt, t.ex. genom vakuum indunstning.



Figur 5.1 En schematisk representation av temperatur – koncentrationsförhållandet vid kristallisation.

Den lösta mängden FeF_3 har beskrivits [1] vid olika halter fluorvätesyra och detta har experimentellt bestämts av Albert Krepler. Man har här mätt den totala lösligheten vid olika halter fri HF (kallad överskotts-HF) för en blandsyra innehållande 150 g/l (12,5 vikt-%, cirka 2,4 M) salpetersyra. Vid ett överskott av 40 gram/l (2 M) HF har man haft en maximal upplösning av ca 12 g/l Fe vid 20°C respektive ca 18 g/l vid 50°C. Detta motsvarar 24 resp. 36 g/l FeF_3 . Vid lägre HF-halter har upplösningen varit högre, se figur.

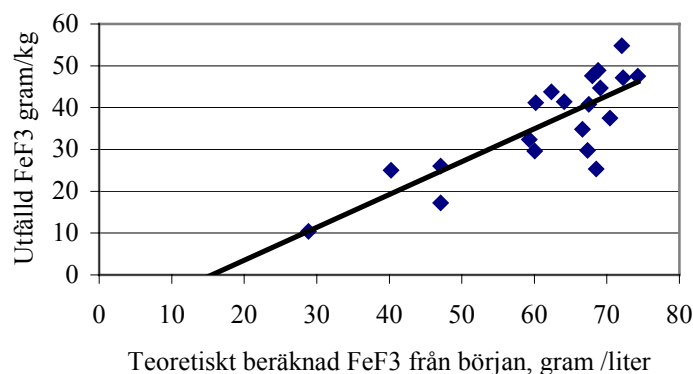


Figur 5.2. Löslighet av järn i blandsyror innehållande 150 g/l HNO₃ och olika halter av fri HF som funktion av temperaturen

Jämvikten mellan FeF₃(aq) och FeF₃·3H₂O(s) har betydelse för utfällningen. En jämviktskonstant för detta jämvikt har varken kunnat hittas i litteraturen eller kunnat beräknas. Däremot har fördelningen av olika järnfluoridkomplex kunnat beräknas.

5.2.2 Beräkningar med experimentella värden

Under driften i verket har järnkonzentrationen efterhand höjts i betbadet. För dessa lösningar har utfälld mängd metallfluorid mätts genom provuttag efter det att lösningarna fått stå i ca 1 månad i rumstemperatur. Den utfällda mängden har plottats mot den beräknade ursprungliga FeF₃ koncentrationen, se figur 5.3.



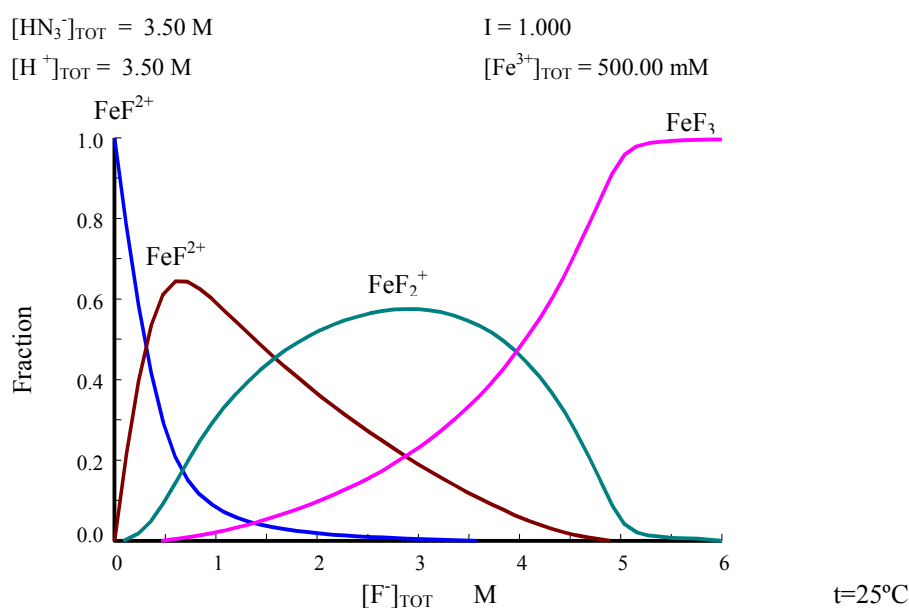
Figur 5.3 Utfälld mängd Metallfluorid i gram/kg som funktion av beräknad mängd ursprunglig FeF₃ i lösningen. Lösningarna kommer från ”Turbo 2” i Avesta, se avsnitt 5.4

För betbadet Turbo 2, det andra betbadet i betlinjen på KBR i Avesta, har vätejonskoncentrationen mätts med en speciell vätejonselektiv-elektrod (permaplex, Scanacon) och genomgående befunnits ligga på 3,5 M.

Ur dessa försök kan man se att det synes finnas en lägsta mängd FeF_3 som behövs, ca 16 g/l $\text{FeF}_3(\text{aq})$ (eller motsvarande 8 gram Fe bundet i FeF_3) för att få en utfällning.

Utifrån mätningar av vätejonkoncentrationen, totala fluoridkoncentrationen, samt den totala järnhalten vid betning av rostfritt stål har man kunnat beräkna fördelningen mellan olika järnfluorider med hjälp av beräkningsprogram under olika driftsförhållanden. Medan koncentrationerna härrör från reala mätningar har jämviktskonstanter ur mjukvarans databas använts för beräkningarna.

I jämviktsdiagrammen nedan visas hur fördelningen av järnfluorid komplex förändras vid ökande fluoridhalt.

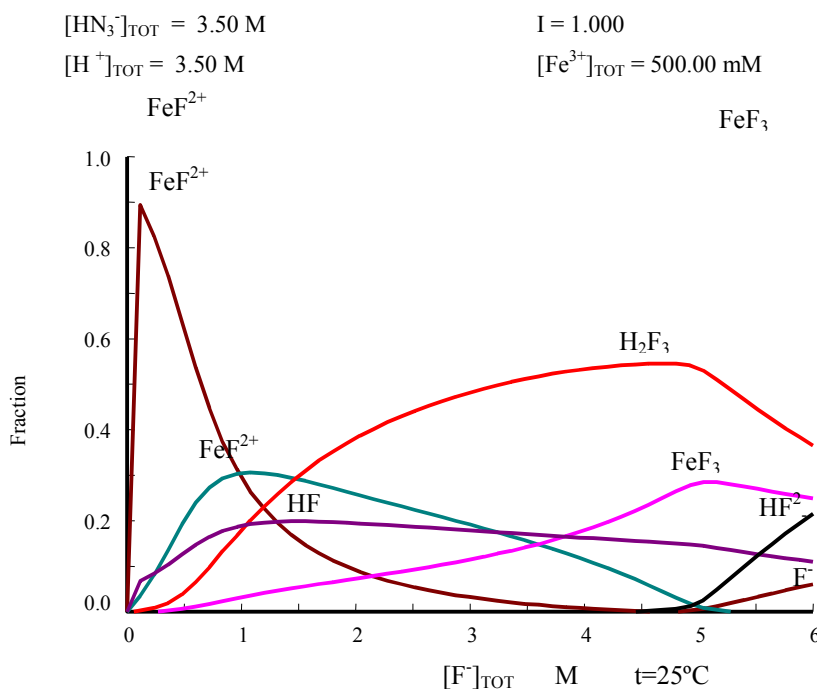


Figur 5.4 Jämviktsdiagram för fördelning av järnfluorid komplex vid olika fluoridhalt vid konstant vätejonskoncentration och järnhalt. Enheten på y-axeln är andelen av respektive komplex av totala järnfluoridhalten

Diagrammet visar hur fördelningen mellan olika järnfluorid komplex kan beräknas utgående från känd halt av järn, vätejoner och fluoridjoner.

Vid betprocessen styr man ofta betningen så att man håller den fria vätefluorid mängden konstant.

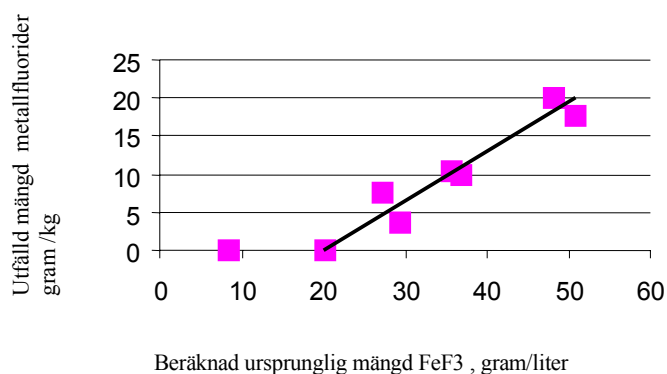
Fördelningen mellan fri vätefluorid och bunden för samma kemiska system visas i jämviktsdiagrammet i figur 5.5, dvs. här har fördelningen av fluorider plottats i motsats till figur 5.4, där fördelningen av järnfluorider har plottats.



Figur 5.5 Jämviktsdiagram för fördelning av fluorid på olika föreningar, vid varierande fluoridhalt och konstant halt vätejoner och järn. Enheten på y-axeln är andelen av respektive fluoridhaltig substans som andel av totala fluoridhalten

Diagrammet visar att det för detta system med speciella koncentrationer av de olika syror krävs cirka 5 M total fluorvätesyra för att all järn i lösningen skall föreligga i form av FeF_3 .

I ett motsvarande fall vid betning av rostfritt stål i Långshyttan har mängd FeF_3 plottats mot beräknad mängd ursprunglig $\text{FeF}_3(\text{aq})$, se figur 5.6.



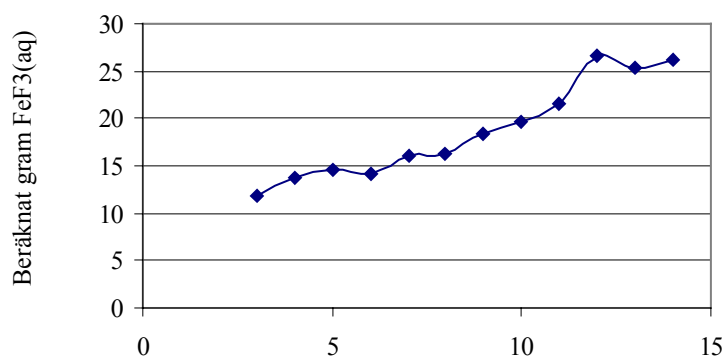
Figur 5.6 Utfälld mängd Metallfluorid i gram/kg som funktion av beräknad mängd ursprunglig FeF₃ i lösningen i betbad i Långshyttan

Även här syns på liknande sätt en minsta gränskoncentration av järnfluorid som måste uppnås. I detta fall cirka 20 g/l FeF₃ (aq), motsvarande ca 10 g järn.

5.2.3 Betning vid lägre HF-halt

I ett försök på KBR i Avesta benämnt Turbo 1, se avsnitt 5.4, har man haft en lägre fluorväte halt. Man har här haft en fri HF halt på cirka 1,5 M. Under en period ökade järnhalten från 20 g till över 45 g/l, se avsnitt 5.4. I dessa försök fick man aldrig någon märkbar utfällning under driften. Efter det att lösningarna stått i rumstemperatur i mer än en månad fick man inte heller någon märkbar utfällning, utom en ytterst liten mängd vid de högsta järnhalterna. På motsvarande sätt som ovan har nu mängden FeF₃ beräknats för olika lösningar, (Utgående från H⁺ koncentrationen, totala fluoridhalten samt järnhalten).

I figur 5.7 nedan syns halten för olika lösningar uttagna med 4 timmars mellanrum.



Figur 5.7 Beräkning av FeF₃(aq) halten för turbo 1 under en period med ökande järnhalt

Vätejonkoncentrationen har befunnits ligga på ca 2,5 M för hela denna period.

Halten järnfluorid synes här öka, men man kommer aldrig upp i halter över ca 26 g FeF_3 /l (eller 13 g järn).

Detta förklarar varför man i detta fall, trots höga halter järn, aldrig får någon utfällning. Gränskoncentrationen järnfluorid är enligt tidigare ca 16–20 g/l.

5.2.4 Kristallisation ur syntetiska och modifierade betbad

Kristallisationsförsök har utförts i olika omgångar och för att undersöka olika parametrar. Resultat från tidigare försök med betbad som håller högre nickel- och molybdenhalt finns redovisade i bilaga 4. Försöksresultaten indikerade att det var möjligt att separera nickel och molybden ur betbad med en kombination av indunstning och kristallisation. Vid återanvändning av betsyran får man framför allt ökade nickelhalter i betbaden, som närmar sig ett förhöjt jämviktsvärde.

I projektet har också utförts flera försöksserier med syntetiska betbad samt verkliga betbad där vissa parameter har justerats. Olika serier genomfördes som faktorförsök, där olika parametrar varierades.

5.2.4.1 Kristallisationsförsök med syntetiska betbad

Vid tillverkning av syntetiskt betbad har rostfritt stål från Avesta tillsatts en lösning på 2 liter innehållande fluorvätesyra och salpetersyra. Blandningen har haft en kontinuerlig omrörning (magnetomrörare) och har värmts med ett vattenbad till 50°C.

Stålet har tillsatts i form av svarvspån i omgångar, för att möjliggöra en kontinuerlig omrörning. Även HF har tillsatts i omgångar, för att undvika att man får utfällning av FeF_3 under upplösningen. Även HNO_3 har stöddoserats efter hand, vätejonkoncentrationen mättes och hölls vid ca 3 M. Efter ca 2 veckors omrörning hade på detta vis en total järnmängd på 33 g/l.

Denna lösning användes nu dels för faktorförsöken beskrivna här, dels för nanonfiltreringsförsök beskrivna i avsnitt 6. Vid faktorförsöken tillsattes 50 ml vätska till 150 ml av den enligt ovan tillverkade betbadslösningen.

De faktorer som undersöktes var ökad HF, ökad HNO_3 samt ökad järnmängd. Halten HNO_3 ökades med 1,5 M i 4 av flaskorna, HF med 1,5 M i fyra flaskor och järnhalten ökades med 5 g/l, genom tillsatts av järnnitrat, i fyra flaskor. Flaskorna fick stå i ett värmebad vid 50°C under långsam omskakning i 3 dygn. Utfälld mängd metallfluorid mättes genom att dekantera flaskorna försiktigt, och därefter väga flaskorna innehållande utfällningen på flaskornas botten, genom att flaskornas tomvikt tidigare vägts kunde

man nu beräkna mängden fällning. Denna relaterades nu till den totala vikten betsyra i flaskorna, varvid utfälld mängd per kg betlösning kunde beräknas.

Efter vägningen hälldes betsyran tillbaka i provflaskorna varefter en ny jämviktsundersökning i ett värmebad vid ca 22°C genomfördes under ytterligare 3 dygn, varefter mängd utfälld metallfluorid på nytt uppmättes. Metallfluoriderna kan förväntas innehålla såväl kristallvatten som en viss mängd upptagen betlösning.

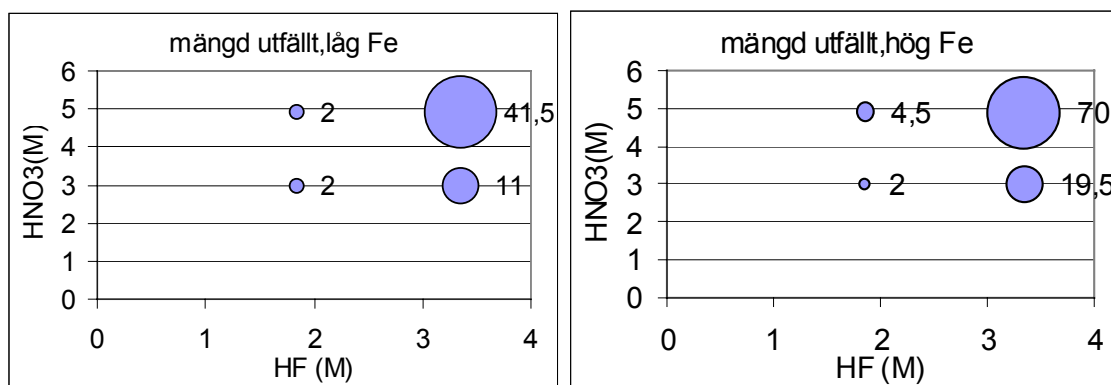
Tabell 5.1 Kristallisation ur syntetiska betbad (HF och HNO₃ koncentrationer enligt blandningsförhållanden, Fe enligt kemisk analys och alla 3 enligt syraanalysator (Scanacon))

Total HF M	HF M slut Scanacon	Total HNO ₃ M början	HNO ₃ M slut Scanacon	Total Fe g/l början	Fe g/l slut Scanacon	Mängd utfälld g/kg		
						Atomabs	20° C invägt	50°C invägt
1,85	0,95	3	3,11	24	28,8	23	2	0
1,85	0,8	3	3,48	29	30,9	28	2	0
1,85	1	4,9	4,88	24	27,8	23	2	0
1,85	0,81	4,9	5,25	29	28,2	27	4,5	0
3,35	2,17	3	3,28	24	28,8	21	11	0
3,35	1,93	3	3,71	29	27,5	24	19,5	14,5
3,35	2,12	4,9	5,18	24	19,2	14	41,5	34
3,35	0,89*	4,9	2,54**	29	13,7	14	70	57

*.** Dessa två Scanaconmätningar är troligen felaktiga

Mätningarna som gjordes med Scanacons syraanalysator (SA-70) ger halten av fri syra i slutet av försöket. Dessa värden för fri HF och HNO₃ i sista raden är förmodligen felaktiga, vilket kan bero på felaktigt kalibrering. Syrakoncentrationerna och järnkonzentrationen samt temperaturen varierades på 2 nivåer. (Eftersom lösligheten av järn är begränsat är skillnaden mellan de två testade nivåer inte mer än 5 gram per liter.)

Försöken visar att det sker mindre kristallisation vid högre temperatur. Följande figur illustrerar sambanden mellan de olika faktorerna.



Figur 5.8 Mängden utfällda kristaller vid olika försöksbetingelser (en större bubbla motsvarar en större mängd utfällda kristaller, vänstra figur med låga järnhalter, högra figur med höga järnhalter)

Av figurerna framgår att utfällningen är högre vid högre fluorvätekoncentration och i nästan alla fall också vid högre salpetersyrakoncentration. Vid samma syrakoncentrationer är mängden kristaller högre vid högre järnhalt med ett undantag, försöket där båda syrakoncentrationerna var låga.

5.2.4.2 Kristallisation i modifierade verkliga betbad

Genom att tillsätta syror till betbadprover simuleras förhållanden i ett betbad, men med ändrade syrakoncentrationer. En första försöksserie genomfördes genom att blanda olika prover som har tagits från Turbo 1 vid betningslinjen på AvestaPolarit KBR i Avesta. Sedan tillsattes syror för att åstadkomma olika koncentrationer. Proven skakades i ca 4 timmar. Mätning av kristaller skedde efter det att proven hade stått i 3 dygn i rumstemperatur.

Tabell 5.2 Kristallisation ur modifierade reala betbad (salpetersyrakoncentrationer med ”cirka” värden är inte analyserade utan uppskattade efter blandningsförhållanden med kända lösningar)

Total HF M början	Total HNO ₃ M början	Total Fe g/l början	Mängd utfälld g/l 20° C
3,6	ca 1,5 M	18=0,32M	0
3,6	ca 2,9 M	18	10,7
2,25	ca 2,9 M	18	0
2,25	ca 1,5 M	18	0
2,49	1,72	22,4=0,4 M	0
2,49	3,07	22,4	0
1,19	3,07	22,4	0
1,19	1,72	22,4	0

Tabell 5.2 visar resultaten från försöken med modifierade betbad. Järnkonscentrationen varierades mellan 2 näraliggande nivåer 18 och 22,4 gram per liter. Salpetersyran varierades mellan 2 nivåer, ca 1,5 (1,7) M och 3 (2,9) M. Fluorvätesyran tillsattes till 4 olika koncentrationsnivåer: 1,2 M, 2,25 M, 2,5 M och 3,6 M. Enbart i ett prov skedde kristallisation efter försökstiden. Provet hade hög fluorvätekoncentration (3,6 M), hög salpetersyrakoncentration (ca 2,9 M) och låg järnkonscentration.

Det utfördes ytterligare en försöksserie med modifierade verkliga bad för att ta hänsyn till möjliga högre metallhalter. Detta var först möjligt genom ett betsyraprov med särskilt hög metallhalt, eftersom metallhalten sjunker genom inblandning av syror för att åstadkomma de önskade syrakoncentrationerna. Ett prov med 57 gram järn per liter betsyra togs från karet Turbo 1 i Avesta. Salpetersyrakoncentrationen var 1,5 M och fluorvätesyrakoncentrationen var 1,0 M. Efter några dagars lagring i en 10-liters plastbehållare i rumstemperatur hade ingen utfällning eller kristallisation skett. Efter transport till IVL kunde en svart fast bottensats konstateras. En ny analys visade att järnkonscentrationen fortfarande var 48 gram per liter och att syrakoncentrationerna var i princip oförändrade. Delar av det här provet blandades med olika mängder av fluorvätesyra, salpetersyra och vatten, för att undersöka om kristallisation sker vid högre järnhalt än vad som kunde testas tidigare. Det valdes koncentrationsnivåer på 3 och 1,5 M för att kunna jämföra resultaten med uppföljningen av verkliga betbad. Proven förvarades i 500 ml plastflaskor i rumstemperatur under försökstiden. Förutom nollprovet som innehöll 48 gram per liter järn innehöll de övriga proverna ungefär 37 gram per liter järn. En sammanställning av de testade koncentrationerna finns i Tabell 5.3. Efter 2 timmars skakning av proverna gjordes en första mätning. Sedan kontrollerades efter bestämda tidsintervall om kristallisation hade skett och en inbördes rangordning bestämdes utifrån en okulär bedömning.

Tabell 5.3 Kristallisation ur modifierade reala betbad, kvalitativa resultat vid högre järnhalt (1–6: rangordning, 1: mest utkristalliserat, -: ingen kristallisation, koncentrationer i början av försöket enligt blandningsförhållanden)

Prov	HF (M)	HNO ₃ (M)	Fe (g/l)	2 h	7h	24 h dygn	3–4	1v	2v
0-prov	1	1,5	48	-	-	-	6	6	6
0-prov, lägre Fe	1	1,5	37,2	-	-	-	-	-	-(1,5v)
3M HNO ₃	1	3	37,2	-	-	-	5	5	5
3M HF	3	1,5	37,7	-	3	3	3	3	3
3M HNO ₃ , 1,5M HF	1,5	3	37,2	-	-	4	4	4	4
3M HNO ₃ , 3M HF	3	3	37,2	-	2	2	2	2	2
5M HF	5	1,5	37,7	-	1	1	1	1	1

I alla prov förutom provet med låga halter av både järn, salpetersyra och fluorvätesyra kristalliserade en del av betsyran. Mängderna och hastigheter var dock olika. I ett fall kunde kristallisation först efter 3 dygn konstateras. Två veckor efter försöksstarten (inte provtagningen som skedde tidigare) verkade kristallmängden vara konstant i alla prov. I prov med högre halter av fluorvätesyra kristalliserade mer betsyra än i de andra proven, men också i proven med låg halt av fluorvätesyra förekom kristallisation.

Ytterligare ett försök genomfördes med provet där ingen kristallisation hade skett efter försökstiden. Provet delades upp i 2 flaskor, varefter innehållet i en flaska utsattes för luftning med hjälp av en akvariepump. Försöket genomfördes, eftersom kristallisation förekommer i praktiken i stålverket när betsyra pumpas över ett galler, vilket medför att betsyran kommer i kontakt med luft. Medan ingen kristallisation kunde påvisas i kontrollprovet skedde kristallisation i det luftade provet. Starkare luftning resulterade i ökande mängd kristaller.

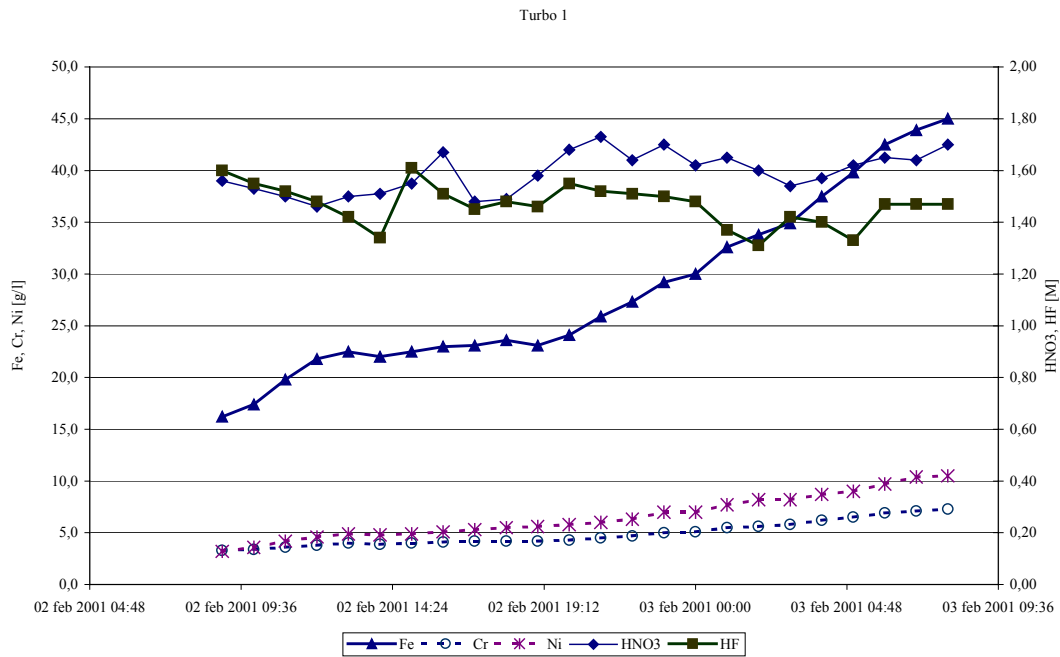
5.2.5 Kristallisation ur verkliga betbad

Mellan den 2:a och 5:e februari 2001 gjordes en uppföljning av 2 betbad vid AvestaPolarits anläggningar i Avesta (L 76 på KBR) under ledning av AvestaPolarit Avesta R&D Centre. Under försökstiden togs prov som två parallella prov ur varje bad som sedan förvarades i rumstemperatur respektive i 60 °C i ett vattenbad. Efter 2 timmar och efter 24 timmar kontrollerades proven på tecken på kristallisation. Det gjordes också analyser på järn, krom, nickel, salpetersyra och fluorvätesyra. Resultaten noterades i provprotokoll som sedan överfördes tillsammans med övriga uppgifter på betbaderna i excel-fil, se bilaga 5.

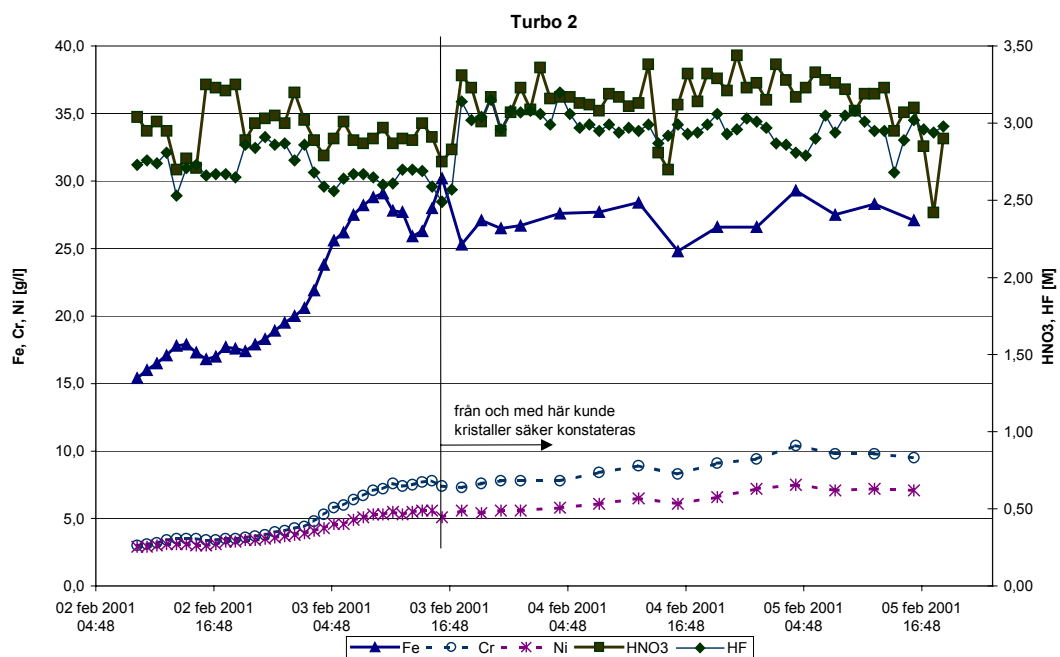
Figur 5.9 och Figur 5.10 illustrerar hur sammansättningen av betbadet förändras med tiden. I proverna från Turbo 1 kunde ingen kristallisation konstateras under hela försökstiden. Det fanns ett finkornigt svart slam i proverna som bedömdes inte vara kristaller utan rester av oxidskiktet. Koncentrationen av salpetersyra var runt 1,6 M och koncentrationen av fluorvätesyra var runt 1,5 M under hela försökstiden. Metallhalterna ökade kontinuerliga. De högsta koncentrationer mättes för järn där koncentrationen gick upp till mer än 48 gram per liter, innan syraretardationsanläggningen påkopplades.

I proverna från Turbo 2 kunde kristallisation konstateras. Efter de allra första proverna förekommer också ett finkornigt svart slam som i Turbo 1 som också här bedöms utgöras av oxider, men mängden var mindre. Kristallbildningen börjar ungefär samtidigt i proven vid 60 grader och vid rumstemperatur. I de första proven, där kristallisationen kunde konstateras, kunde inga kristaller fastställas efter 2 timmars provförvaring utan först efter 24 timmar. I nästföljande prov som togs 2 timmar senare kunde kristaller redan efter 2 timmars förvaring konstateras. Koncentrationen av järn var då 30 till 33 gram per liter enligt syraanalysatorn (Scanac), respektive 25 till 27 gram/liter enligt analys med optisk spektrometer (ICP) som utfördes senare på samma prov. Tidsskillnaden mellan analyserna kan förklara att mer järnfluorid har fallit ut.

När kristallisationen började hade järnkoncentrationen i betbadet ökat till 33 till 35 gram per liter. Salpetersyrakoncentrationen var ungefär 2,9 M och fluorvätesyrakoncentrationen ungefär 2,7 M. Salpetersyrakoncentrationerna varierade under försöket mellan 2,6 och 3,2 M, fluorvätesyrakoncentrationen varierade mellan 2,5 och drygt 3 M. Kristallisationens börjar ungefär samtidigt som ett linjestopp uppträder i betningsprocessen. När kristallisationen har börjat varierar järnhalten något, men ökar inte längre kontinuerligt, utan att syraretardationen har startats. När betbadet tömdes någon gång efter försöken återfanns avsevärda mängder slam i betkaret. Slammet bestod i huvudsak av järnfluorider.



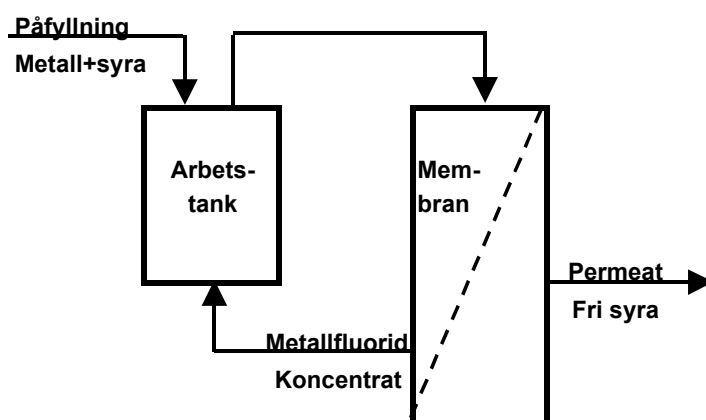
Figur 5.9 Koncentrationer av olika ämnen i betbad Turbo 1 under drygt ett dygn



Figur 5.10 Koncentrationer av olika ämnen i betbad Turbo 2 under flera dagar. Det lodrätta strecket markera tiden för där kristallisationen började

6. Nanofiltrering av betsyra

Nanofiltrering av betsyra innebär att metallfluorider separeras från fri syra (salpeter- och fluorvätesyra). Separationen åstadkoms genom att metallfluoriderna retenderas av membranet samtidigt som syrorna passerar. Metallfluoriderna återfinns då i ett koncentrat och syrorna återfinns i ett s.k. permeat. Principen framgår av figur 6.1. Primära frågeställningar är separationsegenskaper för olika membran, flödeskapacitet och membranens livslängd. I förlängningen är även material val i en storskalig anläggning av stort intresse eftersom detta också kommer att ha stor inverkan på investeringskostnaden.



Figur 6.1 : Principen för separation av metallfluorider från fri syra med hjälp av membranfiltrering.

6.1 Försöksutrustning

För att möjliggöra försök med betsyra, konstruerades en membranläggning för batchvisa laborieförsök. Filtreringsutrustning är konstruerad för plattmembran, filtreringsyta $0,68 \text{ dm}^2$. Vätskeberörda delar är i teflon utom o-ringar som är i viton. Utrustningen är försedd med magnetomrörare för att efterlikna cross flow- förhållanden.

6.2 Försöksutförande

Försök med två olika nanomembran har utförts. Vid det ena försöket användes Desal 5 DK från Osmonics och vid två andra försök MPF 34 från Koch. Desalmembranen används bland annat i fullskaleapplikationer för svavelsyraregenerering och MPF-membranen har bättre tålighet för extrema pH jämfört med de flesta membran på marknaden.

Före försöken tvättades membranerna i alkalisk tvättslösning och därefter testades membranerna med renvatten för att kontrollera kondition och tätningar.

6.2.1 Desal 5 DK

Test av membranet före försöket visade att renvattenfluxet var 170 l/m^2 , h och saltavskiljning mätt som konduktivitet indikerade att membran och tätningar var i fullgott skick.

Betsyra från KBR i Avesta användes. Av erfarenhet vet vi att metallhalten brukar minska pga. av kristallisation under transport. För att höja koncentrationen järn löstes järnfilspån motsvarande 10 g/l under omrörning i en timme i syran från KBR. 0-provet filtrerades genom $0,4 \mu\text{m}$ polykarbonatfilter före analys.

Obehandlat prov innehöll 177 g/l HNO_3 , 73 g/l HF och 22 g/l Fe .

Försöket utfördes med 500 ml betsyra. Filtringstrycket var 40 bar , temperaturen $20 \text{ }^\circ\text{C}$ och omrörningshastigheten 500 rpm . Försöket avbröts när mängden permeat var 90 ml , vilket innebär en låg uppkoncentreringsgrad (volymreduktionsfaktor, $\text{VRF} = 1,04$)

6.2.2 MPF 34, försök 1

Test av membranet före försöket visade att renvattenfluxet var 95 l/m^2 , h vid 40 bar 25 grader och saltavskiljning mätt som konduktivitet indikerade att membran och tätningar var i fullgott skick.

Syntetisk betsyra tillverkades genom betning av rostfria spånor (se kapitel 5.2.4) i HF/HNO_3 . Syran förfiltrerades med $0,4 \mu\text{m}$ polykarbonat filter. Det gick relativt lätt att filtrera syran. Koncentrationen HNO_3 i obehandlat, filtrerat prov var 160 g/l och konc. HF 51 g/l och Fe 18 g/l .

Försöket utfördes med 500 ml betsyra. Filtringstrycket var 40 bar , temperaturen $40 \text{ }^\circ\text{C}$ och omrörningshastigheten 500 rpm . Försöket avbröts när mängden permeat var 330 ml , vilket motsvarar VRF 3 .

6.2.3 MPF 34, försök 2

Test av membranet före försöket visade att renvattenfluxet var 140 l/m^2 , h vid 40 bar 25 grader och saltavskiljning mätt som konduktivitet indikerade att membran och tätningar var i fullgott skick (koncentrat $240 \mu\text{S/cm}$, permeat $117 \mu\text{S/cm}$, 51% retention).

Syntetisk betsyra tillverkades genom betning av rostfria spånor (se kapitel x.x) i HF/HNO_3 . Syran förfiltrerades med $0,4 \mu\text{m}$ polykarbonat filter. Det gick relativt lätt att filtrera syran. Koncentrationen HNO_3 i obehandlat, filtrerat prov var 133 g/l och konc. HF 32 g/l och Fe 28 g/l .

Försöket utfördes med 500 ml betsyra. Filtreringstrycket var 40 bar, temperaturen 40 °C och omrörningshastigheten 500 rpm. Försöket avbröts när mängden permeat var 250 ml, vilket motsvarar VRF 2.

6.3 Resultat

6.3.1 Desal 5 DK

Fluxet var vid start ca 11 l/m², h och vid slutet av försöket ca 9 l/m², h (se figur 6.2).

Av tabellen nedan framgår koncentrationerna av järn (Fe), salpetersyra (HNO₃, analyserat som nitrater) och fluorvätesyra (HF, analyserat som fluorid).

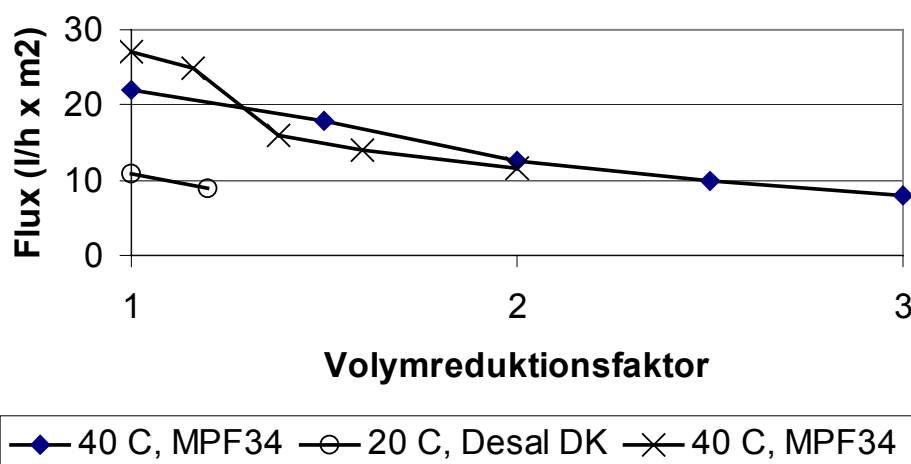
En stökiometrisk omräkning ger att mängden järn i obehandlat prov är 0,39 mol/l vilket motsvarar 1,17 mol/l bundna fluorider (motsvarande 22 g/l) om vi antar att allt järn föreligger som FeF₃ (se tabell 6.3). Detta motsvarar i stort den differens fluorid som inte återfinns i permeatet vilket skulle förklaras av att bunden fluorid som FeF₃ inte passerar membranytan.

Tabell 6.1 Resultat av försök med Desal DK

Prov:	Fe (g/l)	HNO ₃ (g/l)	HF (g/l)
Obehandlat	22	177	73
Permeat	6,8	177	55
Reduktion %	69	0	25

Tabell 6.2 Resultat av försök med Desal DK

	Fe (mol/l)	HNO ₃ (mol/l)	HF (mol/l)
Obehandlat	0,39	2,85	3,48
Permeat	0,12	2,85	2,89 (2,67)
Reduktion %	69	0	25



Figur 6.2 Flux som funktion av volymreduktionsfaktorn, VRF vid försök med två olika membran och olika sammansättning på betsyran.

6.3.2 MPF 34, försök 1

Fluxet var vid start ca 22 l/m^2 , h och vid slutet av försöket ca 8 l/m^2 , h (se figur 6.2)

Av tabellen nedan framgår koncentrationerna av järn (Fe), salpetersyra (HNO_3 , analyserat som nitrater) och fluorvätesyra (HF, analyserat som fluorid).

Tabell 6.3: Koncentration i permeat (stickprover) vid olika volymreduktioner (VRF) samt avskiljningsgrad

VRF	NO_3 (g/l)	Avs. NO_3 (%)	F (g/l)	Avs. F (%)	Fe (g/l)	Avs. Fe (%)
obehandl.	166	-	51	-	18	-
1	168	-	34	33	2,3	87
2	163	-	37	27	4,4	75
3	172	-	44	13	8,1	55
1-3	167	-	37	29	4,1	78

6.3.3 MPF 34, försök 2

Fluxet var vid start ca 27 l/m^2 , h och vid slutet av försöket ca 12 l/m^2 , h (se figur 6.2).

Av tabellen nedan framgår koncentrationerna av järn (Fe), salpetersyra (HNO_3 , analyserat som nitrater) och fluorvätesyra (HF, analyserat som fluorid).

Tabell 6.4 Resultat av försök med MPF 34, försök 2

	Fe (g/l)	HNO ₃ (g/l)	HF (g/l)
Obehandlat	28	132	32
Permeat	15	124	18
Reduktion %	46	7	44

7. Diskussion av resultaten

7.1 Faktorer som påverkar betningen

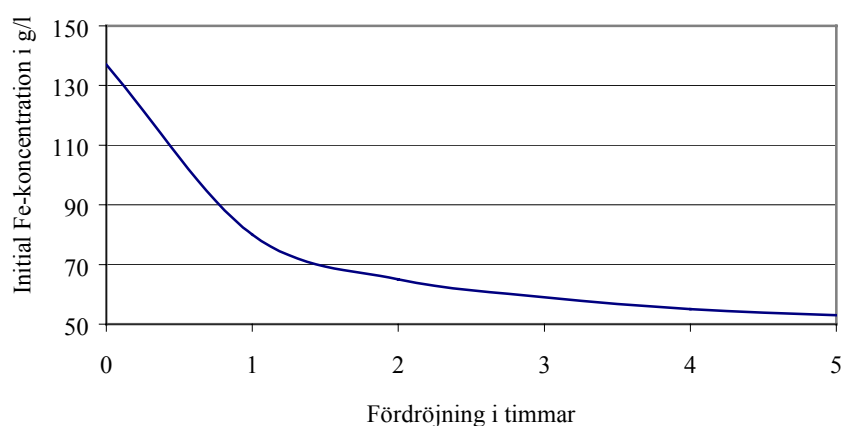
I litteraturstudien har olika faktorer som påverkar betningen diskuterats. Avskiljning av järn är viktigt, då för höga järnkonzentrationer påverkar betningen negativt samt att detta leder till utfällningar i betkaren med driftproblem som följd. I litteraturen beskrivs försök genomförda i laboratorieskala. Försöken har genomförts utan stöddosering vilket påverkar betningen och kan leda till misstolkningar.

Vid återvinning av betsyra med hjälp av kristallisation är det sannolikt att nickel-konzentrationen i betbaden ökar. Försök som genomfördes i det här projektet visar att betningen inte påverkas negativt av förhöjda nickelhalter i den storleksordningen som kan förväntas vid en slutning av processen med hjälp av kristallisation.

7.2 Kristallisation ur betsyra

Kristallisation i betbad kan vara ett problem när den sker i badet och ger upphov till slam, men kristallisation kan också vara en lämplig separationsmetod för upplöst överskottsmetall från betningen. Separationen kan då med fördel ske utanför baden. I båda fallen är det viktigt att veta under vilka förutsättningar kristallisation äger rum. Av det teoretiska arbetet i det här projektet har framgått att det finns många olika faktorer som påverkar kristallisationsprocessen. Jämvikten mellan löst och utfällt järnfluorid är viktig för att förutsäga en möjlig kristallisation. Andra viktiga faktorer är badsammansättningen och temperaturen.

Jämvikten visar om kristallisation kan förekomma och vilka koncentrationer som är stabila i lösning utan att mer utkristalliserar. Kinetiken bestämmer när och hur snabb kristallisationen sker, vilket har undersökts av Krepler [7]. Han nämner att det finns en tidsförskjutning innan kristallisationen börjar. Tiden innan kristallisationen börjar är längre vid lägre järnkonzentrationer, vilket illustreras i följande figur.



Figur 7.1 Tidsfördröjning av kristallisationen vid olika initiala järnkonzentrationer vid 150 g/l salpetersyra och 20g/l fluorvätesyra (ur [7])

Under de förhållanden som Krepler undersökte var kristallisationen snabbare, dvs. en konstant nivå av löst järn nåddes tidigare, när järnhalten var högre. Utgångskoncentrationer mellan 70 och 100 g/l undersöktes. Dessutom var restkoncentrationen av järn i lösningen lägre vid högre utgångskoncentration. Kinetiken påverkar också förhållanden i verkliga betbad. Vid järnkonzentrationer under 60 g/l kan utdrag av järn genom kristallisationsprocessen vara långsammare än tillskott av upplöst järn genom själva betningen. Det kan medför att järnkonzentrationer över löslighetsgränsen kan nås. I försöken i det här projektet visade sig att kristallisationen under vissa förhållanden är en långsam process som kan ta veckor för att nå ett slutresultat (jämvikt).

För att styra kristallisationen kan man därför skapa betingelser i ett separat kärl som leder till en snabbare kristallisation än i betbaden. Krepler har i försök gjort detta genom indunstning, men också andra metoder som nanofiltrering kan tänkas.

I försöken med syntetiska och modifierade bad varierades olika parametrar, medan andra inte ändrades eller kontrollerades. De parametrar som undersöktes var temperatur, tid för jämvikt, kontakt med luft samt koncentrationer av järn, fluorväte och salpetersyra. I försöken har det visats att alla dessa faktorer har en påverkan, men att koncentrationen av fluorvätesyran verkar vara den viktigaste faktorn.

Kontakt med luft är en faktor som enbart kunde undersökas marginellt i projektet. Eftersom luftning med luftbubblor ledde till kristallisation i ett betbad där ingen kristallisation skedde utan luftning, kan det användas för att påverka kristallisationen. Det är möjligt att kontakten med luft skapar förändrade redox-förhållanden eller på annat sätt gynnar bildning av kristallisationskärnor, exempelvis genom ändrade tryckförhållanden vid bubblingen (kavitation när bubblor går sönder).

En parameter som inte undersöktes i försöken är närvaro av optimala kristallisationskärnor. Krepler [7] berättar att tidsfördröjningen innan kristallisationen börjar i betbad med järnfluorider inte kunde minskas genom tillsats av kristallisationskärnor, vilket är oväntat då kristallisationskärnor är en viktig förutsättning för kristallisation. Förhållanden som det undersöktes för var 150 g/l salpetersyra, 20 g/l fri fluorvätesyra och olika järnhalter (60–130 g/l). Här krävs det ytterligare funderingar och möjligtvis undersökningar för att förstå orsaken till att kristallisationskärnor inte påverkade kristallisationen.

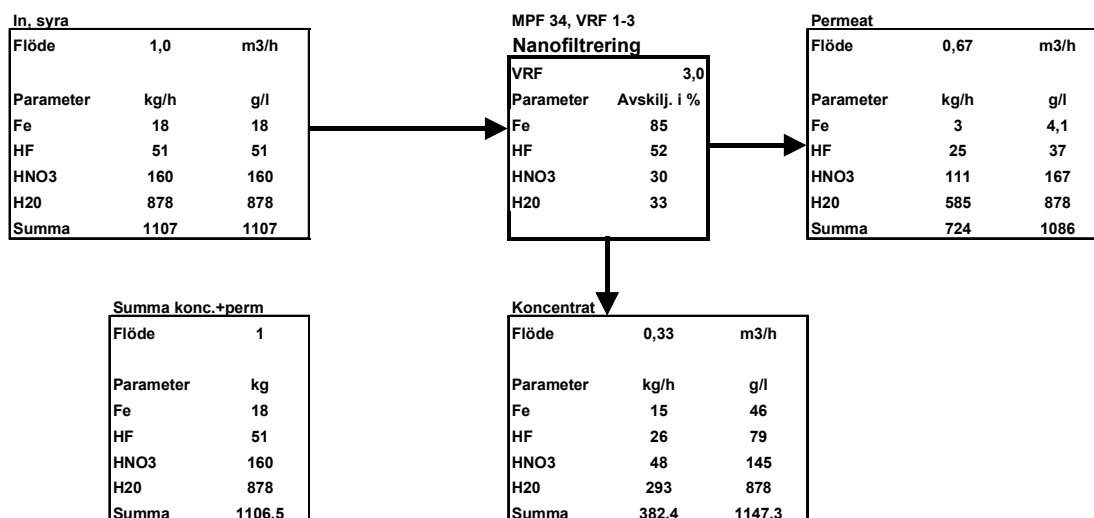
En annan parameter som inte undersöktes är hur trycket påverkar kristallisationen. Det kan vara av betydelse vid användning av en filterpress och kan undersökas i samband med denna separationsmetod.

För att kunna undersöka bättre hur stor påverkan olika faktorer har på kristallisationen, kan en utvärdering med multivariata metoder genomföras. En sådan utvärdering kan kräva kompletterande försök för att öka den statistiska säkerheten i resultaten. Utvärderingen kan visa vilka som är de mest betydande faktorerna för kristallisationen för järnfluorider i betbad och kan förbättra möjligheten att förutsäga när kristallisation kommer att ske. Denna kunskap ger bättre förutsättningar för att undvika kristallisation i betbadet samt att kunna utföra en kontrollerat kristallisation utanför badet. Kristallisationsförsök i större skala kan ge underlag för en fungerande separationsprocess för metallfluorider i full skala som samtidigt förhindrar kristallisation i betbadet.

7.3 Nanofiltrering

Försöken med membranfiltrering visar att det är möjligt att separera fri syra från bunden syra i form av metallkomplex. Samtliga försök indikerar fri passage av HNO_3 , det vill säga ingen avskiljning förekommer över membranytan. Samtidigt är avskiljning av metall mätt som järn tillfredsställande, varierande mellan 46–78 %. Avskiljning av fluorid har varierat mellan 25 % och 44 %.

Om man tar hänsyn till volymen som återfinns som permeat respektive koncentrat vid en viss volymreduktionsfaktor, kan avskiljningen definieras som mängden av ett visst ämne i ursprunglig (obehandlad) volym jämfört med mängden som återfinns i permeatvolymen. Baserat på resultaten från försök 1 med MPF 34 erhålls ett något annorlunda resultat, se Figur 7.2 nedan. Avskiljningen av HNO_3 skulle på detta betraktelsesätt vara 30 %, HF 52 % och järn 85 % (att jämföra med 0 %, 29 % och 78 % vid avskiljning definierat som konc).



Figur 7.2 Avskiljning definierat som mängd vid balansberäkning över försök 1 med MPF 34.

Flera olika varianter för användning av membranfiltrering för separation av fri och bunden syra är tänkbara i ett processintegrerat system. Nedan ges två exempel.

Exempel 1: Nanofiltrering används för att koncentrera upp metallfluorider före kristallisation, enligt figur 7.3. Samtidigt kan permeatet recirkuleras till betbadet. Koncentreringen över membranfiltreringsanläggningen ger viss risk för kristallisation i membranfiltreringsutrustningen.

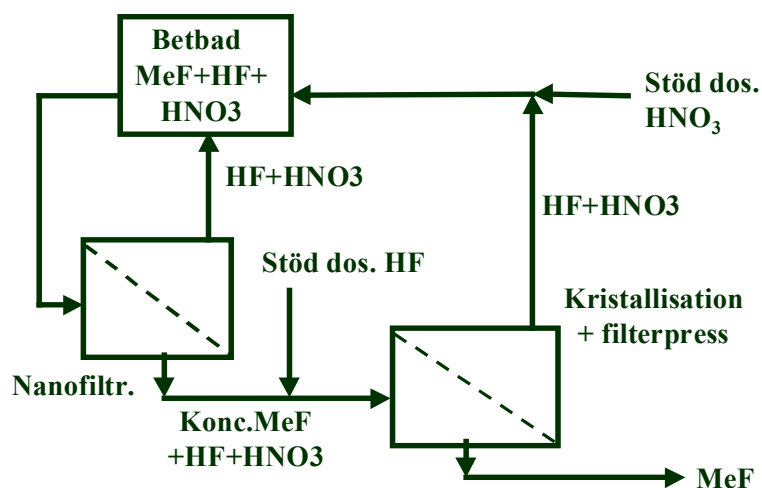
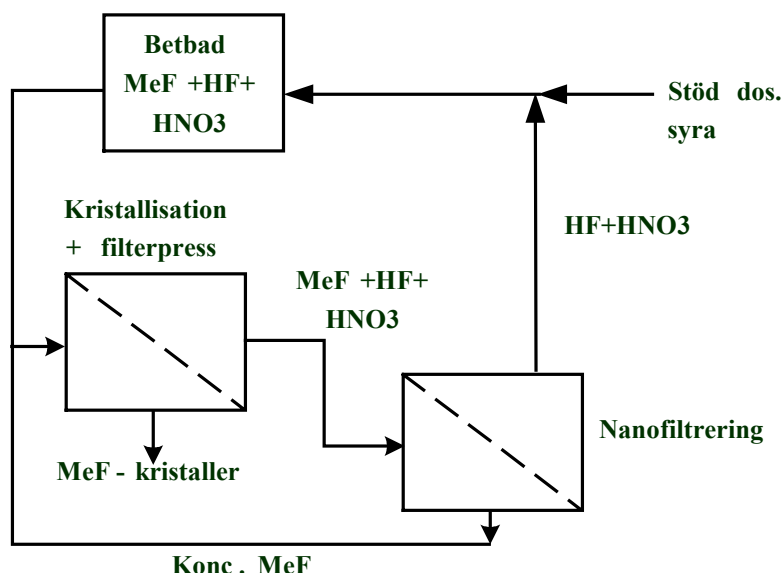


Figure 7.3 Tänkbar integrering av membranfiltrering i en kristallisationsprocess, exempel 1.

Exempel 2: Genom att placera membranfiltreringen efter filterpressningen av kristallisationsprocessens moderlut erhålls ett principchema enligt figur 7.4. I detta exempel krävs ingen långtgående uppkoncentrering. Membranfiltreringens funktion är här att stöta ut fri syra ur kristallisationsprocessen. Risken för kristallisation av metallfluorider

i membranfiltreringsutrustningen bör därför vara relativt låg. I gengäld måste membranfiltreringen arbeta vid en högre koncentration metallfluorid vilket troligen ger låg flödeskapacitet.



Figur 7.4

Försöken utförda i laboratorieskala visar på möjligheten att använda membranfiltrering för separation av metallfluorider från fri syra. Försöken ger dock inte uppfattning om andra avgörande faktorer såsom membranens livslängd, eller hur tekniken kan integreras på ett optimalt sätt. Vidare krävs utveckling av ett system som tål både höga temperaturer, blandsyra och höga tryck. För dessa ändamål förordar vi att en pilotanläggning byggs och testas.

8. Slutsatser och rekommendationer

- För betprocessen är avskiljning av järn viktigast. En något förhöjd nickelhalt kan tolereras utan att betningen påverkas negativt
- Det finns en viss osäkerhet i resultaten från massbalansen över betlinjen på KBR. En bättre kontroll av dumpningar bör kunna ge en bättre massbalans.
- Kristallisation av metallfluorider sker under olika förhållanden. Flera faktorer är viktiga: fluorvätesyrakoncentrationen, salpetersyrakoncentrationen, järnhalten, närvaro av kristallisationskärnor, luftbubblor, m.m.
- Kristallisationen av järnfluorider ur blandbetsyra sker långsam, i försöken tog det en vecka eller längre att nå jämvikt.

- För att kunna förstå kristallisationen bättre och för att kunna styra processen krävs ytterligare kunskap, bland annat genom kompletterande försök vid andra förhållanden. Multivariata metoder för utvärdering av resultaten ger en överskådlig bild av vilka faktorer som påverkar kristallisationen.
- Det synes möjligt att med hjälp av jämviktsberäkning baserad på järn-, vätejon och fluoridkoncentrationen kunna avgöra om risk för utfällning av metall-fluorider föreligger eller inte. Den kritiska nivån av totala mängden järn(III)fluorid har för här undersökta betbadssystem visats ligga mellan 16 och 20 gram FeF_3 vid rumstemperatur. En serie jämviktsberäkningar med utgångspunkt i värden funna i kristallisationsförsök ger en mer fullständig diagram av kristallisationen vid olika förhållanden.
- -,Nanofiltrering testades i laboratorieskala med positiv resultat för avskiljning av metallfluorider. Test i större skala kan ge svar på återstående frågor som hållbarhet av utrustningen vid behandling av betsyra i en membranläggning.
- Användning av en filterpress för separation av metallfluoridkristaller, exempelvis bypasskopplat till ett betbad, är ett annat alternativ som bör undersökas.

9. Referenser

1. (Bilaga 1:) Jan Wallén, Jan Wallén AB. Avskiljning av metallfluorider och oxidslam från blandsyrabetning-litteraturundersökning och kommentarer
2. (Bilaga 2:) Sune Lagerberg, β consulting. Olika faktorerers påverkan på bethastigheten i vitbetbad
3. (Bilaga 3:) Maria Karlson, AvestaPolarit Avesta R&D Centre. Pickling with increased Nickel content
4. (Bilaga 4:) Återvinning av metaller och syra ur blandbetsyra bad med hjälp av kombinationen indunstning och kristallisation. S. Filippson, Y. Zheng, IVL A 99167
5. (Bilaga 5:) Protokoll över betbadsuppföljning (Turbo 1 och 2, från excelfil, 4 sidor)
6. Solubility of iron in spent pickling solutions, R. G. Reddy, S. Wang, B. Chen, Minerals and Metallurgical Processing 102, May 1993, pp
7. Recovery of nitric and hydrofluoric acids from pickling solutions for stainless steel. A. Krepler. Wire Industry. August 1978 pp639-643
8. IVL analyser av metallfluorider, analysprotokoll mars

9. Theory and practice of Industrial precipitation processes, 26 –27 th February
Barcelona, Nucleation and growth, A Chianese, Prof University of Rome” La Sapienza”

Bilagor

- Bilaga 1: Jan Wallèn, Jan Wallèn AB. Avskiljning av metallfluorider och oxidslam från blandsyrabetning-litteraturundersökning och kommentarer
- Bilaga 2: Sune Lagerberg, β consulting. Olika faktorerers påverkan på bethastigheten i vitbetbad
- Bilaga 3: Maria Karlson, AvestaPolarit Avesta R&D Centre. Pickling with increased Nickel content
- Bilaga 4: A 99167 Återvinning av metaller och syra ur blandbetsyra bad med hjälp av kombinationen indunstning och kristallisation. S. Filippson, Y. Zheng, IVL A 99167
- Bilaga 5: Protokoll över betbadsuppföljning (Turbo 1 och 2, från excelfil)

JAN WALLÉN AB

2000-12-06

Jan Wallén

AVSKILJNING AV METALLFLUORIDER OCH OXIDSLAM FRÅN BLANDSYRABETNING

- LITTERATURUNDERSÖKNING OCH KOMMENTARER

Kompletterande litteratursökning för de två à tre senaste åren skall enligt protokollet av 2000-10-18 göras:

A) Litteraturstudie

Jan W. och Sune L., max 3 veckor arbetstid sammanlagt. Avrapporteras senast 7 dec.

Utifrån det som redan har gjorts görs en kompletterande sökning och sammanställning som bör innehålla:

- När sker kristallisation/utfällning
- Al i legeringar (Sandvik)
- Olika koncentrationer
- Bästa betningsbetingelserna
- Bureau of Mines referens kollas upp

1. Litteratursökning från Jan Walléns sida har skett på CTH:s bibliotek i Göteborg. Följande databaser eller register har granskats:

- Chemical Abstracts (CA) 1992-2000 (CD-rom)
- Uncover (UC) 1988-2000 (Internet on line)
- Metal Abstracts (MA) 1996-97. Register för manuell sökning. 1998 och senare saknas. Inget bibliotek i Sverige har senare årgångar.
- Metadex (MX) 1996-2000 (CD-rom)
- US Patents (USP) 1996-2000 (Internet on line).

Sökbegrepp har varit:

- (stainless steel) + pickling
- (stainless steel) + (surface finishing)
- (stainless steel) + waste
- pickling + sludge
- waste + pickling
- iron fluoride
- ferric fluoride
- ammonium iron fluoride
- ammonium ferric fluoride

Abstracts har tagits för ett antal referenser. I de flesta fall är källreferenserna inte äldre än ca. 1992/1993. Några källartiklar har också kopierats.

Enbart två artiklar av sentida ursprung har påträffats som i snäv mening berör IVL-projektets område. Artiklarna är:

Referens 1: M Ito et al: Characteristics and Production Mechanism of Sulfuric Acid and Nitric-Hydrofluoric Acid Pickling sludge Produced in Manufacture of Stainless Steel, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 31, No 4, pp 589-595, 1998.

Karaktären hos oxidskalslam från betning av rostfritt stål i blandsyra beskrivs.

Abstract lyder:

Stainless steel pickling sludge consists largely of surface scale from stainless steel strips, being composed mainly of Cr oxides. Moreover, the present work shows that the Cr concentration of the sludge is approximately twice that of ordinary stainless steels. The particle size of sulfuric acid sludge is 0.325 μm , while that of nitric-hydrofluoric acid sludge is 9.2 μm . Nitric-hydrofluoric acid sludge tends to coagulate in a relatively short time, while sulfuric sludge essentially does not tend to coagulate. The main component of sulfuric acid sludge and nitric-hydrofluoric acid sludge are Fe_2O_4 and Cr_2O_3 . In the mechanism of sludge precipitation in the pickling process, acid penetrates cracks in the scale and dissolves part of the scale and the substrate. The undissolved scale then loses the ability to bond with other scale and the substrate and settles out in the pickling tanks.

Referens 2: M Ito et al: Development of Recycling System for Sludge from the Stainless Steel Nitric-hydrofluoric Acid Pickling Process, ISIJ International, Vol. 37 (1997), No 4, pp 391-398.

Oxidskalslammet i betbadet för rostfritt stål i blandsyra hålls undan med ett dysarrangemang och styrd vätskepumpning. Slammet avskiljs i en sidotank.

Abstract lyder:

The sludge produced from the pickling of stainless bands settles to the bottom of the pickling tank and becomes an impediment to the operation. In this research, a very high concentrations of Cr, Ni, and Fe were found in the sludge. In particular, the concentration of Cr was more than 40 mass%. It was also found that the particle size of the sludge is as small as 9.2 μm . The diameter increases by coagulation and the sedimentation velocity of the sludge is 1.4 m/h.

Based on these results, a study was made on an ejector capable of preventing the sludge precipitation in the pickling tank and moving the sludge, and a sedimentation tank where the sludge would precipitate.

First, 14 groups of ejectors were installed on the two sides of the pickling tank. Two circulation tanks connect with the pickling tank and each group of ejectors was installed in different circulation tanks. Continuous action of the ejectors causes the sludge to remain afloat and prevents its from settling out in the pickling tank. The sludge is moved to the circulation tank, which is also equipped with the same type of ejectors as the pickling tank to prevent the sludge from settling.

Next, precipitation and separation of the sludge are performed in this sedimentation tank. After separation in the sedimentation tank, the sludge was neutralized by mixing with hydrated lime using kneading device. The neutralized sludge is loaded into a lugger bag and can be used as a raw material for steel making.

KEY WORDS: stainless pickling line; nitric acid and hydrofluoric acid; ejector section; separations section; neutralization; recycle system; automation.

Några litteraturreferenser av mera allmänt intresse beträffande betbadsslam vid betning av rostfritt stål i fluorvätesyra-salpetersyra har påträffats, där vissa kunnat införskaffas. En lista över samtliga referenser bifogas i Bilaga 1 med titlar, abstracts och uppgift om undertecknad har artikelkopia.

Dessutom har granskats:

- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie avseende Eisen (systemnummer 59) och Fluor (systemnummer 5). Detta avser Fe-F och $\text{NH}_4\text{-Fe-F}$.
- Ullmann: Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. upplagan, 1988 angående utfällning och kristallisation
- J W Mullin: Crystallization, 3. upplagan, 1993
- Handböcker i termodynamik, främst K.S. Pitzer: Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, 2. upplagan, 1991.

Utfällningen av slam ur lösningarna från betningen av rostfritt stål har bedömts ur några olika synpunkter:

2. Slammets karaktär:

Sammansättningen av utfällt slam är $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ och i viss mån $(\text{Fe,Cr})\text{F}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (som bortses från i fortsättningen). Dessutom finns i slammet varierande mängder av ett oxidskalslam. Produktionsenhetens utformning av värmebehandling, oxidskalbrytning, tidig avskiljning av glödskalet etc. bestämmer omfattningen av mängden oxidskal i betbadsslammet. Genom diffusionen av Cr vid värmebehandlingen av det rostfria stålet får oxidskalet förhöjd Cr:Fe-ratio och det metalliska skiktet för avbetning lägre Cr:Fe-ratio än genomsnittshalten i grundmaterialet.

Det utfällda slammet av metallfluorider blir ofta mycket finkornigt, vilket kan ge slammet en karaktär av våt lera. Partikelstorleken kan vara av storleksordningen 3 – 15 mikron (underlag vid Avesta FoU). Oxidandelen i slammet härrör från lösgjort ytskikt vid betningen och har ofta en avsevärt större partikelstorlek än metallfluoriden.

Självklart måste materialbalansen för hela ytbehandlingsprocessen stämma. Alla metaller i berört ytskikt vid värmebehandlingen, oxidskalavskiljningar och betning återfinnes i de utgående materialströmmarna, dock med varierande inbördes fördelning jämfört med grundmassan i det rostfria stålet.

3. Lösligheten för $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

Lösligheten för järnfluoriden är relativt sett ganska hög. Halten av olika Fe-F-komplex i lösningarna har belysts ingående på olika sätt med hjälp av beräkningar, vilket visades vid mötet 2000-10-12 (J Wallén, S Filipsson och speciellt S Lagerberg).

Den förening som utfaller från lösningen är som tidigare nämnts $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Denna förening har tidigt observerats ha obetydlig elektrolytisk dissociation (Gmelin, band 5, 1926, sid 181).

Utkristallisationen av $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ är svår att styra. Övermättnad och oönskad kristallisation är ofta förekommande problem. Se vidare under avsnitt 5 och 6 nedan.

Vissa begränsade uppgifter om lösligheten finns (Linke-Seidell: Solubilities, Inorganic and metal-organic compounds, 1958 och Gmelin, band 5, 1926, sid 178). Lösligheten vid 25 grader C i vatten och i utspädd fluorvätesyra ligger vid storleksordningen 50 gram FeF_3 eller 25 gram Fe per liter. Även om fast fas är $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ är fördelningen i vattenlösningen mellan olika järnkomplex sådana som jämviktsekvationerna kräver. Summan av järn i samtliga former i den mättade lösningen är i detta fall 25 gram Fe per liter.

Möjligheterna att teoretiskt räkna fram lösligheten för järn (och krom) i våra system har granskats. Vi har som variabler olika höga halter av fri salpetersyra och fri fluorvätesyra, olika höga halter av lösta metaller (Fe, Cr, Ni) och varierande temperatur. Beräkningsvägen är i princip möjlig även för våra mycket koncentrerade lösningar, men först efter att vi har tillgång till samtliga nödvändiga termodynamiska data i vårt fall. Beräkningsarbetet blir omfattande och kräver speciella datorprogram. Arbetsprinciperna ges i Pitzer: Activity Coefficients, men inga hänvisningar finns där för detaljerade data i vårt lösningssystem. En granskning av litteraturreferenserna i bilagan 1 ger inte några exempel på hur dessa beräkningar görs. Endast i ett enda fall - Reddy, Wang och Chen: Solubility of iron in spent pickling solutions (1993) - nämns konkret att beräkningar har gjorts och att dessa stämmer väl överens med praktiskt funna löslighetsvärden. Artikeln bifogas i sin helhet i bilaga 2. Man beskriver hur de praktiska försöken genomförts, hur fördelningen mellan olika Fe-F-komplex kan beräknas (vilket vi redan gjort), men inte hur de teoretiska beräkningarna för lösligheten för $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tillgår. En av de angivna litteraturreferenserna i artikeln är Wang: Thermodynamic studies on $\text{HF-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ solutions containing iron, chromium and nickel, M.S.-avhandling vid University of Nevada, USA (1992), som möjligen kan ge mera underlag för klarläggande av beräkningssättet. Avhandlingen har beställts från CTH bibliotek 2000-11-07, men hittills utan resultat.

4. Förslag till praktiskt försöksarbete

För att få praktiskt användbara data föreslås att vi gör empiriska försök vid några olika temperaturer. Reddy, Wang och Chen redovisar i sin ovan nämnda artikel (bilaga 2) lösligheten för Fe vid 25 grader C i lösningssystemet $\text{HF-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Resultaten framgår bl.a. ur nedanstående tre figurer:

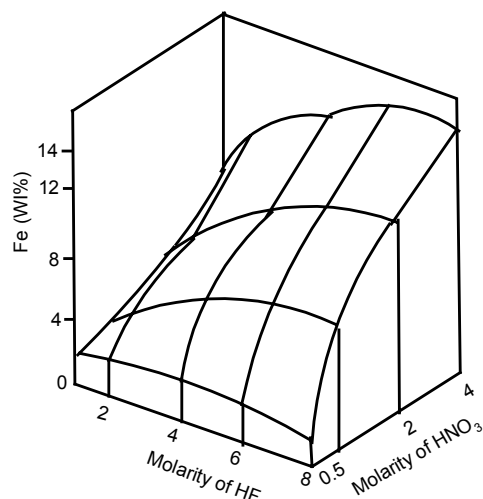


Fig. 7 – Solubility of pure Fe in HF-HNO₃-H₂O at 298°K.

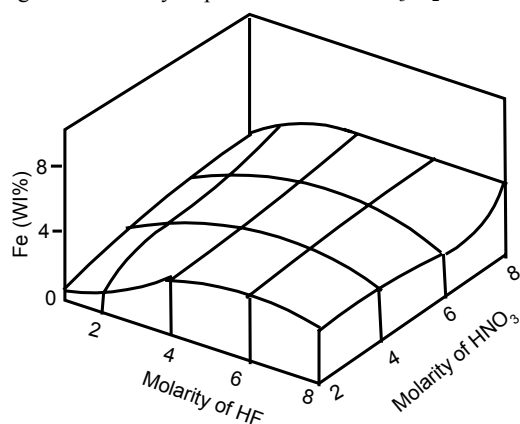


Fig. 9. – Solubility of pure AISI 316 stainless steel in HF-HNO₃-H₂O solutions at 298°K

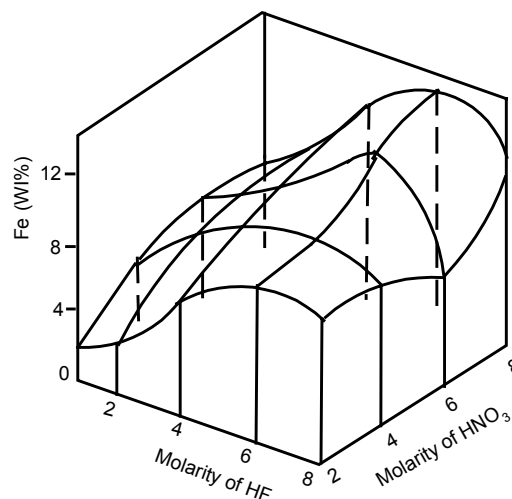


Fig. 8 – Solubility of AISI 416 stainless steel in HF-HNO₃-H₂O solutions at 298°K

Resultaten är något svåra att tolka i detalj genom att författarna löst upp järn resp. SS316 (Cr 16-18 %, Ni 10-14 %, balans Fe) resp. SS416 (Cr 12-14 %, balans Fe) i kända syrablandningar och därefter analyserat lösningen efter jämvikt. Det hos svenska verk vanliga sättet att uttrycka lösningssammansättningen är att ange halterna fri HF, fri HNO₃ och löst järn, gärna med hjälp av mätsystem med jonselektiva elektroder (Scanacn). Författarnas resultat kan inte enkelt i detalj räknas om till de för oss vanliga parametrarna. Däremot framgår järnlösligheten i stora drag tydligt och att variablerna starkt påverkar varandra.

Vi ser från detta arbete att följande variabler bör finnas med vid försöksplaneringen:

- Halt av HNO₃ (fri)
- " " HF (fri)
- " " Fe (total)
- " " Cr (total)
- " " Ni (total)
- " " Al (total) – eventuellt (Sandviks bedömning)
- Temperatur

Vi bör utföra försöken i en matris för fri HF och fri HNO₃ – ungefär så som skett i artikeln. Temperaturerna bör förslagsvis väljas till 20, 40 och 60 grader C. FeF₃*3H₂O upplöses i syrablandningen till jämvikt. En veckas kontinuerlig skakningstid för laboratorieprov i plastflaskor bör räcka (jämför artikeln). Sättet att angripa variablerna Cr, Ni och eventuellt Al måste övervägas för att inte försöksarbetet skall bli alltför omfattande. Hela tiden bör vi ha Scanacons mätutrustning för att få analysvärden vi är vana att arbeta med.

5. Synpunkter på kristallisationen i betbadslösningen

Om betning sker så att järnhalten överskrider löslighetskurvan för järnfluoriden inträffar en övermättnad av betbadslösningen. Kristallisationen börjar inte omedelbart som gränsen nåtts. Graden av övermättnad kan vara stor – åtskilliga tiotal procent av det formella löslighetstalet. Kristallisationen börjar alltid med någon form av kärnor eller groddar, som kristallerna sedan byggs upp runt. Olika allmänna synpunkter i samband med groddbildningen och kristallisationen har samlats nedan (huvudsaklig källa är J W Mullin: Crystallization, 3. upplagan, 1993):

- Innan en lösning kristalliserar måste det finnas ett antal små fasta partiklar – kärnor eller groddar – som är centra i kristalluppbyggnaden.
- Det kan vara lösningen själv som skapar groddarna, eller skapas groddarna genom extern påverkan.
- I en homogen lösning med primär kärnbildning sker en sammanslagning av molekyler eller joner efter hand. Större aggregat bildas, som antingen löses upp igen eller växer vidare. Vid den "kritiska storleken" har dessa nått sin maximala fria energi. Antingen faller de då sönder tillbaka till mindre aggregat eller sker en tillväxt till stabila groddar.
- Groddbildningen kan ofta framkallas genom omrörning, mekanisk chock, friktion eller extremt tryck.
- Kavitation i övermättad lösning kan ge groddbildning. En kavitationsblåsa som kollapsar kan lokalt ge upphov till mycket höga tryck (upp till 10⁵ bar!). Tryckändringen sänker kristallisationstemperaturen lokalt, vilket kan ge upphov till groddbildningen. Teorier finns att groddbildningen genom att skrapa kärlväggen i själva verket är kavitationer i lösningen som framkallar kristallisationskärnor.
- Antalet groddar som bildas påverkar storleken hos de kristaller som sedan växer fram. Groddbildningen bör alltså vara styrd för att lämplig kristallprodukt skall kunna erhållas.
- Omfattningen av groddbildningen är främst beroende av temperaturen, graden av övermättnad och ytspänningen mellan vätska och kristallyta.
- I teknisk drift har man ofta partiklar av föroreningar av främmande material eller av äldre kristaller närvarande i lösningen. Optimal storlek hos de främmande partiklarna eller kristallfragmenten ligger vid 0,1 till 1 mikron. Det bästa sättet att framkalla kristallisation i en övermättad lösning är att tillsätta små partiklar av det ämne som skall kristalliseras. Det behöver inte vara exakt samma ämne. En snarlik kristall-modifikation kan ofta ge motsvarande effekt.

- Upplösta föreningar kan ha en hämmande påverkan på groddbildningen. Exempel på detta är gelatin och vissa ytaktiva medel. Cr^{3+} och Fe^{3+} kan vara hämmande vid kristallisationen av oorganiska salter.
- För ett stort antal ämnen – oorganiska salter och organiska ämnen – är den kritiska temperaturen ca 80 till 85 % av mättningstemperaturen (mätt i grader K).
- Stark underkyllning påskyndar inte bildningen av groddar. Har vi en högkoncentrerad lösning som är viskös eller glasliknande förorsakar kylning inte kristallisation. För att framkalla kristallisationen bör vi istället söka en optimal temperatur, som kanske kan vara förhöjd.
- Vanligen har man en viss tidsfördröjning från att man når övermättnad i lösningen till att kristaller faller ut. Fördröjningen påverkas av graden av övermättnad, omblandningsförhållanden, närvaron av fasta föreningar, lösningens viskositet etc. Även om groddar blivit tillsatt till lösningen krävs en viss fördröjning innan kristallisationen startar.
- De första tecknen på groddbildning kommer ofta i ett visst område i apparaturen, vanligtvis där övermättningen är hög, t.ex. vid en kylvta eller i anslutning till omröraren i kärlet. Ofta är det då rester från tidigare kristalliseringar som sitter i ytsprickor eller håligheter som framkallar groddbildningen. Fragment av bildade större kristaller som lossnar kan tjäna också ofta som groddar för nya kristaller.

6. Synpunkter på driftsättet vid produktionsmässig betning i blandsyra av rostfritt stål

Utfälld järnfluorid kan som nämnts ovan vara mycket finkornig och mycket svår att filtrera. I vissa fall kan man få en spontan kristallisation i stora klumpar av massivt utfällt material. Gradvisa igensättningar av vissa delar i utrustningen, exempelvis i ventiler, kan förekomma. Resultatet av detta är i många fall starkt störd drift med förlorad produktionstid och försämrade betningsresultat förutom att hanteringen medför ett riskabelt manuellt arbete och att betsyra förloras i svartvättat avskilt slam. En totalvärdering av arbetssättet för hela ytbehandlingen bör göras. Två principiellt olika sätt att angripa problemet med okontrollerad järnfluoridutfällning kan ses:

I första fallet bör man dra betningslösningen åt sidan i ett separat tanksystem och där avskilja järnfluoriden med kontrollerad utfällning vid sänkt temperatur med lämplig kärnbildning. Betbadsslammet av oxidskaltyp tillvaratas samtidigt. Kristallslammet är sannolikt svårfiltrerat och kräver troligen användning av en lämpligt utformad filterpress med möjlighet till tvättning av kakorna. Hydrocykloner kommer inte att ha tillräcklig avskiljningsgrad.

Det andra arbetssättet innebär att betningen med lösningsbehandling i SAR-anläggningen och tillsatser av ny syra drivs på ett sådant sätt att löslighetsgränsen för järn inte överskrides. Om detta krav uppfylles sker avlägsnandet av lösta metaller huvudsakligen genom biproduktlösningen från SAR-anläggningen. Det slam som

uppstår då oxidskalet hos ingående produkt av rostfritt stål lösgöres vid betningen bildar ett grövre slam, som lättare kan avskiljas än om finpartikulär järnfluorid utfallit. Detta betyder att t.ex. hydrocykloner bör kunna användas och att slamfasen ur dessa skall kunna skiljas från betbadslösning på eller i ett enkelt filter (t.ex. ett roterande planfilter eller ett bandfilter).

Rapporterna från Chiba Works, Kawasaki, Japan (M Ito m.fl., referens 1, 2 och 3) pekar på att den japanska driften i princip sker med det senare av de två föreslagna arbetssätten. Man håller järnhalten i betbadslösningen på önskad nivå genom att avlägsna järnfluorid-komplexen med vätskeextraktion ur betbadslösningen. Ur striplösningen faller man det komplexa saltet ammoniumjärnfluorid, $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$. Man håller undan oxidskalslammet i betbadet med ett dysarrangemang och styrd vätskepumpning. Slammet avskiljes i en sidotank med sedimentering och bottenavskiljning.

Om markerat olika ståltyper skall betas kan det vara skäl att hålla två typer av betbadslösning i arbete. Detta medför en extra bufferttank med kringutrustning.

Vinsterna med hög drifttillgänglighet och jämn ytkvalitet bör vara stora.

2000-12-06

Jan Wallén

(Bilaga 1. s 8 till bilaga 1)

Referens 1:

Title Characteristics and Production Mechanism of Sulfuric Acid and Nitric-Hydrofluoric Acid **Pickling** Sludge Produced in Manufacture of **Stainless Steel**.
Author(s) Ito, Masahiko
Tachibana, Rinse
Kawabata, Yoshikazu
Journal Info Journal of chemical engineering_of japan-
AUG 011998 v 31 n 4
589.

Stainless steel pickling sludge consists largely of surface scale from stainless steel strips, being composed mainly of Cr oxides. Moreover, the present work shows that the Cr concentration of the sludge is approximately twice that of ordinary stainless steels. The particle size of sulfuric acid sludge is 0.32.5 μm , while that of nitric-hydrofluoric acid sludge is 9.2 μm . Nitric-hydrofluoric acid sludge tends to coagulate in a relatively short time, while sulfuric acid sludge essentially does not tend to coagulate. The main components of sulfuric acid sludge and nitric-hydrofluoric acid sludge are FeCr_2O_4 and Cr_2O_3 . In the mechanism of sludge precipitation in the pickling process, acid penetrates cracks in the scale and dissolves part of the scale and the substrate. The undissolved scale then loses the ability to bond with other scale and the substrate and settles out in the pickling tanks.

Artikelkopia finns.

Referens 2:

Title Development of recycling system of sludge from the **stainless steel** nitric-hydrofluoric acid **pickling** process
Author(s) Ito, M.
Yoshioka, M.
Kawabata, Y.
Journal Info ISIJ international_ / 1997 v37 n 4
391

The sludge produced from the pickling of stainless bands settles to the bottom of the pickling tank and becomes an impediment to the operation. In this research, a very high concentrations of Cr, Ni, and Fe were found in the sludge. In particular, the concentration of Cr was more than 40 mass%. It was also found that the particle size of the sludge is as small as 9.2 μm . The diameter increases by coagulation and the sedimentation velocity of the sludge is 1.4 m/h.

Based on these results, a study was made on an ejector capable of preventing the sludge precipitation in the pickling tank and moving the sludge, and a sedimentation tank where the sludge would precipitate.

First, 14 groups of ejectors were installed on the two sides of the pickling tank. Two circulation tanks connect with the pickling tank and each group of ejectors was installed in different circulation tanks. Continuous action of the ejectors causes the sludge to remain afloat and prevents it from settling out in the pickling tank. The sludge is moved to the circulation tank, which is also equipped with the same type of ejectors as the pickling tank to prevent the sludge from settling.

Next, precipitation and separation of the sludge are performed in this sedimentation tank. After separation in the sedimentation tank, the sludge was neutralized by mixing with hydrated lime using kneading device. The neutralized sludge is loaded into a lugger bag and can be used as a raw material for steel making.

KEY WORDS: stainless pickling line; nitric acid and hydrofluoric acid; ejector section; separator section; neutralization; recycle system; automation.

Artikelkopia finns.

Referens 3:

(Bilaga 1. s 9 till bilaga 1)

129:138822

Ten years of progress in the treatment of stainless steel **pickling waste** liquor with an iron removal process.

Ohya, S.; Nakashima, S.; Igaki, J.; Itoh, M.; Uchino, K.; Hoshino, M.; Watanabe, T. (Kawasaki Steel Corporation, Chiba 260, Japan). Iron Control Disposal, Proc. Int. Symp. Iron Control Hydrometall., 2nd, 443-455. Edited by: Dutrizac, John E.; Harris, G. Bryn. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum: Montreal, Que. (English) 1996. CODEN: 66JRAA. DOCUMENT TYPE: Conference CA Section: 55 (Ferrous Metals and Alloys) Section cross-reference(s): 49, 60.

An acid recovery plant, based on a new process which applies solvent extn. for iron removal, was constructed in 1982 for treating nitric-hydrofluoric acid **waste** liquor from the stainless steel annealing and **pickling** line (APL) at the Chiba Works of Kawasaki Steel Corporation. During the intervening ten years, the recovery plant and treatment process were further improved in the following areas: (1) changes in the iron extn. and iron stripping conditions, (2) soln. of problems with the decompn. kiln for the ferric complex, and (3) reuse of the recovered iron oxide as a raw material for steel making. These improvements increased the treatment capacity of the recovery plant from 24 to 38 m³/day to match the increased prodn. capacity of the APL, while the basic specifications of the plant remained as they were in 1982, and reduced the operating cost of the plant.

Artikelkopia finns.

Referens 4:

127:55203

Construction of the new plant of continuous sludge disposal system at hot rolled annealing and pickling line.

Suzuki, Makoto; Itoh, Masahiko; Sakuta, Mitsuru; Yoshioka, Masahiro (Kawasaki Steel Corporation, Chiba Works Steel Development and Production Division, Chiba 260, Japan). Extr. Process. Treat. Minimization Wastes 1996, Proc. Int. Symp. 2nd, 337-346. Edited by: Ramachandran, V.; Nesbitt, Carl C. Minerals, Metals & Materials Society. Warrendale, Pa. (English) 1996. CODEN: 64PBAC. DOCUMENT TYPE: Conference CA Section: 60 (Waste Treatment and Disposal)

After hot rolling, **stainless steel** strip is processed by the Hot Rolled Annealing and **Pickling** line (RAP), where H₂SO₄ or mixed acid of HNO₃ and HF is normally used. In the **pickling** bath, metal oxide accumulates in the form of sludge, which should be removed from the bath regularly. A new automatic continuous sludge disposal system has been introduced at Chiba Works of Kawasaki Steel Corporation to increase sludge removal efficiency and improve the working environment. The elements of the equipment are as follows. Ejectors in **pickling** bath: to carry the mixed acid into the circulation tank through the piping system. Sedimentation bath: to sediment sludge out of the bath. Skip conveyer: to convey a specified vol. of sludge into a kneading device for neutralizing. The sludge removal efficiency of this system is very high, and the vol. of sludge accumulation in the pickling bath has substantially decreased.

Referens 5:

119:207756

Solubility of iron in spent pickling solutions.

Reddy, R.G.; Wang, S.; Chen, B. (Dep. Chem. Metall. Eng., Univ. Nevada, Reno, NV, USA). Miner. Metall. Process., 10(2), 102-7 (English) 1993. CODEN: MMPRE8. ISSN. 0747-918. DOCUMENT TYPE: Journal CA Section: 55 (Ferrous Metals and Alloys)

Iron solubilities in spent pickling (HF-HNO₃-H₂O) solns. were detd. as a function of HF and HNO₃ acid concns. A chem. anal. of the industrial pickling solns. and sludges was performed. The stable phases obsd. in the sludges are FeF₃·3H₂O and (FeCr)F₃·3H₂O. Pure Fe metal, AISI 316 stainless steel, and AISI 416 stainless steel were used in this study. The soly. of Fe increased as the concns. of HF increased in the pickling soln. at a fixed concn. of HNO₃. A reasonable agreement between the exptl. soly. data and the theor. calcd. data was obtained. X-ray diffraction anal. showed that the solid soly. product formed in the ternary soln. contg. pure Fe is mainly, at a high pH value, FeO(OH) compds. and, at a low pH value, FeF₃·3H₂O compds.

Artikelkopia finns. Bifogas som bilaga 2.

Referens 6: (Bilaga 1. s 10 till bilaga 1)

Title Waste Minimization in **Stainless Steel Pickling** Solutions: A Study to Model Dissolution Kinetics of the Chromium-Depleted Surface
Author(s) Price, D.M.; Horter, G.L.
Journal Metal finishing.
Info FEB 01 1994 v 92 n 2; 60
Summary D.M. Price and G.L Horter propose a kinetic model for the rate of dissolution of the chromium-depleted layer during pickling of **stainless steel** in nitric and hydrofluoric acid mixtures.
SICI 0026-0576(19940201)92:21.60:WMSS;1-

Artikelpopia finns.

Referens 7 (Japanskt patent):

128:117897

Sludge removal from tanks for **pickling stainless steel** strips with controlled circulation. Sakuta, Mitsuru (Kawasaki Steel Corp., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 10018068 A1 20 Jan 1998 Heisei, 6 pp. (Japanese). (Japan). CODEN: JKXXAF. CLASS: ICM: C23GO01-36. ICS: C23GO03-02. APPLICATION: JP 96-1764155 Ju11996. DOCUMENT TYPE: Patent CA Section: 55 (Ferrous Metals and Alloys)
A sludge accumulated in a tank for **pickling a stainless steel** strip is discharged from the **pickling** tank together with a **pickling** soln. A portion of the sludge-contg. **pickling** soln. is circulated and sprayed into the **pickling** soln. inside the **pickling** tank. The remaining sludge-contg. **pickling** soln. is discarded. The sprayed amt. of the sludge-contg. **pickling** soln. is controlled according to the thickness and transportation rate of the steel strip.

Referens 8 (Japanskt patent):

127:296750

Sludge removal from **stainless steel** strip **pickling** tank and its apparatus. Sakuta, Mitsuru; Suzuki, Makoto (Kawasaki Steel Corp., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09256175 A2 30 Sep 1997 Heisei, 4 pp. (Japan). CODEN: JKXXAF. CLASS. ICM: C23GO03-02. ICS: B01D021-30; C23GO01-08. APPLICATION: JP 96-6808725 Mar 1996. DOCUMENT TYPE: Patent CA Section: 55 (Ferrous Metals and Alloys)
Pptd. sludges at bottoms of **pickling** tanks are continuously sucked with **pickling** solns. and the sludges are discharged from the tanks by controlling the sucking amt. according to pickled surface areas. Claimed app. comprises (1) suction means at bottoms of **pickling** tanks, (2) suction pumps, and (3) means for controlling rotation frequency of the suction pumps. Sludges are removed efficiently at low cost.

Referens 9 (Japanskt patent):

127:334927

Operation of crystallization apparatus for treatment of wastewater from acid **pickling of stainless steel**
Igaki, Jiro; Oya, Seiroku; Uchino, Kazuhiro (Kawasaki Steel Corp., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09271603 A2 21 Oct 1997 Heisei, 7 pp. (Japan). CODEN: JKXXAF. CLASS: ICM: B01D011-04. ICS: B01D009-02; C23GO01-36. APPLICATION: JP 96-814063 Apr 1996. DOCUMENT TYPE: Patent CA Section: 55 (Ferrous Metals and Alloys) Section cross-reference(s): 60
In the title app. for crstn. of Fe complexes by contacting Fe³⁺-contg. org. solvents, which are extd. Fe³⁺ from wastewater from acid **pickling of stainless steel**, with fluoride removers in mixing zone, the remover and NH₃ are supplied to the app. to be 150-400 kg/m³ of NH₄F₂ discharging the remover from the app. and 0 to -20 (kg/m³) of (2a -b) ca1.cd. from F concn. A (kg/m³) as HF concn. And F concn. B (kg/m³) by neutralization titm. Of the remover discharging, and also the temp. at mixing the org. solvent with the remover is controlled at 30-50° and the temp. of the crstn. Zone or the cooling zone is controlled at 15-30°. The process is useful for recovery of **pickling** liqour by crstn. of (NH₄)₃FeF₆.

TECHNICAL NOTE

(Bilaga 2 till Bilaga 1)

from Minerals & Metallurgical Processing May 1993 pp.102-107

Solubility of iron in spent pickling solutions

R.G. Reddy, S. Wang and B. Chen

Abstract -Iron solubilities in spent pickling (HF- HNO₃-H₂O) solutions were determined as a function of HF and HNO₃ acid concentrations. A chemical analysis of the industrial pickling solutions and sludges was performed. The stable phases observed in the sludges are FeF₃·3H₂O and (FeCr)F₃·3H₂O. Pure Fe metal, AISI 316 stainless steel and AISI 416 stainless steel were used in this study. The results show that the solubility of Fe increased as the concentrations of HF increased in the pickling solution at a fixed concentration of HNO₃. A reasonable agreement between the experimental solubility data and the theoretical calculated data was obtained. X-ray diffraction analysis showed that the solid solubility product formed in the ternary solution containing pure Fe is mainly, at a high pH value, FeO(OH) compounds and, at a low pH value, FeF₃·3H₂O compounds.

Introduction

Stainless-steel products are extensively consumed in the chemical, petrochemical, food and beverage, pulp and paper, and textile industries. The various operations in stainless-steel processing include hot-cold work, annealing, conditioning and pickling (Stephenson; Hogan and Kaplan, 1984). After being worked by hot or cold rolling, the steel is softened by annealing.

During the hot rolling and annealing heat treatment of stainless steels, an adherent scale layer forms on the surface. These spinel-type oxides form from the reaction of the metal surface with oxygen in the furnace atmosphere. Under the oxide layer, a chromium-depleted zone is also formed due to chromium diffusion to the alloy surface. Both the oxide and the chromium-depleted layers must be removed to obtain the desired "stainless" surface properties. Therefore, mixed-acid pickling (pickling by a solution of two or more acids) is used for cleaning these oxide-covered stainless steels (American Iron and Steel Institute, 1982).

Those acids commonly used for scale removal include nitric, hydrofluoric, sulfuric and hydrochloric acids. Most of

the pickling solutions contains nitric and hydrofluoric acids. The hydrofluoric acid dissolves the surface oxides formed, and the nitric acid addition, in a number of cases, sharply accelerates the process (Vicentini and Bombara, 1968; Covino et al., 1986).

In practice, the stainless steel may be left in the pickling solution longer than necessary, causing excessive dissolution of the bulk steel. The result is annual losses of several thousands of tons of iron, chromium and nickel (Fernando, 1990). The dissolved metals also increase the consumption of acids in the pickling process. This increases the amount of complex, precipitating, acid salts and spent acid solutions that are currently discarded, adding to the environmental pollution (Cole, 1974). The possibility of reducing the unnecessary loss of critical metals, the large quantities of solid waste generated and the excess use of acids are of concern. Therefore, a cooperative program led to work on these issues.

Over the years, a great deal of research has been performed on the corrosiveness of stainless-steel alloys. However, very little effort had been expended to study the thermodynamic properties and chemical behavior of stainless steels, especially the AISI 316 and 416 stainless steels that are widely used in industry today. Also, very limited thermodynamic data on HF-HNO₃-H₂O solutions are reported. Hence, the study of the behavior of AISI 316 and 416 stainless steels in the above ternary solutions is undoubtedly of interest and of significant importance to the steel industry.

In this study, investigations of the solubility in mixed-acids of pure Fe and AISI 316 and 416 stainless steels were

Table 1 -Chemical analysis of industrial pickling solutions.

Industry	Chemical Composition (wt/o)				
Sample No.	Fe	Cr	NI	NO ₃ -	F-
1	1.353	0.070	0.300	11.740	1.13
2	8.907	0.627	0.620	10.510	3.12
3	2.667	0.680	0.560	13.690	2.95
4	2.880	0.340	0.780	11.460	3.10
5	4.960	0.786	0.620	11.500	5.08
6	4.710	0.850	0.500	16.000	5.80
7	1.440	0.140	0.260	16.300	1.12
8	3.130	0.440	0.770	12.900	3.44
9	2.710	0.522	0.411	8.250	5.81
10	2.430	0.496	0.291	14.110	4.67
Range	1.35-8.907	0.07-0.85	0.26-0.78	8.25-16.30	1.12-5.91

R.G. Reddy, S.Wang and B. Chen are professor and chairman, and graduate students, respectively, with the Department of Chemical and Metallurgical Engineering, University of Nevada -Reno, Reno, NV- SME nonmeeting paper 92-639- Manuscript April 16, 1992. Discussion of this peer-reviewed and approved paper is invited and must be submitted, in duplicate, prior to Aug. 31, 1993.

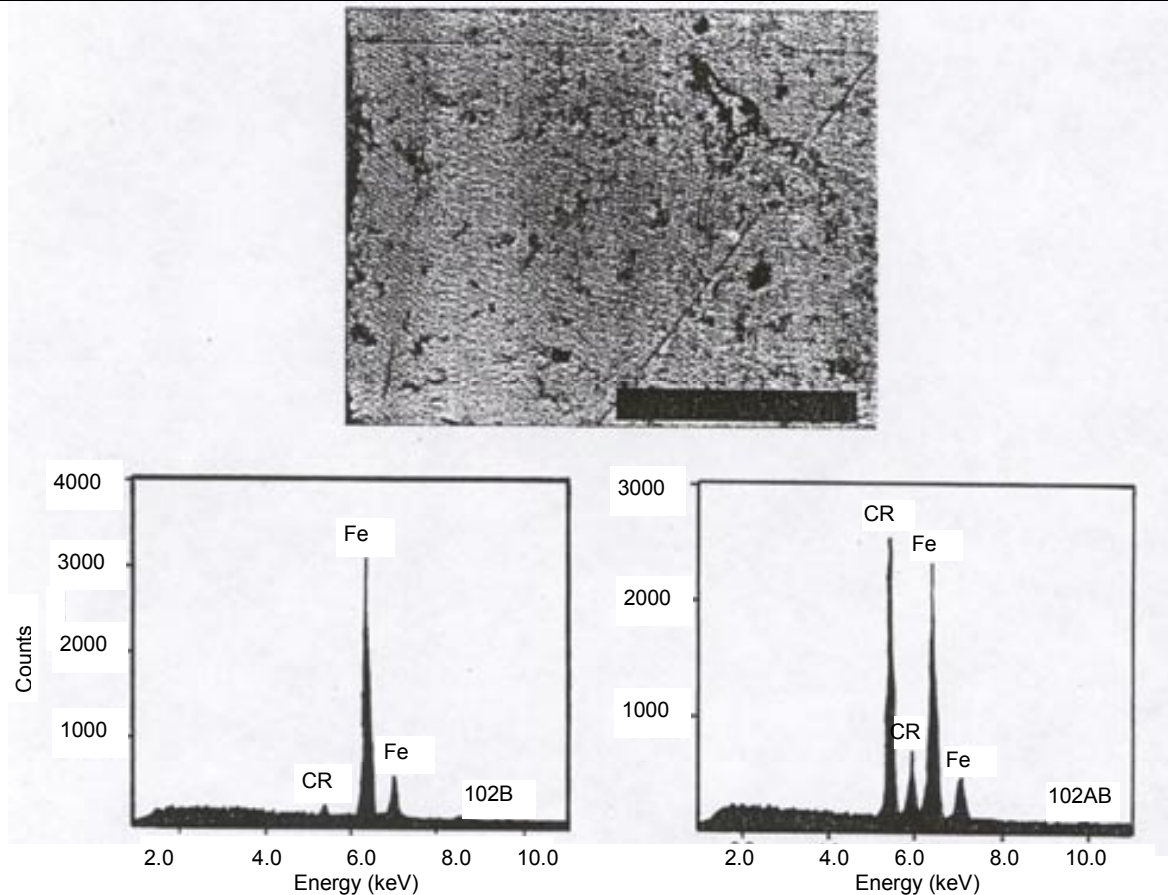


Fig. 1 –SEM-EDAX diffraction patterns and micrograph aof industrial pickling sludge

conducted. The crystalline precipitates formed were analyzed using scanning electron microscopy (SEM) with an energy dispersive analysis of X-ray (EDAX) attachment.

Experimental work

Analysis of industrial samples

In stainless-steel, industrial, pickling processes, the compositions and temperatures of the pickling solutions vary significantly from one industry to another (Wang, 1992). Chemical analyses of 10 samples from representative companies were performed. As seen in Table 1, the results show that significant amount of Fe (up to 8,9 wt%) was lost in the pickling solutions. Three industrial samples of pickling sludges were also analyzed in this study. Figure 1 shows the SEM-EDAX micrograph of the crystalline phases in pickling sludges, and the result of the chemical analysis is shown in

Table 2. The phases observed in the samples are $\text{Fe}_3\text{-3H}_2\text{O}$ and $(\text{FeCr})\text{F}_3\text{-3H}_2\text{O}$.

Laboratory work

Test materials: ACS-certified stock solutions of 71 ± 1 wt% HNO_3 and 49 ± 1 wt% HP were used with no further additions. The alloy (AISI 316 and 416 stainless steels) and pure Fe (purity > 99.9%) were also used in the study. Table 3 shows the chemical analyses of the AISI 316 and 416 stainless steels.

Experimental procedure: The solubility of Fe in HP- HNO_3 - H_2O solutions were determined using bottle tests. The temperature was maintained at $298^\circ \text{K} \pm 2^\circ$, and all of the samples were kept with a minimum equilibration period of seven days. To ensure that the equilibrium condition was established in the solution, each solubility point was obtained two ways:

Table 2- Chemical analysis of industrial pickling sludges.					Table 3- Chemical Composition of AISI 316 and 416 Stainless Steels.								
Industry Sample No.	Chemical Composition (~o)			diffraction and SEM-EDAX analysis Phases: $\text{FeF}_3\text{-3H}_2\text{O}$ and $(\text{FeCr})\text{F}_3\text{-3H}_2\text{O}$.	AISI Alloy	Composition (~o)							
	Fe	Cr	Ni			C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Fe
2	30.5	0.73	0.041		316	0.08	2.00	1.00	0.04	0.03	16-18	10-14	balance
3	28.0	1.50	0.057		416	0.15	1.25	1.00	0.06	0.06	12-14	-	balance

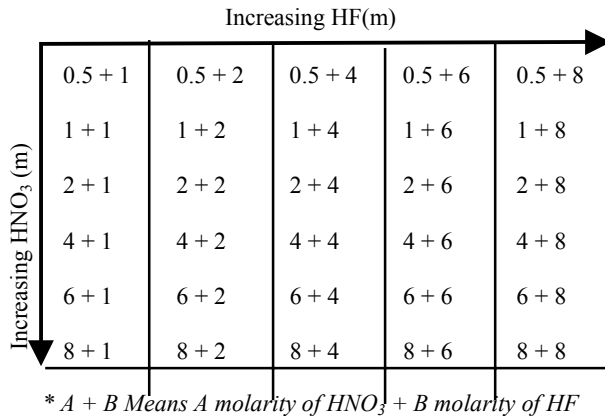


Fig. 2 – Sample matrix for measurements.

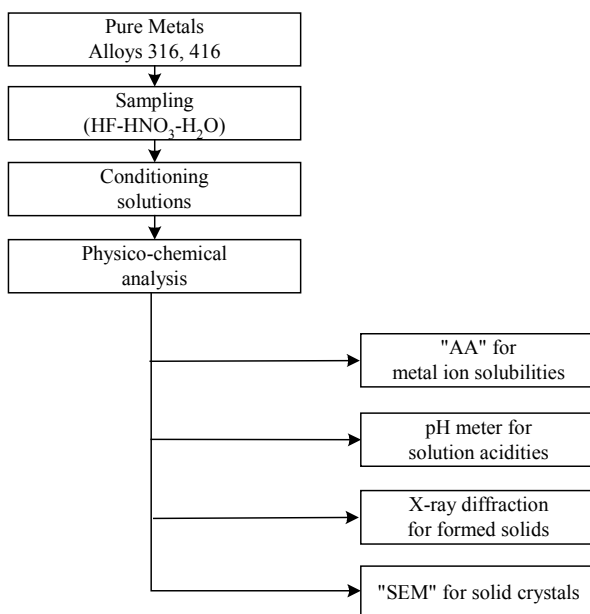


Fig. 3 – Experimental flow sheet.

- by dissolving the sample in the solution at 298° K and
- by cooling the saturated solution from 318 to 298° K.

Both methods give results differing by less than 1 %.

Known amounts of HF and HNO₃ of various molalities (ranging from 0.5 to 8) were combined. Each of these combinations was labeled with the particular fixed concentrations of HF and HNO₃ comprising it. Figure 2 shows the HF-HNO₃ combinations made.

All of the samples were kept in closed Teflon bottles and placed in a dark hold to avoid decomposition of the nitric acid. After equilibration, the solution samples were analyzed for Fe, NO₃⁻ and F- using an atomic absorption spectrometer (AA) and an ion chromatograph (IC). The crystalline phases were analyzed using SEM and X-ray diffraction. The experimental flow sheet is presented in Fig. 3.

Results and discussions

Solubilities

Pure iron: The solubility of iron in solutions was deter-

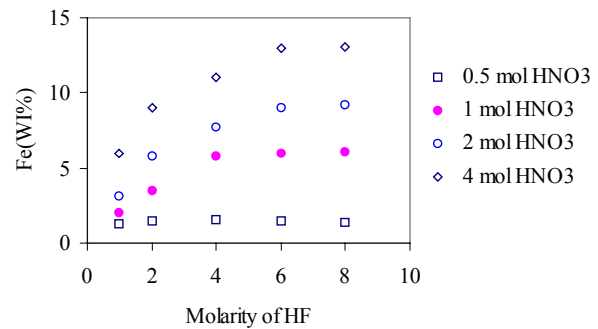


Fig. 4 – Solubility of pure Fe in HF-HNO₃-H₂O solutions

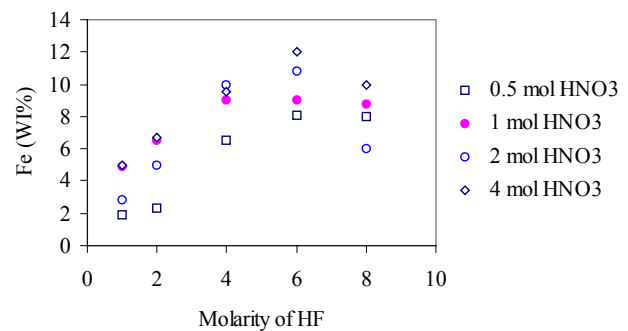


Fig. 5 – Solubility of AISI 416 stainless steel for Fe in the ternary solution

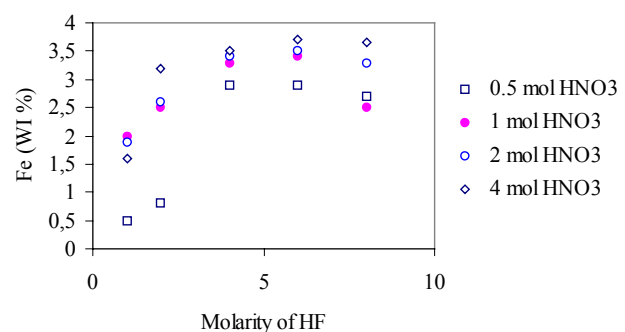


Fig. 6 – Solubility of AISI 316 stainless steel for Fe in the ternary solution

mined as a function of the concentrations of HF and HNO₃ (Fig. 4). At a fixed concentration of HF, the solubility of iron increased with an increase in the concentration of HNO₃ in solution. For example, at a fixed concentration of HF (2 molality), the solubility of iron increased from 2.01 to 9.23 % as the concentration of HNO₃ in solution increased from 0.5 to 4 molality, respectively. For a fixed HNO₃ concentration of 4 molality, a significant increase in the solubility of iron in solution was observed with an increase in the HF concentration from 1 to 8 molality.

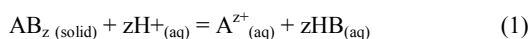
Alloy: The chemical compositions of AISI 316 and 416 stainless steels are given in Table 3. In addition, the solubilities of iron from AISI 416 and 316 stainless steels in HF- HNO₃-H₂O solutions are shown in Figs. 5 and 6, respectively. As these figures indicate, the solubilities of iron in the solutions generally increased with an increase in the respective concentration of HF or HNO₃. However, at a critical concentration of 8 molality HF, the solubility of iron decreased due to the precipitation of Fe ions.

In Fig. 5, for a fixed concentration of 4 molality HNO_3 , the solubility of iron increased from 4.50 to 9.70 wt% as the concentration of HF in solution increased from 1 to 6 molality. For a fixed concentration of 6 molality HF, the solubility of iron increased from 8.4 to 12.2 wt% as the concentration of HNO_3 in solution increased from 2 to 8 molality. In Fig. 6, for a fixed concentration of 4 molality HNO_3 , the solubility of iron increased from 1.60 to 3.40 wt% as the concentration of HF in solution increased from 1 to 6 molality. For a fixed concentration of 2 molality HF, the solubility of iron increased from 0.9 to 3.2 wt% as the concentration of HNO_3 increased from 2 to 8 molality.

The solubilities of iron are also shown in the 3-dimensional diagrams in Figs. 7-9. The oxidation role of HNO_3 on the solubility of iron can be clearly observed in Fig. 7. As Fig. 8 shows, the solubility of iron from AISI 416 stainless steel increased as the concentration of HF increased. A "flat" solubility of iron from AISI 316 can be seen in Fig. 9. As indicated, the solubility of pure iron in solution is an order of magnitude higher than that for iron from AISI 316 stainless steel. It may thus be said that the solubility of iron depends on the elements, such as Cr and Ni, that are present in the alloy. The data support that the presence of such elements and other cations reduces the solubility of iron.

Theoretical considerations

Thermodynamic characteristics: X-ray diffraction analyses identified the solid substance formed at higher acid concentrations in the solutions as metallic fluorides. These metallic fluorides are mainly hydrated iron-fluoride crystals ($\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). The solubility of iron fluoride at a specific temperature and pH can be calculated using thermodynamic data. The solubility of a solid in equilibrium with solutions containing the appropriate ions can be written in the general form:



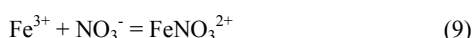
Also, the equilibrium constant, K, is given as:

$$K = [\text{HB}^z [\text{A}^{z+}]/[\text{AB}_z [\text{H}^+]^z] \quad (2)$$

When the system is in equilibrium (several solids and ions coexist), the solubility relationship can be deduced from the mass balance of the system containing iron ions and the probable complexing reactions involved. The fluoride-complex reaction sequence can be written as:



and the nitrate complexes are:



The thermodynamic data for these species are presented in Table 4. The species considered are mainly aqueous fluoride complexes. The solubility of iron in solution was

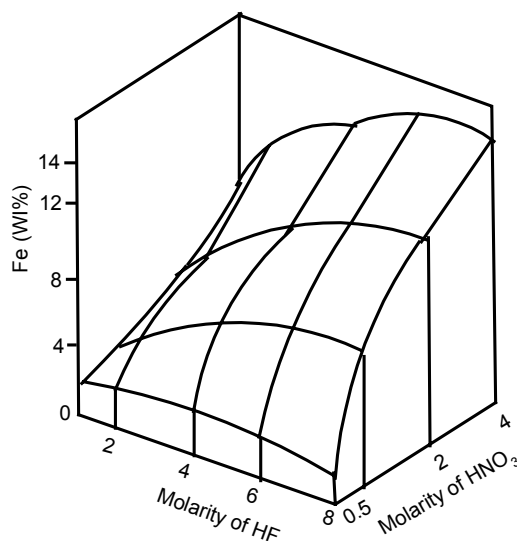


Fig. 7 – Solubility of pure Fe in HF- HNO_3 - H_2O at 298°K.

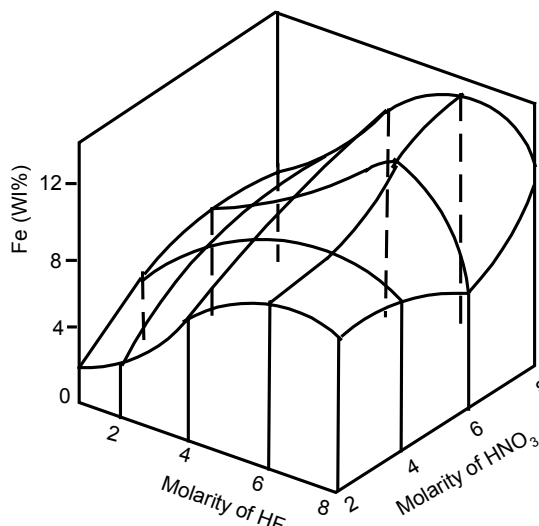


Fig. 8 – Solubility of AISI 416 stainless steel in HF- HNO_3 - H_2O solutions at 298°K

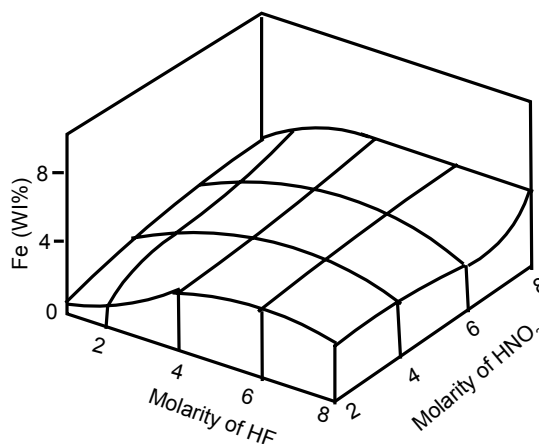


Fig. 9. – Solubility of pure AISI 316 stainless steel in HF- HNO_3 - H_2O solutions at 298°K

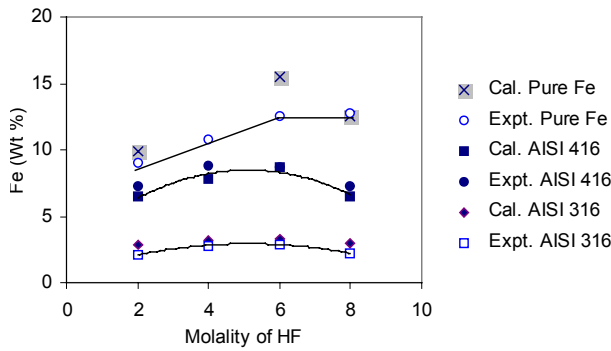


Fig. 10 -Comparison of calculated and experimental iron solubility data at 298° K.

estimated using Pitzer's equation (Pitzer, 1979; Hughes and Sunghou, 1986), along with the interaction parameters for complex fluoride species reported by Fernando (1990) and Wilson and Taube (1952). The material and mass balance equations were established and solved by an iterative method to yield the equilibrium concentration of the species.

Presented in Table 5 and Fig. 10 are the calculated iron-ion concentrations for pure iron and the alloys (AISI 416 and 316 stainless molality of 4). As shown, a reasonable agreement between the calculated and the experimentally measured solubility data was obtained. The solubility of iron, as seen from Fig. 10, increased with an increase in the HF concentration. The calculated results confirm that at higher HF concentrations, iron fluoride crystals are precipitated. However, the measured experimental data show that, in pickling solutions, the precipitates are formed at HF molalities of 6 and 4, respectively, for alloys and for pure iron.

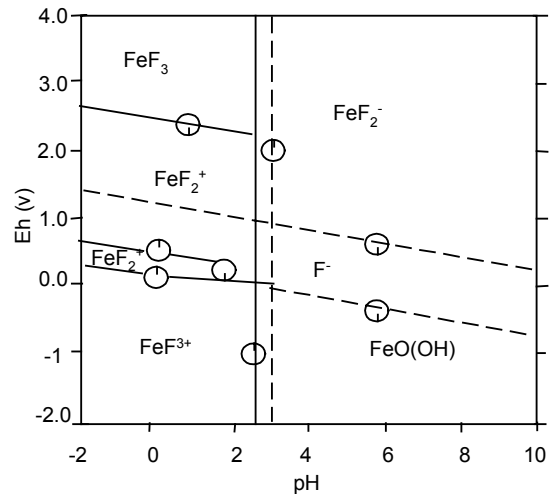
Stable phases: The concentration of hydrogen ions in an aqueous solution determines the solution's acidity. Conventionally, this acidity is quantified by the definition of pH where

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

and $[\text{H}^+]$ is the hydrogen ion activity in the solution.

To confirm the effect of pH on metal solubility and to identify the stable phase existing in the solution, it is necessary to determine the relationship between the Eh and pH of the solution.

From the known thermodynamic data for the Fe-HF-H₂O system, the equilibrium relations with the complex ions in



1. $\text{KF} \rightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$
2. $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$
3. $\text{Fe}^{3+} + \text{HF} \rightarrow \text{FeF}^{2+} + \text{H}^+$
4. $\text{FeF}^{2+} + \text{HF} \rightarrow \text{FeF}_2^- + \text{H}^+$
5. $\text{FeF}_2^- + \text{HF} \rightarrow \text{FeF}_3 + \text{H}^+$

Fig. 11 – Eh-pH equilibrium diagram for an Fe-HF-H₂O system at 198° K.

the solution were calculated. The Eh-pH equilibrium diagram for this study is shown in Fig. 11. At a low acidic concentration ($\text{pH} > 3.16$), FeO(OH) was the stable phase existing in the solution. However, at a high acidic concentration ($\text{pH} < 3.16$), iron fluoride existed in the solution. It is clear that the stable phases changed from hydrated iron to iron fluoride with the decrease in the solution's acidic concentration. This is also supported by the identification of this phase using X-ray diffraction analysis. Within a high acidic range for the solution, the iron fluoride compound formed transitioned from FeF to FeF_2 to FeF_3 as the solution's oxidizing potential increased (Whittle and Wood, 1967).

Conclusions

The solubilities of iron in pickling ($\text{HF-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$) solutions were measured as a function of the respective concentrations of HNO_3 and HF . The solubility experiments were conducted at HNO_3 and HF concentrations in the range of 1 to 8 molality and at 298° K. Conclusions drawn from the study include:

Species (ag)	ΔG_f° (Kcal/mol)	Reference
F ⁻	-66.64	Wall, 1974
HF	-70.95	Wall, 1974
HF ₂ ⁻	-138.18	Wall, 1974
Fe ²⁺	-18.15	Wall, 1974
Fe ³⁺	-1.1	Wall, 1974
FeF ₂ ⁺	-151.38	Wall, 1974
FeF ₃	-166.4	Wall, 1974
NO ₃ ⁻	-26.61	Wall, 1974
HNO ₃	-26.61	Zemaitis et.al. 1986

Iron or Alloy	pH	Fe(wt%)						Cal.	Expt.
		Fe ³⁺	FeF ²⁺	FeF ₂ ⁺	FeF ₃	FeNO ₃	Fe		
316	1.72	0.0024	0.2570	1.5870	0.9800	0.09	2.92	2.35	
316	1.50	0.0026	0.2902	1.9041	1.2508	0.08	3.53	3.30	
316	1.45	0.0020	0.2677	2.0670	1.5974	0.05	3.98	3.50	
316	1.31	0.0014	0.2107	1.7883	1.5202	0.02	3.54	2.75	
416	2.51	0.0035	0.4686	3.6173	2.7955	0.31	6.99	6.75	
416	1.32	0.0033	0.4859	4.1268	3.5082	0.30	8.42	0.60	
416	0.95	0.0035	0.5310	4.7155	4.1909	0.26	9.70	9.70	
416	0.90	0.0029	0.4426	3.9296	3.4900	0.26	8.13	8.90	
Pure Fe	2.85	0.0026	0.4525	4.5413	4.5624	0.25	9.81	9.20	
Pure Fe	2.55	0.0027	0.4879	5.0850	5.3052	0.24	11.12	11.20	
Pure Fe	1.60	0.0030	0.6024	6.9764	8.0873	0.19	15.86	13.30	
Pure Fe	1.20	0.0023	0.4800	5.7730	6.9154	0.11	13.28	13.60	

- In tests conducted separately for HNO₃ and HF acids in the concentration range of 1 to 8 molality, the solubility of iron increased with an increase in the respective acid concentration.
- For pure iron metal in the ternary solution, SEM and X-ray diffraction analysis showed that the solid solubility product formed is mainly FeF₃·3H₂O. The stable crystalline phases observed in the industrial stainless-steel sludges are FeF₃·3H₂O and (FeCr)F₃·3H₂O.
- Reasonable agreement was obtained between the experimentally measured solubility data for iron and the calculated data. ♦

Acknowledgments

The authors wish to acknowledge the financial support of the US Bureau of Mines under the Mining and Minerals Research Institute Generic Center program (grant no. G 1125132 -Mineral Industry Waste Treatment and Recovery Generic Center). Special thanks are extended to P. Lechler and M. Desilets, Nevada Bureau of Mines and Geology, for their help in the chemical analysis.

References

- American Iron and Steel Institute, 1982, "Cleaning and descaling stainless steels: A *Designers' Handbook Series: SS 103-582-10M-GP*. Washington, D.C., pp. 5-11.
- Cole, H.S., 1974, "Corrosion of austenitic stainless steel alloys due to HNO₃-H₂O mixtures: ICP.1036, Allied Chemical Corp., 42 pp.
- Covino, B.S., Jr., et al., 1986, "Dissolution behavior of 304 stainless steel in HNO₃-H₂O mixtures: *Metallurgical Transactions A*, Vol. 17A, pp. 137-149.
- Fernando, I.A., 1990, "Solution chemistry of HNO₃/HF pickle mixtures: *Metallurgical Transactions B*, Vol. 21 B, pp. 5-9.
- Hughes, M.A., and Sunghou, H., 1986, "Equilibria in the system cobalt(II)-ethylhexylphosphoric acid/water: *Journal of Chemical Engineering Data*, Vol. 31, pp. 4-11.
- Pitzer, K.S., 1979, *Activity Coefficients of Electrolyte*, R.M. Pytkowicz, ed., CRC Press, Boca Raton, FL, p. 157.
- Stephenson, B., Hogan, J.C., and Kaplan, R.S., 1984, "Recycling and metal recovery technology for stainless steel pickling liquors: *Environmental Programming*, Vol. 3, No.1, pp. 50-53.
- Vicimini, B., and Bombara, G., 1968, "Mechanism of scale removal in the acid pickling of austenitic stainless steels: *Electrochemical Metallurgy*, Vol. 3, pp. 313-322.
- Wall, F.T., 1974, *Chemical Thermodynamics, 3rd ed.*, W.H. Freeman and Co., pp. 463-478.
- Wang, S., 1992, "Thermodynamic studies on HF-HNO₃-H₂O solutions containing iron, Chromium and nickel", M.S. Thesis, University of Nevada -Reno, Reno, NV.
- Wilson, A.S., and Taube, H., 1952, "The affinities of Chromic iron and gallium ion for fluoride ion: *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 74, pp. 3509-3512.
- Zemaitis, J.F., Jr., et al., 1986, *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*, AIChE, New York, p. 726.

TILLÄGG TILL BILAGA 1

AVSKILJNING AV METALLFLUORIDER OCH OXIDSLAM FRÅN BLANDSYRABETNING

- LITTERATURUNDERSÖKNING OCH KOMMENTARER - Rapport av 2000-12-06

Den på sidan 4 angivna litteraturreferensen Wang: Thermodynamic studies on HF-HNO₃-H₂O solutions containing iron, chromium and nickel, M.S.-avhandling vid University of Nevada, USA (1992) har nu granskats vid CTH bibliotek. Kopia av avhandlingen har tagits. I sammanfattning är kommentarerna följande:

1. Denna avhandling är underlaget för artikeln som Reddy, Wang och Chen publicerat 1993 och som ligger som bilaga 2 i rapporten av 2000-12-06.
2. Arbetet belyser metallupplösningen samt bildningen och omformningen av olika metallfluoridkomplex vid varierande halter av fluorvätesyra respektive salpetersyra för rena metaller av järn, krom och nickel samt för rostfritt stål SS416 (kromstål) och SS316 (krom-nickel-molybdenstål). Avhandlingen är till del svår att läsa då den i vissa avsnitt är otydligt skriven med åtskilliga tryckfel och bristande hänvisningar i texten. Nedan ges anmärkningar och kommentarer för vissa punkter.
3. Wang använder begreppet "molalitet" (sid. 13). Detta är definierat på samma vis som vi är vana vid, d.v.s. antalet moler av ett löst ämne för 1 kg av lösningsmedlet. Som exempel anges sedan hur en blandning med 4-molal salpetersyra och 2-molal fluorvätesyra tillkommit. En kontrollräkning visar att 2,03 moler HNO₃ och 4,00 moler HF föreligger i summan delvolym av 1000 ml. Det verkar alltså som Wang istället beskrivit en syrablandning med 2-molar HNO₃ och 4-molar HF (ett avsevärt fel koncentrationsmässigt, dessutom skiftade siffror för syrorna).
4. Wang har löst upp prover till mättnad (7 dygn) av järn resp. krom resp. nickel samt SS416 (Cr 12-14 %) och SS316 (Cr 16-18 %, Ni 10-14 %, Mo 2-3 %). Den ursprungliga lösningen har haft den uppgivna sammansättningen 0,5-8 molal HNO₃ i en matris med 1-8 molal HF (sid. 17). Syrorna konsumeras till stor del genom metallupplösning och komplexbildning, vilket gör att halterna av fri HNO₃ och fri HF påverkas i mycket hög utsträckning. Överslagsberäkningar med utgångspunkt från upplösning av rent järn i 4-molal HNO₃ plus 4-molal HF, uppmätt Fe-löslighet (11,1 vikt-%) och angivet pH-värde (2,6) och beräknad komplexfördelning (sid. 37, 41 och 72) går inte alls ihop. Fluorbalansen stämmer inte.
5. Wang har beräknat eller uppskattat aktivitetsfaktorerna för alla komponenter inklusive H₂O och HF. Samtliga komplexkonstanter har angivits (sid. 69 och 95). Komponentbalanser har sammanställts liksom en ekvation för laddningsvillkoren (sid. 70). Så långt är den teoretiska delen av arbetet bra. Angivna samband räcker dock inte för att beräkna lösligheterna för Fe, Cr och Ni (fler variabler än oberoende ekvationer föreligger).
6. Wang gör för att få en öppning i de teoretiska beräkningarna (sid. 96) dels vissa antaganden om total HNO₃-halt, dels används uppmätta analysvärden (AAS) utan närmare förklaringar. Vidare

väljs vissa pH-värden. Därefter görs haltberäkningar som inte är möjliga att följa till alla delar. Beräkningsavsnittet gör inte något vederhäftigt intryck.

7. Tyvärr ger inte Wang:s avhandling någon ytterligare hjälp för IVL-projektet.



Sandviken 2001-01-12

Påverkan av olika faktorer på bethastigheten i vitbetbad

Litteraturstudie

Delprojekt av **Sluten betbadshantering inkl. metallåtervinning**

β CONSULTING

Sune Lagerberg

β CONSULTING
Sune Lagerberg
Kromgatan 7
S-811 54 Sandviken

Telefon 026 - 21 43
Fax 026 - 25 41 93
e-mail sune.lagerberg@telia.com

Organisationsnr 330801-7775
F-skattsedel 330801-7775
Postgiro 482 82 39-6
Bankgiro 5079-9154

Sammanfattning

Som vid all produktion är det önskvärt att begränsa tidsåtgången för varje operationssteg för att kunna upprätthålla en viss produktionstakt. Vid betning av stål är bethastigheten en sådan faktor. För att begränsa tiden för betningsoperationen är det nödvändigt att förbereda materialet genom att avlägsna så mycket av glödskalet som möjligt, före den egentliga betningen, genom olika former av mekanisk påverkan som exempelvis riktning, skalbrytning etc.

Vid betning är det primära målet en upplösning av den Cr-utarmade zonen, som har egenskaper som inte är karaktäristiska för det aktuella materialet. När den Cr-utarmade zonen upplöses anrikas betlösningen på metalljoner dvs förbrukar betsyra och bethastigheten avtar. Genom att regenerera betbadet och avskilja metalljoner samt stöddosera med betsyra kan bethastigheten upprätthållas.

Innehållsförteckning

1. Inledning	4
2. Ytoxiden	5
2.1 Sammansättning	5
2.2 Sprickbildningstendens	6
3. Betning	7
3.1 Bethastighet	9
3.1.1 Bestämning av bethastighet genom upplösning av stål i HNO ₃ – HF	10
3.1.2 Bethastigheter i syntetiska betlösningar	14
3.2 Betbadskoncentrationer	17
4. Effekt av stålsammansättning	18
5. Betbadsprodukter	18
5.1 Betslam	18
5.2 Lösta och fasta komplex	19
6. Slutkommentar	19
7. Referenser	19

1. Inledning

Under vägen till slutprodukt utsätts stålet för höga temperaturer 800 - 1200 °C i samband med olika former av varmbearbetning och värmebehandling efter kallbearbetning. I samband med detta reagerar det heta stålet med luftens syre och bildar metalloxider tillsammans med vissa legeringselement Fe, Cr och Ni. Legeringsämnen diffunderar ut mot syret och bildar ett ytskikt av Me-oxider, ett så kallat glödskal. Det närmast underliggande stålskiktet som utarmas på legeringselement och bildar en zon med bl.a. avtagande Cr-halt.

Den bildade ytoxiden måste avlägsnas. Skall materialet vidarebearbetas måste ytoxiden avlägsnas för att inte arbetas in i matrix under bearbetningen. Det Cr-utarmade skiktet har sämre korrosions- och hållfasthetsegenskaper än matrix och som påverkar materialegenskaperna i leveranstillståndet och därför måste betas bort.

2. Ytoxiden

Ytoxids kemiska och fysikaliska egenskaper är i hög grad avgörande för ett materials betbarhet. Typ och mängd av ytoxid är relaterad till produktionsprocessen.

Man kan föreställa sig två grupper av tillväxttillstånd för ytoxider: En grupp är material där ytoxiden bildats under tillverkningsprocessen och som deformerats i samband med t.ex. varmvalsning, smide eller extrusion

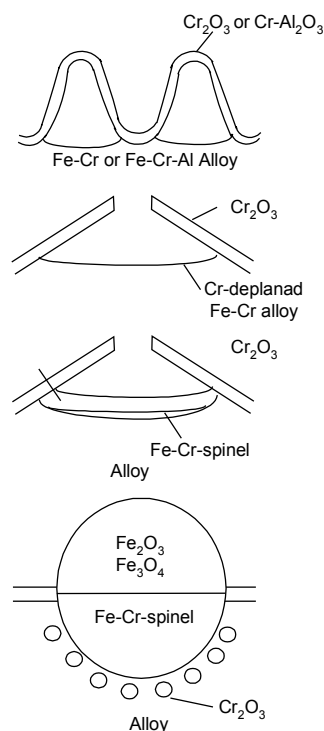
En andra grupp är kallvalsat material som värmebehandlats i ugnar med en ugnatmosfär som antingen är inert eller håller viss syrehalt. Dessa ytoxider har i princip en mer eller mindre störningsfri tillväxt vilket innebär en viss porositet som kan vara gynnsam vid betningen av materialet.

Den bildade ytoxiden är inte homogen utan bildar t.ex. skikt av Cr- och Fe-rika oxider[1]. För Cr-Ni stål bildas initialt en Ni-oxid följt av Cr-oxid sedan Fe-oxid. Glödgningsförutsättningarna påverkar i stor utsträckning tjocklek och typ av oxid. Bildningen av Me-oxiden är bl.a. en funktion av diffusionshastigheten av respektive legeringselement under de givna temperatur och atmosfärsförhållandena. Djupet och sammansättning av Cr-utarmade zonen kommer således också att påverkas av glödgningskonditionerna och därmed också betbarheten.

Ytoxids tillväxt är parabolisk[2] och ytoxids tillväxt sker med en viss volymsökning och oxiden har en viss förmåga att anpassa sig. Dess beteende vid såväl tillväxt som avskalning beror på dess tendens till

skalning, buckling, uppsprickning, figur 1, som kontrolleras av nivån på de tryckspänningar som uppstår i oxidskiktet och även i stålet [2]. Vid avkylning/svalning av materialet förstärks spänningarna och får till följd att delar av glödskalet faller av och en uppsprickning av ytoxiden. Skillnad i utvidningskoefficient, ytoxidens tjocklek, kylningshastighet samt syrets partialtryck i ugnsatmosfären är viktiga parametrar map oxidens beteende.

Spänningar i oxidskikt är sannolikt en hjälp vid mekanisk avskalning



Schematic illustrations of a cracking mechanism for module formation on stainless steels, after Wood and Stott (15)

Figur 1.

2.1 Sammansättning

Ytoxidens sammansättning bestäms, som tidigare nämnts, av flera faktorer som stålets sammansättning och kristallstruktur, temperatur, tid, gassammansättningen i den atmosfär som materialet exponeras för vid den aktuella värmebehandlingen och/eller bearbetningstemperaturen.

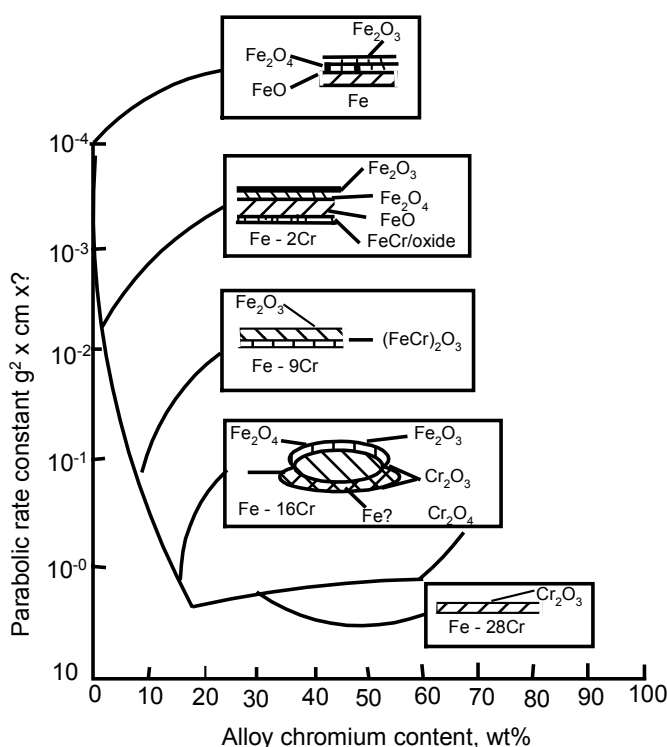
Kemisk sett är ytoxiden av huvudsakligen av typ MeO , Me_2O_3 och spineller[3] $\text{MeO-Me}_2\text{O}_3$, figur 2.

De vanligaste oxiderna är FeCr_2O_4 , Cr_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 m.fl[4]. Av dessa betraktas FeO och Fe_2O_3 som syralösliga i motsats till FeCr_2O_4 och Cr_2O_3 . I ytoxider har också rapporterats om ”öar” av SiO_2 .

En jämförelse har gjorts av ytoxider från varmvalsat och glödgat material av 304 och 430 band, där man studerat skalningsbeteendet[5].

304 Varmvalsat	FeCr ₂ O ₄ ; NiFe ₂ O ₄ ;	Fe ₃ O ₄ ;	Fe ₂ O ₃
430 ”	FeCr ₂ O ₄ ;	Fe ₃ O ₄ ;	Fe ₂ O ₃
304 Glödgat	(Fe,Cr) ₂ O ₃ (sannolikt bildat urFeCr ₂ O ₄)		
430 ”	(Fe,Cr) ₂ O ₃	”	”

Ugnsatmosfären sammansättning påverkar skaltillväxten och bildningen av den Cr-utarmade zonen så tillvida att är partialtrycket för O₂ lågt, bildas ett tunnare ”Cr”-oxidskikt. Den Cr-utarmade zonen får ett mindre djup och därmed ett mindre intervall av Cr-skillnad



Schematic illustration of the effect of chromium content on the oxidation mode of stainless steels in 0.13 atm O₂ at 1000°C (from Wright, 11)

Figur 2.

2.2 Sprickbildningstendens

Sprickor bildas beroende på skillnader i utvidgning mellan oxid och matrix vid värme och kylningsoperationer. En del av oxiderna skalas av vid t.ex vattensläckning av materialet samt vid riktning.

Ytoxidens sprickbildningstendens beror på hur stor skillnaden är mellan längdutvidgningskoefficienten mellan stål och den bildade oxiden. Vid svalning/kylning av materialet "krymper" systemet olika mycket och snabbt med påföljd att tryckspänningar uppstår som resulterar i att delar av ytoxiderna sprängs loss och att sprickor uppstår i de ytoxider som fortfarande vidhäftar stålet.

Längdutvidgningskoefficienter[4, 6, 7]

FeO	12.1×10^{-6}
Fe ₂ O ₃	16.6×10^{-6}
Matrix	18.7×10^{-6}
Cr ₂ O ₃	8×10^{-6}
Ferritiska mtrl	$10-13 \times 10^{-6}$
Austenitiska mtrl	19.5×10^{-6}
Duplexa material	$16-17 \times 10^{-6}$

3. Betning

Det är i princip två utgångstillstånd som skall betas

1. Varmbearbetat, varmbearbetat-glödगत
1. Kallbearbetat glödगत

Varmbearbetade produkter, som behandlas batchvis off line t.ex rör, trådringar, ämnesrör, extruderade rör och smidesgods, saltbadbetas vanligen och slutbetas i blandsyrabad. Rör riktas vanligen före betningsoperationerna för att underlätta betningen samtidigt som en stor del av glödskalet avlägsnas. Batchvis betning innebär att betningen kan ske utan att behöva ta hänsyn till ev. genomloppstider som vid on line betning.

Material som behandlas on line genomgår vanligen någon form av mekanisk behandling för att avlägsna så mycket som möjligt av glödskalet. Vanliga operationer är varmvalsning, glödगतning, släckning, skalbrytning, elektrolytiskt betning i Na₂SO₄ alt. varm H₂SO₄ följt av slut- slutbetning i HCl eller blandsyrabad för att avlägsna den Cr-utarmade zonen[1]. Denna betningsprocess sker i en följd och hastigheten bestäms av olika produktionsfaktorer.

I det följande behandlas huvudsakligen betning i blandsyra-bad = vitbetbad.

Kvarvarande ytoxider avlägsnas på kemisk väg genom betning i vitbetbad. Den resterande ytoxiden har efter den mekaniska behandlingen förhoppningsvis fått en del sprickor i oxiden som underlättar betningen av materialet.

Vitbetbad är sammansatt av, 64 – 198 g HNO₃/liter och 10 – 80 g HF/liter. [8]

Betning av rostfritt stål i HNO₃/HF har en komplicerad betningskemi som samtidigt involverar oxidations-reduktions reaktioner, komplexbildning samt hydrolysreaktioner.

Syrornas främsta egenskaper är[9]:

- HF** – är kraftigt depassiverande
 - tillför H⁺ och bidrager till att nybilda HNO₃
 - stark komplexbildare med Fe³⁺, Cr³⁺ och Ni²⁺
 - sänker materialets redoxpotential
- HNO₃** . genererar H⁺
 - starkt oxiderande syra som bildar Fe³⁺, Cr³⁺ och Ni²⁺- joner
 - ger den betade ytan dess ljusa yta

Mekanismerna för de reaktioner som sker mellan passivskikt och betsyra är inte kända i detalj. HF anses spela en stor roll vid nedbrytningen av detta[??]. När passivskiktet brutits ned reagerar HNO₃ omedelbart med Fe, Cr och Ni i stålet till Fe³⁺, Cr³⁺ och Ni²⁺, som sannolikt momentant komplexbinds av HF. Närvaron av HF i badet motverkar också nybildandet av ny passivfilm på ytan. Det är också väl känt att HF's påverkan på metallen är låg och ger mycket låg upplösning av stålet.

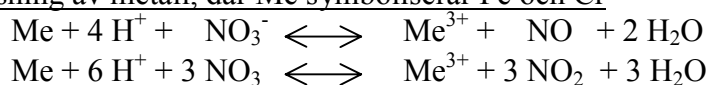
Vissa källor anger att Fe³⁺ skulle aktivt delta i upplösningsprocessen. Detta är tveksamt eftersom det i så fall borde kunna gå att påvisa närvaro av Fe²⁺ i lösningen, vilket även har gjorts men i mycket små mängder.

En avgörande skillnad mellan reaktionen mellan Fe och Cr och HNO₃ vid den aktuella koncentrationen, är att Fe lätt reagerar med HNO₃ genom upplösning jmf med Cr, som lättare låter sig passiveras vid samma koncentration. Cr utan sitt passivskikt av Cr₂O₃ är inte ädelt och upplöses lätt i betsyran.

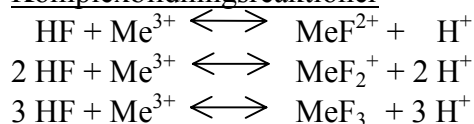
När betsyran tränger ned, via sprickbildningen i ytoxiden till den Cr-utarmade zonen möter det ett material med låg Cr-halt och därmed låg motståndskraft mot syran. Vartefter zonen betas bort ökar Cr-halten successivt och HF's möjlighet att depassivera avtar med stigande Cr-halt. Den gas som utvecklas vid reaktionen bidrager till att lättare avlägsna resterande ytoxid.

En djupprofil taget mha AES-teknik på ytoxidskiktet av glödgat 304, som exponerats i ett vitbetbad, visar att F^- tagits upp i oxidskiktet.[8] Försök genomförda av IM[10] visar att förbättring i HF har ett starkt inflytande på den totala bettiden. Driftsbetningar av rör i HF vid Sandvik Steel visar att stora mängder av löst sittande svarta betrester blir kvar på rörytorna efter betningen. Vid vattenspolning efter betning avlägsnas huvuddelen av betresterna. Betningssekvensen avslutas med betning i vitbetbad för att avlägsna den Cr-utarmade zonen. Det verkar troligt att HF i första hand påverkar ytoxiden. För betningsreaktionerna finns ett otal reaktionsformler publicerade som avser att beskriva reaktionsförloppet:

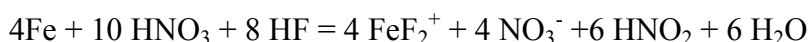
Upplösning av metall, där Me symboliserar Fe och Cr



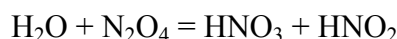
Komplexbildningsreaktioner



Vid betning av stål föreslås bl.a följande formel [11]



Av de nitrösa gaser som utvecklas i samband med betning i vitbetbad finns en dimer av NO_2 , N_2O_4 som är löslig i betbadet. Följande reaktion sker:



HNO_2 har ett stabilitetsområde vid $\text{pH} < 3$ och $E_{\text{redox}} = 0,95 \text{ V}_{(\text{H}_2)}$ vid det pH som vitbetbadet har.

Den HNO_2 som bildas vid betningen har en hög löslighet i betbadet (1 – 4 g/l), beroende på temp, cirkulation mm i badet[1]. HNO_2 har både oxiderande och reducerande egenskaper. I sur miljö är egenskaperna oxiderande.

Flera källor anser att det finns indikationer på ett ytterligare steg i betningsmekanismen, mellan upplösning av metall och komplexbildningen, som ännu ej är utrett och frågan är i vilken utsträckning t.ex HNO_2 är en del av denna[1, 3], mycket talar för detta. Ovanstående resonemang kan mycket väl vara en del av förklaringen till detta.

Ett mål vid utveckling av ny betteknik, förutom att uppnå bra betningsresultat, är att minska förbrukningen av HNO_3 och HF, förlusterna av

legeringselement samt att återvinna värdefulla komponenter ur dumpade betbad och betslam, samt begränsa mängden dumpade betbad.[8]

3.1 Bethastighet

Bethastigheten i ett betbad påverkas förutom av badsammansättning och temperatur, huvudsakligen av följande faktorer:

- a. Sprickbildningen i det resterande oxidskiktet
- b. Stålsammansättningen eller egentligen den Cr-utarmade zonen sammansättning och dess variation map på Fe, Cr och Ni
- c. mängden löst metall i badet, främst Fe, Cr och Ni.
- d. badtemperaturen[12]
- e. badcirkulation

Det primära målet vid betning i HNO_3/HF är att avlägsna den Cr-utarmade zonen[1].

Undersökningarna avser att utreda bethastigheten in den Cr-utarmade zonen.

Flera undersökningar har genomförts för att studera bethastigheter vid olika koncentrationsnivåer av HNO_3 och HF samt inverkan av mängden upplöst metall i betbadet. Resultaten visar att mängden inlöst Fe, Cr och Ni har en klar effekt på betningshastigheten[1, 3, 8]

Betningshastigheten kan bestämmas på olika sätt. Viktsförlustmätningar[1, 13] eller genom bestämning av mängden upplöst Me i betlösningen[3]. Beredningen av betlösning varierar också i olika undersökningarna. I några fall utgår man från syntetiska lösningar av $\text{HNO}_3 - \text{HF} - \text{Me}(\text{NO}_3)_3$, där betningshastigheten bestäms vid olika nivåer av Me[8, 13, 14], för att studera metallhaltens inverkan på bethastigheten. I andra undersökningar utgår man från nyberedda lösningar vid varje test[1].

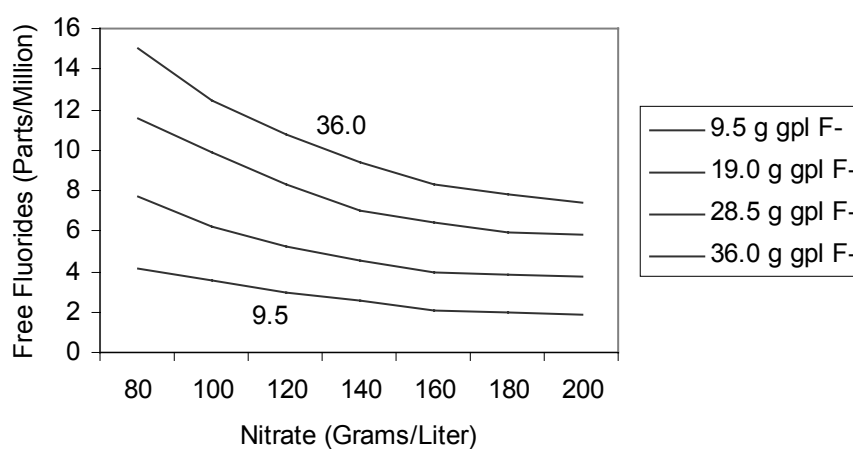
En viktig faktor för att öka bethastigheten för ett material i ett betbad är att införa cirkulation i badet. Cirkulationen ökar omsättningen av fräsch betlösning vid betytan och bidrar till borttransport av förbrukad betsyra och glödska-partiklar från betytan[15]. Erfarenheter från praktisk drift visar att stora tidsbesparingar kan uppnås.

Vid försöken har använts standardmaterial av typ 304, 316 och 430, där yttoxiden avlägsnats efter konstens alla regler utan att påverka den Cr-utarmade zonen, före testet. I en undersökning utgöres testmaterialet av mindre stålmältor med varierande Cr-halt för att efterlikna den Cr-utarmade zonen[1].

3.1.1 Bestämning av bethastighet genom upplösning av stål i HNO_3 - HF

Betningsförsök har genomförts vid konstant halt av HNO_3 eller HF och med stigande halt av HF respektive HNO_3 [12]. Detta ger en ökande bethastighet vilket framgår av figur 4.

Som figur 3 visar är det möjligt att genom hög $[\text{HNO}_3]$, ca 180 g/liter hålla $[\text{F}^-]$ -nivån nästan konstant[16]. Detta indikerar att aktiviteten hos betlösningen är väsentligt buffrad vid höga nitrat-halter. Det kräver emellertid att badet stöddoseras. Vid alltför hög $[\text{HNO}_3]$ dämpas betningshastigheten.



Figur 3. [16]

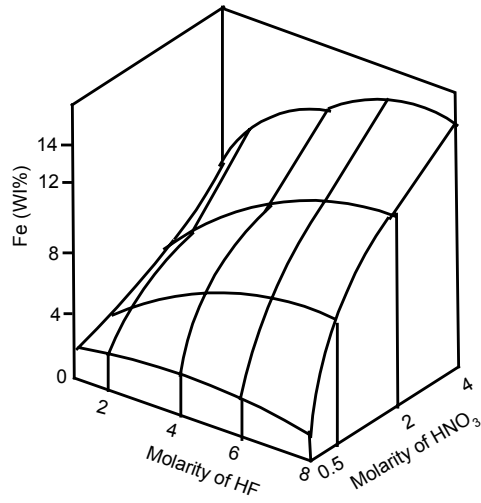


Fig. 7 – Solubility of pure Fe in HF-HNO₃-H₂O at 298°K.

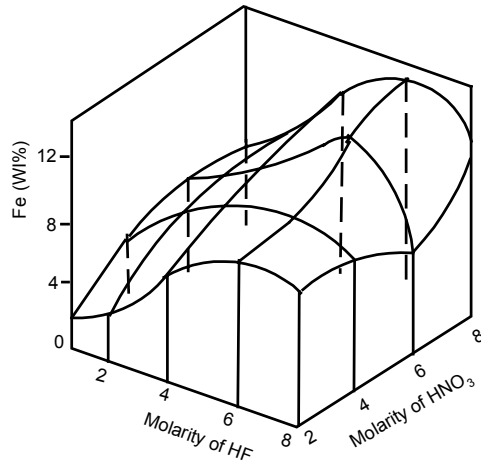


Fig. 8 – Solubility of AISI 416 stainless steel in HF-HNO₃-H₂O solutions at 298°K

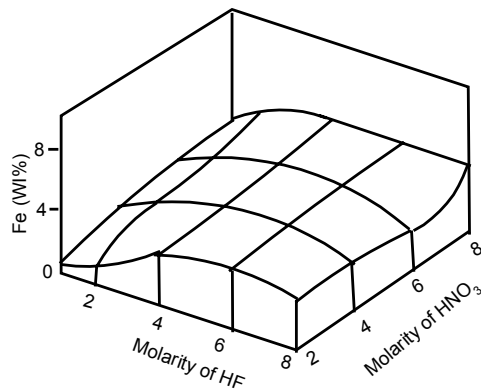


Fig. 9. – Solubility of pure AISI 316 stainless steel in HF-HNO₃-H₂O solutions at 298°K

Figur 4. [3]

I en undersökning har lösligheten av ren Fe, 316 och 416 i systemet.

HF-HNO₃-H₂O studerats[3].

HNO ₃	HF	HNO ₃	HF
0.5	1 – 8 molal	32	20 – 160 g/liter
4	1 – 8 molal	256	20 – 160 g/liter

Syftet har bl.a varit att studera lösligheten för Fe i olika syrakombinationer. Resultaten redovisas bl.a i form av fnk-tytor för respektive material, fig 4. Figuren illustrerar på ett bra sätt effekten av Cr tillsats till Fe i en legering.

En jämförelse kan också göras av lösligheten för Fe i 4 molal HNO₃ vid 2, 4, 6 och 8 molal HF. Fe-lösligheten har i stort sett samma effekt för alla tre testmaterialen men ligger på tre olika löslighetsnivåer beroende på Cr-halten. Lösligheten antyder också ett maximum vid ung 6 molal HF. Överensstämmelsen med teoretiskt beräknade värden är dessutom mycket goda, figur 4.

Med ökande halt av Fe och Cr i betbadet avtar betningshastigheten [1,3,8].

Ett problem vid höga halter av löst Fe är att relativt stora mängder av tillsatt HF konsumerats genom omlagring av FeF_n⁽³⁻ⁿ⁾ –species istället för att öka tillgången av F⁻ för betning. Figur 5 visar fördelningen av F⁻ mellan olika species som funktion av [F⁻].

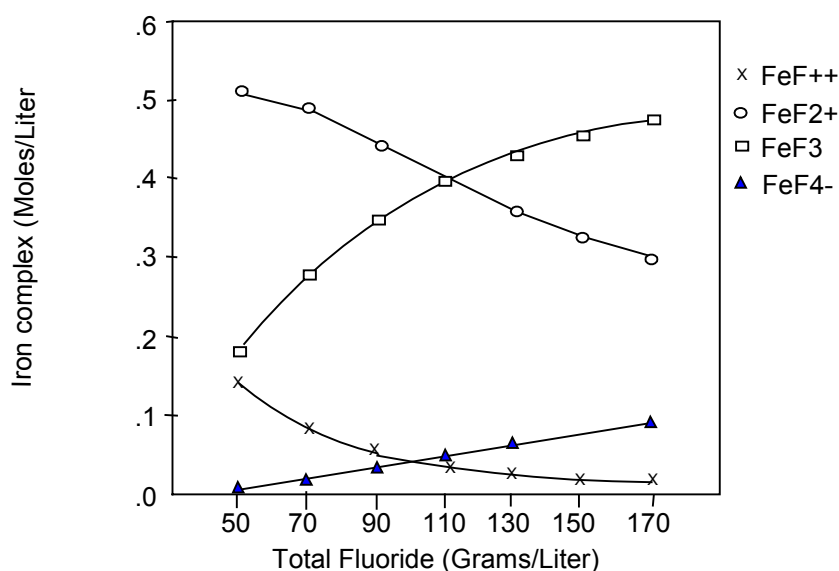


Fig. 3 – Effect of increased HF. 49.7 gl⁻¹Fe, 135 gl⁻¹ NO₃⁻.

Figur 5. [16]

3.1.2 Bethastigheter i syntetiska betlösningar

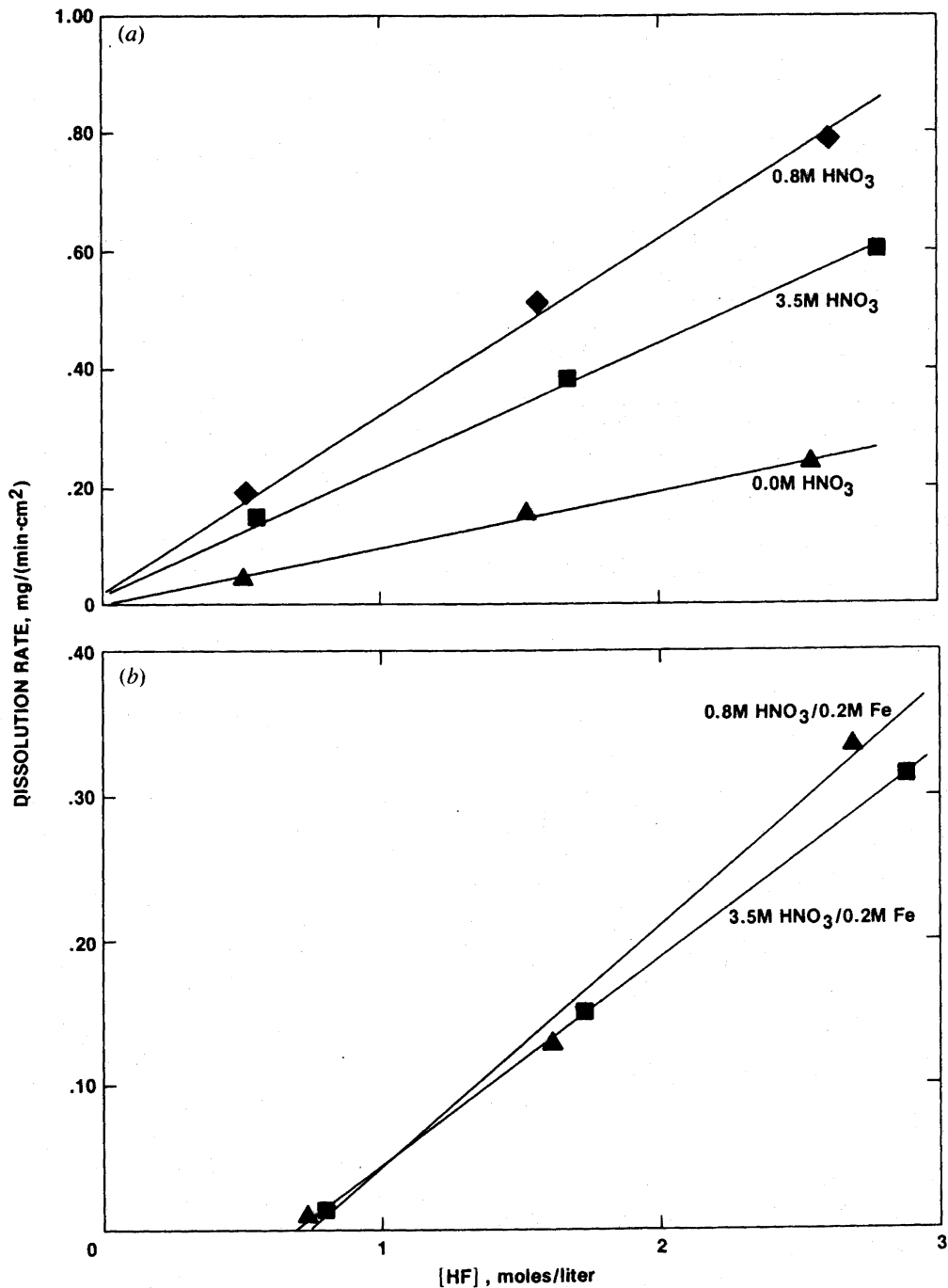


Fig. 4—The effect of HF concentration on the dissolution rate of 304SS in 50 °C HNO₃/HF solutions containing (a) no added metal nitrates and (b) 0.18 to 0.19 M dissolved iron (as iron nitrate).

Figur 6. [8,13]

En undersökning där typ 304 upplöses i en ”syntetisk” betlösning [8,13] visar att bethastigheten vid konstant HNO₃, 0,8 och 3,5 M och varierande HF-halt, 0,8 , 1,6 och 2,7 M HF ökar hastigheten linjärt.

Dessutom är bethastigheten i 0,8 M HNO₃ nära dubbelt så stor som vid betning i 3,5 M HNO₃, figur 6. Genomföres samma försök där Fe till-

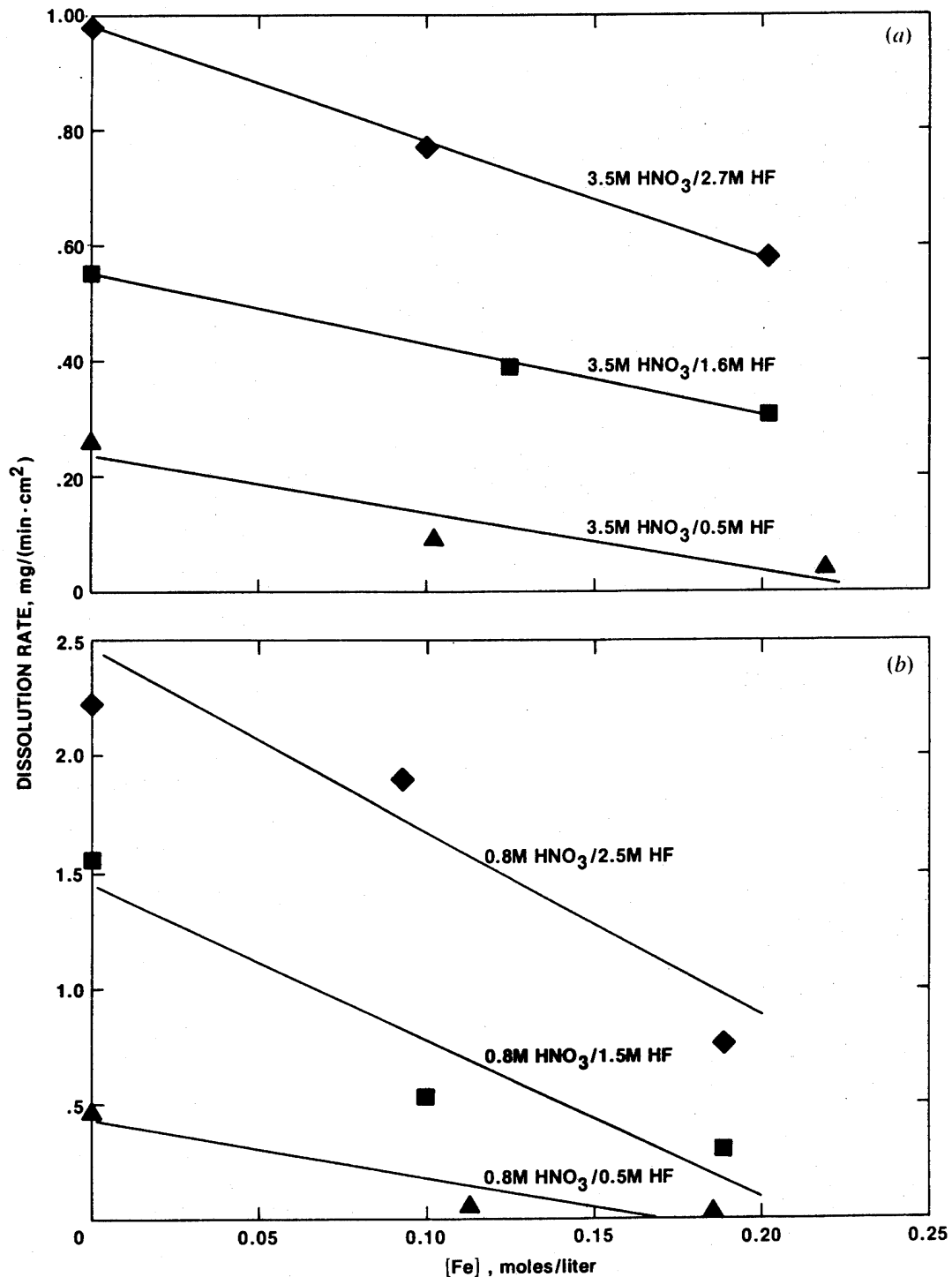


Fig. 6— The effect of dissolved iron concentration on the dissolution rate of 304SS in 70 °C HNO₃/HF solutions containing (a) 0.8 M HNO₃ + X HF and (b) 3.5 M HNO₃ + X HF. (X represents approximately 0.5, 1.5, and 2.5 M).

Figur 7. [13]

sats i form av $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, sjunker hastigheten med ca 40 % vid 3,5 M HNO_3 /2,7 M HF och 0,2 M Fe. Vid den lägre HNO_3 -koncentrationen 0,8 M minskar hastigheten med ca 60 % vid samma HF och Fe-koncentration, figur 7.

Närvaron av HF resulterar i en avgjord depassiveringseffekt och ökar märkbart den aktiva upplösningshastigheten Covino[16], har rapporterat samma sak och funnit att upplösningshastigheten är direkt proportionell till $[\text{HF}]$ i HNO_3/HF -bad vid konstant $[\text{HNO}_3]$. [12, 16]

En jämförande undersökning av inverkan av en lika stor tillsats av Fe-, Cr- och Ni-nitrat till lösningen visar att den kraftigaste effekten står Fe för följt av Cr och effekten av Ni är marginell. Detta betyder att i praktisk drift har Fe det största inflytandet eftersom det representerar den högsta metallhalten i betlösningen och Cr har ett mindre inflytande beroende på den lägre halten i lösningen, figur 8.

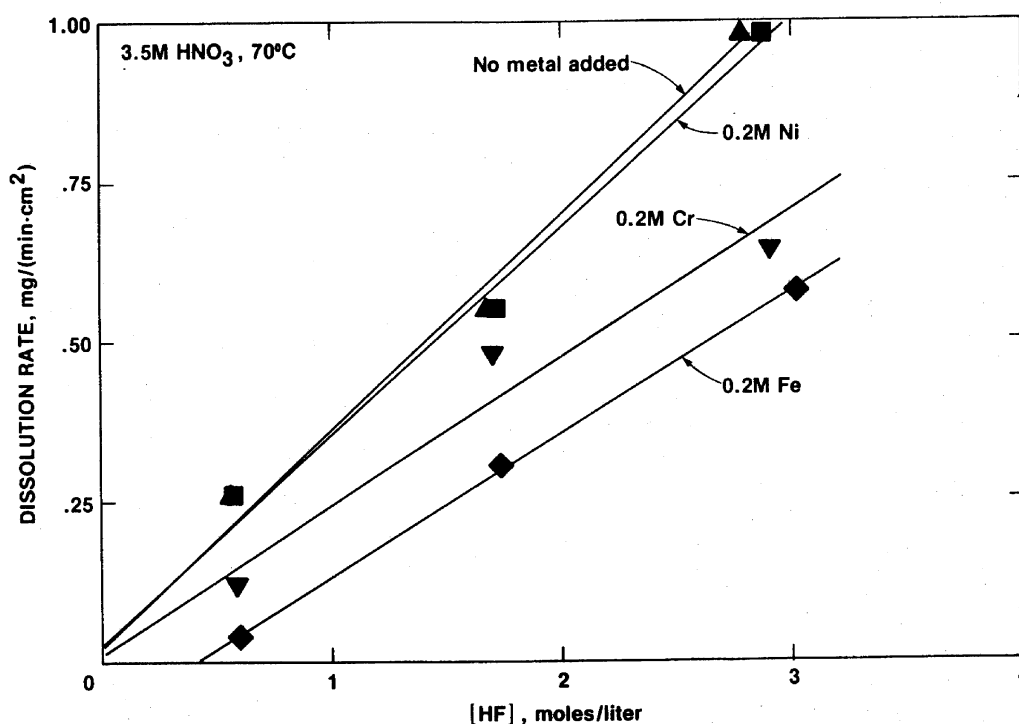


Fig. 7 — A comparison of the effect of equal amounts of dissolved Fe, Cr, and Ni on the dissolution rate of 304SS in 3.5 M HNO_3 + X HF (X represents approximately 0.6, 1.6, and 2.9 M).

Figur 8. [13]

Undersökningen som genomförts vid 30, 50 och 90 °C visar också ett upplösningsmaximum i intervallet 0,4 – 1,5 M HNO_3 . Exponeringstiden för provmaterialet var begränsat till 90 minuter för varje försök.

En annan undersökning[14] genomförd med syntetiskt betbad har studerats komplexbildningen av Fe- och Cr-fluorider. Den inverkan av Metallhalten på bethastigheten man tror sig se, beror på att de Fe-, Cr- och Ni-joner som tillsättes badet eller som bildats vid upplösningen av stålet komplexbinder F-joner samt förbrukar HNO₃[8]. Det innebär att betbadet förbrukas och alltså förlorar en del av sin betningsförmåga

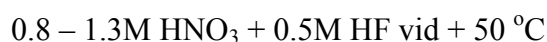
Mängden löst metall i betbadet är en av begränsningarna för hur länge badet kan nyttjas. Med en ökande metallhalt i badet följer också att betsyra har förbrukats. För att öka badets livslängd och samtidigt behålla graden av betaktivitet måste badet stöddoseras. Detta är lämpligt att kombineras med en regenerering t.ex via typ Scanacons regenereringsanläggning för att sänka metallhalten till 25 - 30 g Me/liter, som är en vanlig nivå. I litteraturen finns uppgifter om att metallhalten kan släppas upp till 40 –50 g Me/liter [16], därefter sjunker betaktiviteten markant och baden bedöms som uttjänade och att det blir därför nödvändigt att dumpa eller regenerera betbadet.

3.2 Betbadskoncentrationer

Betbadets sammansättning har behandlats i flera olika källor och några ”optimerade” recept har sammanställts i tabell 1.

Stål	HF molal	HNO ₃ molal	HF g/liter	HNO ₃ g/liter	Temp °C	Ref
304	0.5	0.8 – 1.3	10	51 – 83	+ 50	[12]
304	1.5	2.3	30	150		[17]
304	0.5	1	10	64	+ 40	[8]
304	2 – 0.5	3 – 1	40 - 10	192 – 64	80 - 60	[11]
430	0.5	1.6	10	100		[17]
430	0.5	0.4	10	25	+ 40	[8]

För betning av 304 rekommenderas en så låg [HF] som är praktiskt möjlig



En förklaring till sänkningen av bethastigheten i närvaro av upplöst Fe, Cr och Ni är att närvaron av dessa har förbrukat en del av HF varav följer en sänkning. Enligt en källa[17], bör produkten av metallhalten i % och HF i % ej överskrida 15 i vitbetbad. Förhållandet var inte närmare motiverat men är sannolikt baserat på praktisk erfarenhet.

4. Effekt av stålsammansättning

De rostfria stål som betas indelas vanligen i tre grupper baserat på stålets kristallstruktur

1. austenitiska stål, typ 18/8
2. ferritiska stål, typ 12 – 17 % Cr
3. ferrit-austenitiska(duplexa) stål, typ 22/5

Vid undersökningarna göres ofta jämförelser av betbeteendet mellan 304(18/8) och 430(17Cr)

Resultaten från en av undersökningarna[1] indikerar en diskontinuitet i betningsbeteende mellan 12 % och 14 % Cr. Detta beror på en ändring i legeringars kristallstruktur från ferrit till austenit. Detta indikerar också att man vid optimering av kemin för HF/HNO₃ badet måste ta hänsyn till effekten i den Cr-utarmade zonen.

5. Betbadsprodukter

Det ”förbrukade” betbadet innehåller huvudsakligen lösliga fluoridkomplex av Fe, Cr och Ni samt oförbrukad HNO₃ och HF. Dessutom en del betslam bestående av MeF₃(s) samt olösta ytoxider som FeCr₂O₄ och Cr₂O₃ partiklar

FeF₃(s) fälls ut som FeF₃·3 H₂O i betbadet[3, 14]. Inverkan av [H⁺] på stabila faser i systemet[3] framgår av Pourbaix-diagrammet för Fe-HF-H₂O-systemet. Vid pH>3.16 uppträder FeO(OH) som stabil fas och vid pH <3.16 är den stabila fasen FeF₃(s). Med ökande [H⁺] följer också en minskad dissociationen av HF

Beräkningar visar att 55 % F⁻ inte är tillgängliga för betningsoperationen och att 80 % av komplexbunden F⁻ är bundet som FeF²⁺ och FeF₃.

Jämfört med Fe så binder löst Cr endast en mindre mängd HF i badet[14].

Det har visat sig att typen av ferrifluorid-jon som bildas är beroende av förhållande total fluorid till järn i betlösningen[14] och även mängden utfälld fas ökar med konc total F⁻ och Fe³⁺ joner

Komplexreaktionerna sker på bekostnad av förbrukning av HF som ger en återbildning av HNO₃ enl [11]

5.1 Betslam

Betslammet koagulerar på relativt kort tid[4] och består huvudsakligen av FeCr_2O_4 och Cr_2O_3 partiklar, samt $\text{FeF}_3(\text{s})$.

FeO och Fe_2O_3 lösliga i syra men inte Cr_2O_3 och FeCr_2O_4 . Halten Cr i betslammet >40 %[18] och slammets partikelstorlek har uppmätts till ca 9 μm

5.2 Lösta och fasta komplex

Stabiliteten hos $\text{FeF}_n^{(3-n)}$ pekar på att Me borttagande från betlösning fodrar antingen att Me tas bort som fluoridsalt eller om värdefulla legeringsmetaller skall återvinnas måste de komplexa fluoriderna frigöras mha en starkare komplexbildare[16].

Vid lägre $[\text{HNO}_3] < 160 \text{ g HNO}_3/\text{liter}$ förbrukas en stor del av tillsatt F^- till omlagring av FeF -komplex och ej till betprocessen[12].

6. Slutkommentar

Vid utveckling av betningstekniken är det primära målet att snabbt och effektivt avlägsna den Cr-utarmade zonen. Zondjupet och Cr-gradienten har ett nära samband med stålets sammansättning och de förhållanden som rått i samband med varmbearbetning och värmebehandling.

Ett första steg för att förkorta den totala betningstiden är att mekaniskt /elektrolytiskt avlägsna det yttre glödskalet. Resterande oxidrester som vidhäftar stålet avlägsnas genom kemisk upplösning av den Cr-utarmade zonen i betsyran. Den Cr-utarmade zonen har dessutom sämre korrosions- och hållfasthetsegenskaper än matrix.

I de uppsatser som ingår i litteraturstudien diskuteras effekten av den ökande Me-halten i betbadet, som orsak till en minskande bethastighet.

De redovisade försöken på lösligheten för Fe, Cr och Ni i respektive betbadskombination är korrektare att redovisa som resultatet av förbrukningen av betbadet. Genom förbrukning av HNO_3 och komplexbildningen med HF förbrukas denna och därmed minskar betningskapaciteten som visar sig som en skenbar minskad löslighet av t.ex Fe. I flera av de redovisade försöken har samma lösning använts för avfrättningsförsök av flera testbitar. Försöken speglar inte praktiska drifts förhållanden. Genom stöddosering av den förbrukade syran så skulle inte resultatet bli detsamma förrän möjligen efter en större ökning av Me-halten i badet. Orsaken i det fallet blir då ett ”utrymmesproblem” där delen aktiva joner kommer att utgöra en minskande del av det totala

antalet joner och på så sätt får det svårare att aktivt delta i de aktuella reaktionerna.

I några fall har mätningar gjorts på fräscha nyberedda lösningar där Me tillsätts i form av Me-nitrater, vid denna tillsats sker en momentan förbrukning av HF. Om antagandet att HNO₂ deltar i betningsmekanismen är korrekt kommer man att missa effekten av det steget.

Det är sedan gammalt känt att ett betbad inte når sin fulla kapacitet förrän efter ett antal betningar med stigande Me-halt som följd. Frågan har också ställts vad Me-halten har för funktion i badet? Som redovisats ovan förbrukar upplöst Me betsyra, särskilt HF så en ökad halt har inte någon positiv effekt. Förklaringen är sannolikt att en första ökning av Me i betbadet endast är ett tecken på att någonting annat har skett, sannolikt är bildningen av HNO₂ förklaringen och som sedan deltar i betningsprocessen.

Resultaten av försöken visar egentligen betningsbeteendet hos respektive ståls Cr-utarmade zon.

Som framgår av rapporten är koncentrationsvariationerna i vitbetbaden inte särskilt stora. I huvudsak görs en indelning i badsammansättningar för austenitiska och ferritiska material.

För att öka betningshastigheten bör insats göras mot sprickbildningstendensen, utreda hur avfrätningshastigheten av den Cr-utarmade zonen skall förbättras genom förändringar av betbadens sammansättning och koncentrationer.

7. Referenser

1. Price D M; Horter G L, Metal Finishing, Febr 1994, p. 60-65.
2. Bull S J; Oxidation of Metals Vol.49, No.1/2; 1998, p. 1-17.
3. Reddy R G; Wang S; Chen B, Minerals&Metal. Proce, May 1993, p.102-107.
4. Ito M; Tachibana R; J.Chem. Engin. Japan; Vol.31; No.4, 1998, p. 589-595.
5. Lee Y D; Lee Y H; Kim J K; Stainless Steels –91, 952-958
6. Windfeldt A; JK 485/73
7. Sandvik Steel Corrosion Handbook
8. Covino B S; (Ej identifierad rapport)
9. EU-rapport Contract No 7210-ZZ/604
10. Symnotis E et al, JK-4319/92 TO43 – 09
11. Dalin I; Andreasson P; Berglind T; (Ej identifierad rapport)
12. Horn E-M; Manning P E; Renner M; Werkst. und Korr, 43, 1992, p. 191-200.
13. Covino – Scalera – Driscoll – Carter Met Trans A
14. Fernando L A; Met Trans B, Vol 21B, Febr. 1990, p. 5-9.

15. Pepera F G; Frommann K; 21st Cent. Steel Ind. Of Russia and CIS, Vol.4, Moscow, Russia, 6 – 10 June, 1994, p. 66-73.
16. Stephenson J B; Horter G L; Dewing H H; Iron Control in Hydrometallurgy Chapt 28, p. 571-581.
17. Hudson R M; Surface Cleaning / Pickling and Descaling ???, p. 67-78.
18. Ito M, Yoshioko M...; ISIJ International, Vol.37, No.4, 1997, p. 391-398.

**RESEARCH AND
DEVELOPMENT** 2000-10-19
Process Chemistry and Environmental Control
Karlsson Maria



SE20000292
For Internal Use Only

PICKLING WITH INCREASED NICKEL-CONTENT

SUMMARY

An investigation is proceeding to see if it is possible to recovery acids and metals totally from the pickling baths in the future. When recovery metals by using crystallisation an increase in nickel-content will occur in the pickling baths. This because of the difficulties to precipitate nickel compared to iron and chrome. This investigation has been performed to see if the pickling efficiency is depending on the nickel-content in the mixed acid tank.

No effect has been seen on the pickle ability depending on the nickel-content. The variation in pickling times between the different tests are depending on differences between different samples within the same heat and has nothing to do with the increased nickel-content in the acid.

Approved By Lunner Sven-Eric

Alternative No.

Project No. 191706

Distribution RZ; RU/akka; RPZ; IVL: Östen Ekengren; Uwe Fortkamp

**RESEARCH AND
DEVELOPMENT**

2000-10-19
RAPPORT

Process Chemistry and Environmental Control
Karlsson Maria

SE20000292 1 (3)

BAKGRUND

Avesta Sheffield bedriver i samarbete med IVL (Svenska Miljöinstitutet AB) en utredning för att återvinna syror och metaller ur betbad. Ett framtida mål är att sluta processerna. En kombination av återvinningsmetoder kommer att krävas. Utkristallisering av MeF_3 samt förbränning i fluidbäddugn av MeF_3 -kristallerna till Me_2O_3 och HF kommer att utredas.

Vid kristallisation faller FeF_3 och CrF_3 ut nästan fullständigt medan nickel i stort sett återfinns i moderluten, som återcirkuleras till betbadet. Därvid kommer en uppkoncentration av nickelhalten att äga rum i betbadet.

Denna undersökning har utförts för att få svar på om förhöjd nickelhalt i betbadet försämrar betningseffekten. Försöken har utförts i FoU:s pilotanläggning för betning med kända nickeltillsatser till normala blandsyrabad.

Utförande

2.1 Material

Materialet som ingår i denna undersökning är glödgade i L76 på KBR. Bakgrundsdata om materialet finns i tabell 1.

Tabell 1: Undersökta material

Stålsort	18-8L	17-11-2Ti
Stålkod	1325	2781
Charge	702043-001	702212-005
TVID	2967453	2981256
Yta	2B	1D
Slungad	Nej	Ja
Tjocklek	5,0 mm	4,0 mm
Glödgningshastighet	9,0 m/min	15 m/min

**RESEARCH AND
DEVELOPMENT**

2000-10-19
RAPPORT

Process Chemistry and Environmental Control
Karlsson Maria

SE20000292 2(3)

2.2 Utrustning

Blandsyrakaret är gjort i PVDF och innehåller ca 20 liter syra. Uppvärmningen av syra sker med hjälp av ett omgivande vattenbad. För att cirkulera syran används en omrörare. Proverna sätts ner i en provhållare som är placerad i botten på karet.

Efter avslutad betning sköljs proverna av med högtrycksvatten innan de torkas med varmluftspistol.

2.3 försöksparametrar

HNO₃ koncentration: 1,5 M (95 g/l)

HF koncentration: 1,3 M (26 g/l)

Temperatur: 50°C

Omröraren inställd på 2,5.

Nickel(II)nitrat hexahydrat har tillsats för att få en ökande halt nickel i betbadet.

Betbadet har justeras med tillsatser av syror och vatten mellan de olika försöken för att få en syrakoncentration på 1,5 M salpetersyra och 1,3 M fluorvätesyra. Första betningen har utförts i betbadet när ingen extra nickelnitrat har tillsats (prov id 0). Nickelhalten som finns i betbadet vid detta prov kommer från nickel som är bortbetat från provmaterial som använts vid tidigare projekt.

3 Resultat och Diskussion

Betbadsprover har tagits ut efter varje ny nickelnitrattillsats. Metallhalterna har analyserats med hjälp av ICP (Induced Coupled Plasma), se tabell 2.

**RESEARCH AND
DEVELOPMENT**

2000-10-19
RAPPORT

Process Chemistry and Environmental Control
Karlsson Maria

SE20000292 3 (3)

Tabell 2: Metallhalter analyserade med ICP

Prov ID	Tillsatt vikt nickelnitrat (g)	Ni (g/l)	Fe (g/l)	Cr (g/l)	Mo (g/l)
0	0	2,8	11,3	2,6	0,4
1	300	8,7	10,4	2,4	0,3
2	300	15,3	10,1	2,3	0,3
3	394	24,0	9,3	2,2	0,3
4	525	27,3	7,1	1,6	0,2
5	400	33,7	6,9	1,6	0,2
6	400	40,7	6,8	1,5	0,2
7	400	40,9	5,4	1,3	0,2
8	500	46,7	5,1	1,2	0,1
9	500	55,0	5,2	1,2	0,1

I tabell 3 finns bettiden till visuellt renbetat prov för respektive försök presenterat. Stålsort 1325 har en renbetningstid på 4,0-4,5 minuter och stålsort 2781 har en renbetningstid på 3,0-4,0 minuter. Bettiderna varierar lite upp och ned mellan de olika försöken vilket måste bero på variationer mellan provbitarna inom respektive charge och inte på variationer i nickelhalt i betbadet. Denna slutsats kan dras eftersom det inte ger någon entydig försämring i betningskapacitet med ökande nickelhalt.

Tabell 3: Bettid till renbetad yta

Försök	Nickelkoncentration (g/l)	Bettid för 1325 (min)	Bettid för 2781 (min)
0	2,8	4,5	3,0
1	8,7	4,5	3,5
2	15,3	4,0	3,0
3	24,0	4,0	3,0
4	27,3	4,5	3,5
5	33,7	4,0	4,0
6	40,7	4,0	3,5
7	40,9	4,5	3,5
8	46,7	4,5	3,5
9	55,0	4,5	4,0

För projekten Återvinning av betsyra och
Kretsloppsanpassad metallåtervinning

Delrapport:

Återvinning av metaller och syra ur blandbetsyra bad med hjälp av kombinationen indunstning och kristallisation - Laboratieförsök

INSTITUTET FÖR VATTEN-
OCH LUFTVÅRDSFORSKNING

Staffan Filipsson
Östen Ekengren
Zheng Yong

Innehållsförteckning

Bakgrund	3
1. Försöksutförande	5
1.1 Kristallisation av nickel	5
1.2 Kristallisation av molybden	6
1.3 Materialbalanser och tvätt av kristaller	6
1.4 Kristallisation av syntetiskt framställd betsyra	6
2. Resultat	7
2.1 Kristallisation av nickel	7
2.2 Kristallisation av molybden	7
2.3 Materialbalanser	7
2.4 Kristallisation av syntetiskt framställd betsyra	8
3 Sammanfattande diskussion	8

Bakgrund

Vid IVL har två projekt avseende återvinning av metaller ur förbrukade process vätskor löpt parallellt. Det ena (Ketsloppsanpassad metallåtervinning) har fokuserat på separation av metaller ur vattenfas till en fast fas. Tanken är att denna metallinnehållande fasta fas (efter eventuell modifiering) kan stoppas in i omsmältningsprocesser för skrot för att därigenom återvinna metallerna (1). Det andra projektet avser återvinning av både metaller och syra från järn&stålindustrins betning av rostfritt gods. Även i detta projekt är tanken att metallerna som avskilts ska återföras i kretsloppet via omsmältning av skrot.

Genom att utveckla en teknik som kan omhänderta olika typer av fast material och modifiera detta så att detta kan omsmältas tillsammans med skrot, skulle en stor andel av de metaller som idag deponeras istället kunna återvinnas. Det har därför fallit sig naturligt att slå ihop projekten och koncentrera det initiala arbetet till att undersöka möjligheterna att modifiera en framtagen fast fas. Vi har i detta arbete valt att börja med avskiljning av metaller ur betsyra, eftersom denna process genererar en mycket stor del av den totala mängden deponerat metallhydroxidslam. Om detta arbete kan resultera i en fullskaleapplikation, ökar möjligheterna att återvinna övrigt metallhydroxid avfall med samma eller en liknade process betydligt.

Kristallisation i kombination med indunstning

Denna delrapport redovisar resultat från försök utförda med kombinationen indunstning och kristallisation för återvinning av metaller samt fri- och bunden syra. Principen är att metallfluorider kristalliserar ur blandsyra då koncentrationerna av metallerna (Fe, Cr, Ni, Mo) överskrider de i ett nära mättat bad. För öka koncentrationerna kan indunstning användas. De erhållna kristallerna, främst innehållande metaller och bunden fluorvätesyra, spräcks i en termisk process, varvid metalloxider och fluorvätesyra erhålls. Metalloxiderna reduceras i en separat termisk process, alternativt reduceras dessa direkt vid spräckningen av metallfluoriderna så att ren metall erhålles. Detta är en fördel då metallerna ska omsmältas tillsammans med övrigt skrot.

För att ta ett helhetsgrepp över betsyrahanteringen har vi valt att även inkludera sköljvatten- och skrubbersystemet, eftersom förlusterna av syra och metall kan vara betydande (upp till en 1/3-del av totala mängden). Dessa delströmmar är tänkta att koncentreras med hjälp av membranteknik före indunstningen. Av figur 1.1 framgår principen för en helt sluten betbadshantering.

En sluten betbadsprocess har länge varit eftertraktat eftersom det finns både ekonomiska och miljömässiga incitament för en sådan process. Nedan beskrivs kortfattat en process som tagits fram av Albert Krepler vid Ruthner (2).

Genom att indunsta betsyra till 90 g/l Fe, därefter snabbt sänka temperaturen till 50° C och tillsist låta syran långsamt svalna under omrörning till 20° C, erhålls en snabb och effektiv kristallisation av metallfluorider.

Indunstning sker i en avlång kammare i vilken grafitelektroder är placerade i botten. Dessa överför energi i form av växelström (50 Hz). Energiöverföringen är mycket effektiv vilket innebär att en uppehållstid av 15 minuter är tillräcklig för att nå 90 g/l Fe. Längre uppehållstider med denna övermättade lösning innebär att kristallisationen påbörjas i redan inne i indunstaren, vilket givetvis måste undvikas. Låg strömtäthet över elektroderna (<0,45 A/cm²) förhindrar gasutveckling, vilket i sin tur förhindrar korrosion av elektroderna. Mer än ett års livslängd anges.

Kristallisationen utförs växelvis i två behållare med omrörare. Då den ena är full växlas flödet från indunstningen över till den andra kristallisatorn. Under tiden denna fylls upp kristalliserar metallfluoriderna i den första. Då kristallisationen är fullbordad, pumpas vätska och kristaller genom ett tryckfilter. I patentet anges två olika processlösningar. 1/ kondensatet från indunstningen förs till sköljsystemet, filtratet förs till betbadet vari stöddosering med salpetersyra och fluorvätesyra sker, 2/ kondensatet blandas med filtratet och stöddoseras därefter före återföring till badet.

De bildade kristallerna var tänkta att behandlas i en roterugn för att därigenom spräcka metallfluoridkomplexen samt driva av och återvinna fluorvätesyra. Metallerna återfinns som metalloxider (3).

Ett frågetecken angående denna processlösning var möjligheten att stöta ut nickel och molybden, eftersom lösligheten för dessa är betydligt större jämfört med lösligheten för järn- och kromfluorid. Enligt patentet skulle en jämvikt på ca 24 g/l Ni inställa sig under de givna förutsättningarna; behandlingskapacitet ca 300 l/h, andelen Ni som återfinns i kristallerna är 6,7 % av tillförd mängd Ni, mängd behandlat stål; 10 ton/h (m² ?), mängd betat Ni; 1 kg/h, mängd betat Fe; 10 kg/h. Av dessa betade mängder tillförs endast 0,5 kg/h Ni till indunstaren eftersom 0,5 kg/h Ni ”försvinner” via överdrag till sköljsystemet. Denna mängd ska jämföras med att mängden Fe som dras över till sköljsystemet endast anges till 0,9 kg/h. Detta innebär att överdraget av Ni skulle vara selektivt, vilket måste starkt ifrågasättas.

Av figur 1.2 framgår en balans som beräknats med utgångspunkt från de värden som anges i patentets exempel 1. Av figuren kan bland annat utläsas att 6,7 % av ursprunglig mängd Ni återfinns i kristallerna efter indunstning och kristallisation samt att koncentrationen nitrat i kristallerna är 70 g/kg vilket endast är 7 % av ursprunglig mängd nitrat i betsyran. Vidare framgår att mängden kristaller är 0,14 kg per liter obehandlad betsyra.

Tabell 1.1 anger erforderlig behandlingskapacitet vid olika steady-state koncentrationer av Ni i betbadet. Tabell 1.2 anger motsvarande kapaciteter om inget Ni dras över till

sköljsystemet och därmed inte tillförs indunstaren. Detta innebär att det dubbla behandlingsflödet erfordras för att hålla steady-state koncentrationen vid 24 g/l Ni. Av tabell 3 framgår att behandlingsflödet 300 l/h är tillräckligt för att hålla steady-state koncentrationen Fe på ca 30 g/l.

Utveckling av en annan process, Pyromar (spray-rostning), som är väl lämpad för den vanligaste typen av betning, saltsyra betning av ej rostfritt stål, innebar dock att den i patentet föreslagna återvinningsprocessen aldrig prövades till storskala. En annan bidragande orsak var osäkerheten huruvida nickel och molybden skulle riskera att ackumuleras i systemet eftersom lösligheten för dessa är betydligt större än för järn och krom. Pyromar processen är dock mindre lämpad för blandsyrabetning eftersom salpetersyran bildar stora mängder NO_x vid sprayrostningen. Denna NO_x måste avskiljas ur rökgaserna, vilket är både kostsamt (ca 1/3 av investeringskostnaderna) och innebär också att stora mängder vatten måste tillföras systemet.

För att komma åt frågeställning huruvida nickel och molybden riskerar att ackumuleras i ett slutet system bestående av kombinationen indunstning/kristallisation, har ett flertal indunstnings/kristallisationsförsök genomförts i labbskala vid IVL. Dessa försök som avsåg att undersöka möjligheterna att kristallisera nickel och molybden vid olika betingelser och olika steady-state koncentrationer av nickel och molybden redovisas nedan.

1. Försöksutförande

Betsyra har tillhandahållits vid två tillfällen från Avesta-Sheffield, KBR i 25-liters dunkar som hållits varma (>45° C) under transport och förvaring före försökens utförande. Syrornas sammansättning framgår av tabell 2.1. Som framgår av tabellen är koncentrationen järn låg. Efter utförande av försöket med den senare levererade syran konstaterades att en fast metallutfällning med hög densitet fanns på botten av den dunk i vilken syran förvarats i, trots varmhållningen av denna. Denna utfällning (främst FeF₃ ?) var svårlöst och motsvarade 52 g/l syra. Denna mängd motsvarar tämligen väl differensen mellan analyserad konc. metall vid uttag av provet (38 g/l) och den vid IVL uppmätta koncentrationen 14,7 g/l. Innehållet av nickel motsvarade 1,9 g/kg fällning, vilket i sin tur motsvarar 1,7 % av ursprunglig mängd Ni i dunken.

1.1 Kristallisation av nickel.

Försöken inleddes med en serie för att undersöka sambandet mellan koncentration Ni och kristallisationsgrad (andelen av ursprunglig mängd Ni som återfinns i de bildade kristallerna). Fem försök utfördes. Före försök 2-5 tillsattes Ni i form av NiNO₃6H₂O så att koncentrationerna av Ni efter indunstning erhöles enligt tabell 3.1. Vid försöken

vacuumindunstades 0,25 l syra tills halva volymen återstod. Kristallisationen påbörjades under indunstningen men koncentratet lämnades att kristallisera färdigt över natt. Kristallerna filtrerades av och moderluten (filtratet) analyserades med avseende på Ni.

1.2 Kristallisation av molybden.

En motsvarande försöksserie som ovan beskrivits, genomfördes med avseende på kristallisation av Mo. Under försök 7-11 tillsattes Mo i form av MoO_3 . Ni tillsattes även vid dessa försök. Koncentrationerna Mo och Ni framgår av tabell 3.2.

1.3 Materialbalanser och tvätt av kristaller

Då de ovanstående två försöksserierna indikerade på låg men acceptabel kristallisationsgrad av både Ni och Mo, genomfördes två försök (ett med vardera syra, se tabell 1.1) för att upprätta materialbalanser över ett system med indunstning i kombination med kristallisation.

Vid försöken användes samma förfarande som vid försöksserie 1 och 2 men volymen ökades genom att upprepa indunstningen ett flertal gånger. Även vid dessa försök simulerades en ackumulering av Ni och Mo genom tillsatts av $\text{NiNO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ och MoO_3 . Sammansättningen av syrorna vid de bägge försöken framgår av figur 3.5 och 3.6.

I försöken ingick också test av ett sköljförfarande för att ytterligare minska mängden NO_3 i kristallerna som ska vidare behandlas termiskt. Detta för att minska mängden NO_x vid den termiska behandlingen. För att skölja bort NO_3 ur kristallerna, tillsattes under mycket kort tid (ca 5 sekunder) motsvarande 0,8 liter vatten per kg kristall. Denna tvättlösning filtrerades av på sugfilter. Ett försök att tvätta kristallerna med två portioner 35 % fluorvätesyra (2 x 1,9 l/kg kristall) utfördes också.

1.4 Kristallisation av syntetiskt framställd betsyra

För att öka förståelsen av kristallisationen av nickel utfördes tre försök med syntetiskt framställd betsyra. I det första försöket framställdes syran genom att tillsätta FeNO_3 och $\text{NiNO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ till en blandsyra bestående av 3 M HNO_3 och 2 M HF så att en koncentrationen 34 g/l Ni och 39 g/l Fe erhöles.

I det andra försöket framställdes först syran genom att lösa järnflisspån i en blandsyra med samma proportioner som nämnts ovan, och därefter tillsätta $\text{NiNO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ så att koncentrationen 33 g/l Ni och 34 g/l Fe erhöles.

I det tredje försöket tillsattes endast $\text{NiNO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (40 g/l) d v s utan någon tillsats av Fe.

2. Resultat

2.1 Kristallisation av nickel

Resultaten av försöksserie 1-3, visar att kristallisation av nickel erhålls vid koncentring via indunstning och efterföljande kristallisation. Av figur 2.1 framgår resultaten från försöksserie 1-3 med avseende på Ni. Den i figurerna redovisade kristallisationsgraden är beräknad genom differensen mellan mängden Ni i ursprunglig syra före indunstning/kristallisation och mängden Ni i moderluten (filtratet) som erhålls efter kristallisation. Som framgår av figuren tycks kristallisationsgraden ligga på mellan 15-25 % vid koncentrationer på över 20 g/l Ni.

Av figur 2.2 får man dock en annan uppfattning. I denna figur har de faktiska mängderna som återfinns i kristallin produkt avsatts mot koncentrationen. Dessa mängder har bestämts genom analys av kristallerna. Enligt denna mer tillförlitliga metod tycks kristallisationsgraden ligga på ca 5-10 %, vilket överensstämmer bra med den av Krepler angivna kristallisationsgraden på knappt 7 %. Något samband mellan koncentration i indunstningskoncentrat och kristallisationsgrad går inte att urskilja i denna figur.

2.2 Kristallisation av molybden

Även Mo tycks vara möjlig att avskilja ur betsyra genom indunstning/kristallisation. Av figur 2.3 framgår resultaten från försöksserie 1-3. Den i figurerna redovisade kristallisationsgraden är beräknad genom differensen mellan mängden Mo i ursprunglig syra före indunstning/kristallisation och mängden Mo i moderluten (filtratet) som erhålls efter kristallisation. Som framgår av figuren tycks kristallisationsgraden ligga på mellan 15-25 % vid koncentrationer på över 4 g/l Mo.

2.3 Materialbalanser

Två materialbalanser upprättades över systemet indunstning – kristallisation- tvätt av kristaller. För den senare levererade syran är materialbalansen i det närmaste fullständig med avseende på följande analyser: Fe, Cr, Ni, Mo, F och NO₃. Resultaten av materialbalanserna framgår av figur 2.4 och 2.5.

Vid tvätt av kristallerna med vatten, framgår av figuren att salpetersyran visserligen effektivt tvättas ur (från 155 g/kg till 5 g/kg) men att dessvärre även nickel tvättas ur (från 29 g/kg till 4 g/kg). Genom att tvätta med fluorvätesyra minskar förlusten av nickel något samtidigt som nitrat tvättas ur effektivt. Koncentrationen salpetersyra

minskar från 155 g/kg till 11 g/kg samtidigt som koncentrationen nickel minskar från 29 g/kg till 12 g/kg.

2.4 Kristallisation av syntetiskt framställd betsyra

Dessa försök utfördes för att bättre förstå vad som styr kristallisationen av nickel. Tidigare resultat har antytt låg grad av korrelation mellan koncentrationen Ni i industningskoncentratet och kristallisationsgraden. I det ena av dessa försök, då järn tillsatts i form av FeNO_3 , figur 2.6, blev kristallisationsgraden för Fe betydligt lägre jämfört med det jämförande försöket med järnflisspån, figur 2.7. I detta försök var även kristallisationen av nickel lägre jämfört försöket med järnflisspån. Detta bekräftar i viss mån att kristallisationen av Ni utgörs av en samkristallisation med Fe.

Denna hypotes förstärktes ytterligare då försöket enbart tillsats av $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (inget järn), inte resulterade i någon kristallisation över huvud taget.

Vid försöket med järnflisspån, var kristallisationsgraden för Ni 13 % (analyserat i kristallin fas), figur 2.7

3 Sammanfattande diskussion

Försöken som beskrivs i denna rapport visar att även nickel och molybden kan stötas ur blandbetsyra bad (HNO_3/HF) genom användande av kombinationen industning/kristallisation.

Försöken indikerar att kristallisationsgraden för nickel ligger på mellan 5-10 % vid koncentrationer i industningskoncentratet på över 20 g/l Ni. Dessa värden överensstämmer med Kreplers angivna värde på knappt 7 %. Kristallisationen av nickel är troligen någon form av samkristallisation med järn.

Motsvarande kristallisationsgrad för molybden ligger på mellan 15-25 % vid koncentrationer i industningskoncentratet på över 4 g/l Mo.

Då betningen av molybden per tidsenhet är betydligt lägre än för nickel, samtidigt som kristallisationsgraden är högre, är med andra ord kristallisationen av nickel den dimensionerande faktorn tillsammans med kristallisationen av järn. Kristallisationsgraden av järn är visserligen betydligt högre jämfört med för nickel men å andra sidan är betningen av järn betydligt högre för järn. Nedanstående diskussion handlar därför om dimensioneringen av en anläggning med avseende på järn och nickel.

Krepler anger i sitt patent att en anläggning med en kapacitet på 300 l/h skulle vara tillräcklig för att hålla steady-state koncentrationen av nickel på 24 g/l vid de i patentet

givna förutsättningarna. Denna siffra kan dock ifrågasättas eftersom den bygger på att hälften av det nickel som tillförs betbadet vid betningen, påstås ”försvinna” till sköljvattnet och därmed inte tillförs indunstaren/kristallisationsanläggningen och därmed inte heller riskerar att ackumuleras i det slutna systemet.

Av tabell 3.1 framgår erforderlig behandlingsskapacitet vid olika steady-state koncentrationer nickel. Den till systemet tillförda mängden nickel har ansatts till 2 kg/h, vilket grovt motsvarar mängden betat nickel i en normalstor bandlinje. Vid den av Krepler angivna steady-state koncentrationen på 24 g/l, krävs en behandlingsskapacitet motsvarande 1250 l/h. Då lösligheten för nickel är mycket hög, kan det ifrågasättas om inte man skulle kunna acceptera en betydligt högre steady-state koncentration.

Av tabell 3.2 framgår erforderlig behandlingsskapacitet vid olika steady-state koncentrationer nickel. Den till systemet tillförda mängden nickel har ansatts till 40 kg/h, vilket grovt motsvarar mängden betat järn i en normalstor bandlinje. För att hålla steady-state koncentrationen under den kritiska koncentrationen då järnfluorid spontant börjar falla ut i badet, drygt 40 g/l, framgår av tabellen att det krävs en behandlingsskapacitet motsvarande 1000 l/h.

Vid en behandlingsskapacitet som håller järnkoncentrationen i badet under 40 g/l, dvs 1000 l/h, framgår av tabell 3.1 att koncentrationen nickel i badet kan förväntas bli 30 g/l med den av Krepler angivna kristallisationsgraden (6,7 %). Det är svårt att tänka sig att detta skulle försämra beteffekten men systemet är komplext varför någon form av försök som verifierar detta antagande skulle vara en fördel.

Då det har visat sig att utfällningar sker spontant trots varmhållning, kommer fortsatta försök ske i direkt anslutning till betprocessen. För detta ändamål har en kontinuerlig indunstning/kristallisations anläggning med en kapacitet på ca 1 l/h färdigställts. Anläggningen består av en kontinuerlig indunstare som arbetar vid atmosfärstryck, med en uppehållstid på 15 minuter. Energin tillförs med hjälp av mikrovågor. Kristallisationen utförs i två plastbehållare.

Förenkling av Outokumpuprocessen

Ett alternativ till direkt kristallisation av metallfluorider ur blandbetsyra är en förenkling av Outokumpu-processen, där blandsyran förträngs med svavelsyra under indunstningen. De vid efterföljande kristallisation erhållna metallsulfaterna kan spräckas termiskt varvid metalloxider, svaveldioxid (g) och syrgas erhålls. Svavelsyra kan återvinnas ur svaveldioxiden genom en katalytisk process, Topsöe (3). Bland de frågetecken som måste besvaras är vilken restkoncentration fluorid som kan förväntas i kristallerna. Denna koncentration är kritisk för Topsöe processen eftersom kondensorn i denna består av glas som inte är beständig för fluorid. Troligen kan dock låga fluorid i låga koncentrationer skrubbas av före kondensationen av svavelsyra. Ett annat frågetecken är

koncentrationen svavelsyra i indunstningskondensatet som främst består av återvunnen fluor- och salpetersyra och huruvida en viss svavelsyrakoncentration påverkar betprocessen.

Denna alternativa process kan förhoppningsvis också studeras med den ovan beskrivna experimentanläggningen. Ett frågetecken är bland annat hur indunstningsreaktorn ska konstrueras för att klara den höga temperaturen, 150° C.

Referenser

1. Kretsloppsanpassad metallåtervinning. S. Filipsson, Ö. Ekengren. IVL B-rapport 1311, 1998
2. Albert Krepler, Ruthner. Patent US 4252602.
3. Albert Krepler, Ruthner. Patent AT 376 632.

Tabell 1.1 Erforderlig behandlingskapacitet vid olika steady-state koncentrationer av Ni i betbadet enligt Kreplers angivna värden och IVLs beräkningar. Utdraget av Ni från betbadet till efterföljande skölj motsvarar hälften av den betade mängden Ni, vilken därför inte tillförs indunstaren.

Steady state (g/l)	In (g/h)	Utdrag (g/h)	Avskiljnings- grad	Kapacitet (l/h)
20	1000	500	0,067	373
24	1000	500	0,067	311
40	1000	500	0,067	187
60	1000	500	0,067	124
80	1000	500	0,067	93
100	1000	500	0,067	75

Tabell 1.2 Motsvarande tabell 1 men med skillnaden att utdraget av Ni ansatts till 0 g/h (hela mängden Ni tillförs indunstaren).

Steady state (g/l)	In (g/h)	Utdrag (g/h)	Avskiljnings- grad	Kapacitet (l/h)
20	1000	0	0,067	746
24	1000	0	0,067	622
40	1000	0	0,067	373
60	1000	0	0,067	249
80	1000	0	0,067	187
100	1000	0	0,067	149

Tabell 1.3. Steady-state koncentrationen Fe i betbadet vid olika behandlingskapaciteter, enligt Kreplers angivna värden och IVLs beräkningar.

In (g/h)	Utdrag (g/h)	Kapacitet (l/h)	Avskiljnings- grad	Steady state (g/l)
10000	900	250	0,68	36
10000	900	300	0,68	30
10000	900	500	0,68	18
10000	900	1000	0,68	9

Tabell 2.1 Sammansättning av de bägge syror som användes till försöken. – = ej analyserat. Observera att NO₃ anges som N.

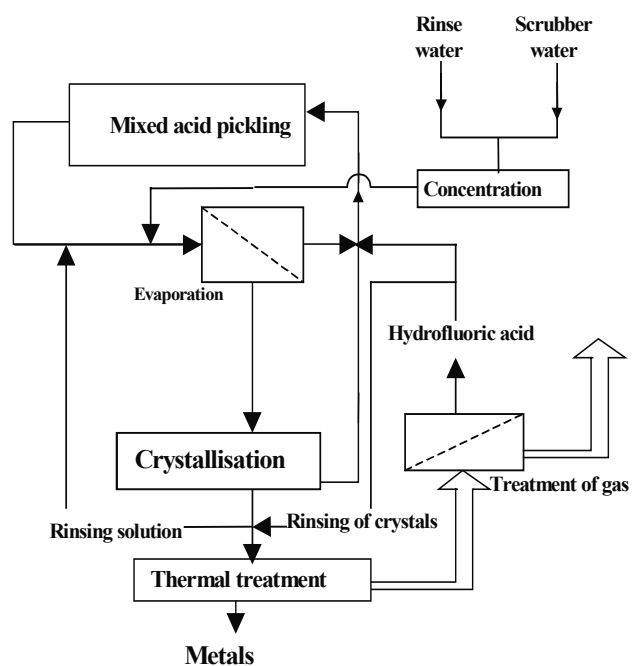
Analys	26 g/l Fe vid provuttag i Avesta	38 g/l Fe vid provuttag i Avesta
	Konc. IVL (g/l)	Konc. IVL (g/l)
F	-	34,4
(N) NO ₃	48,0	47,0
Fe	14,0	14,7
Cr	-	7,6
Ni	6,0	6,0
Mo	1,1	0,8

Tabell 3.1 Erforderlig behandlingskapacitet vid olika steady-state koncentrationer Ni. I exemplet betas 2000 g/h Ni och inget överdrag sker till efterföljande skölj (hela mängden Ni tillförs indunstaren).

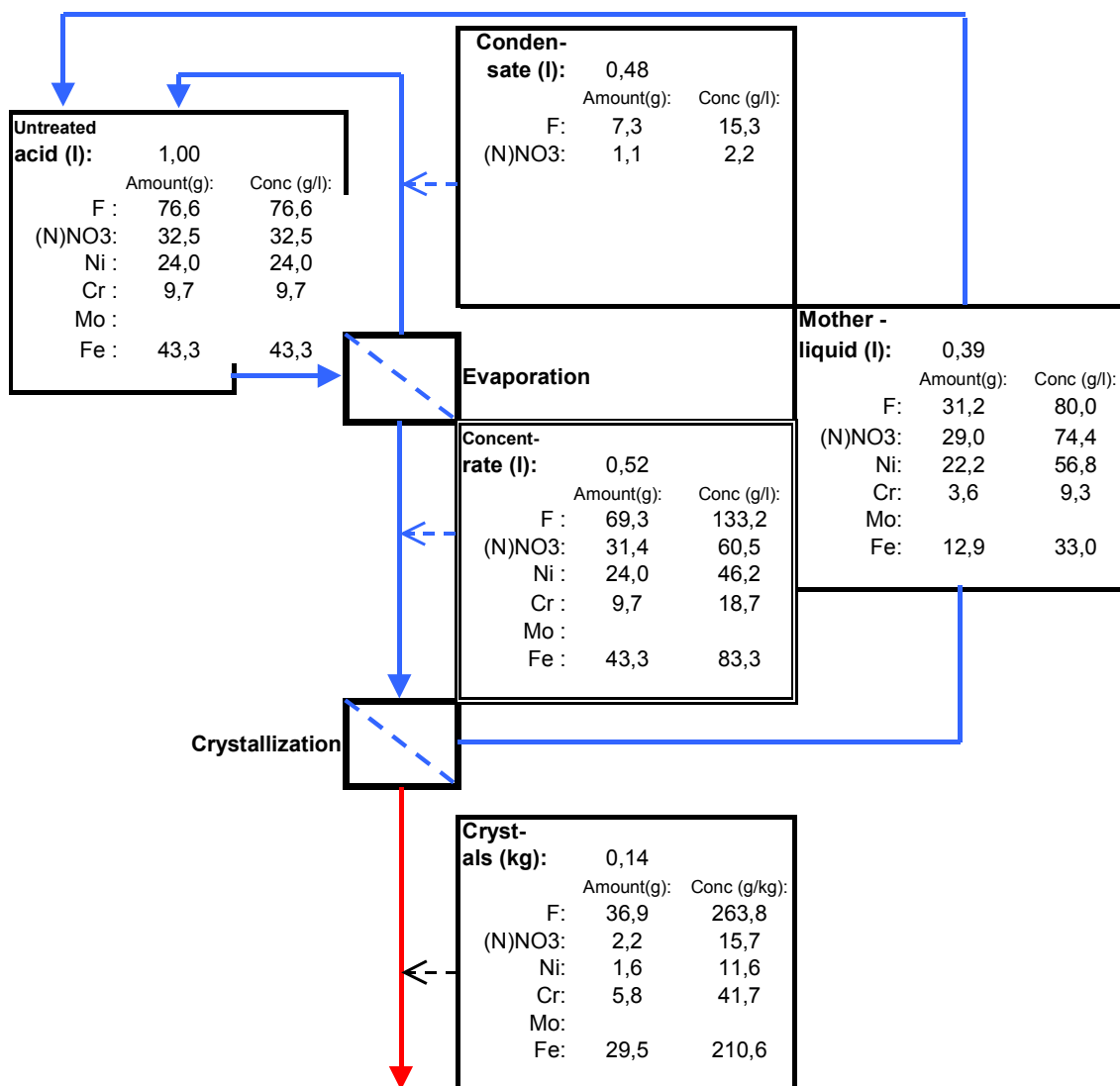
Steady state (g/l)	In (g/h)	Utdrag (g/h)	Avskiljningsgrad	Kapacitet (l/h)
20	2000	0	0,067	1493
24	2000	0	0,067	1244
30	2000	0	0,067	995
40	2000	0	0,067	746
60	2000	0	0,067	498
80	2000	0	0,067	373

Tabell 3.2 Steady-state koncentrationen Fe i betbadet vid olika behandlingskapaciteter. I exemplet betas 4 kg/h Fe och inget överdrag sker till efterföljande skölj (hela mängden Fe tillförs indunstaren).

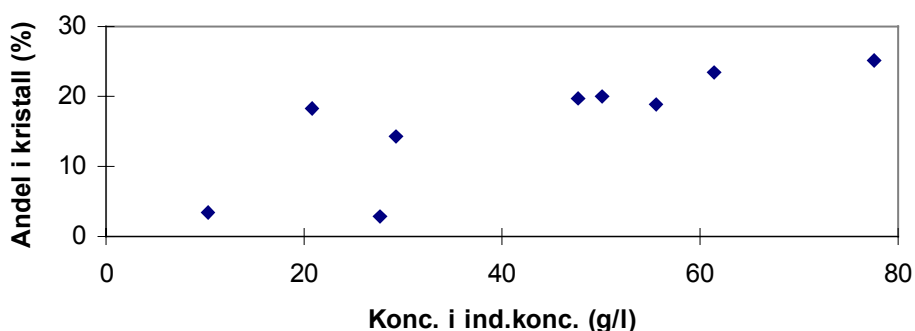
In (g/h)	Utdrag (g/h)	Kapacitet (l/h)	Avskiljningsgrad	Steady state (g/l)
40000	0	500	0,68	80
40000	0	750	0,68	53
40000	0	1000	0,68	40
40000	0	1250	0,68	32
40000	0	1500	0,68	27



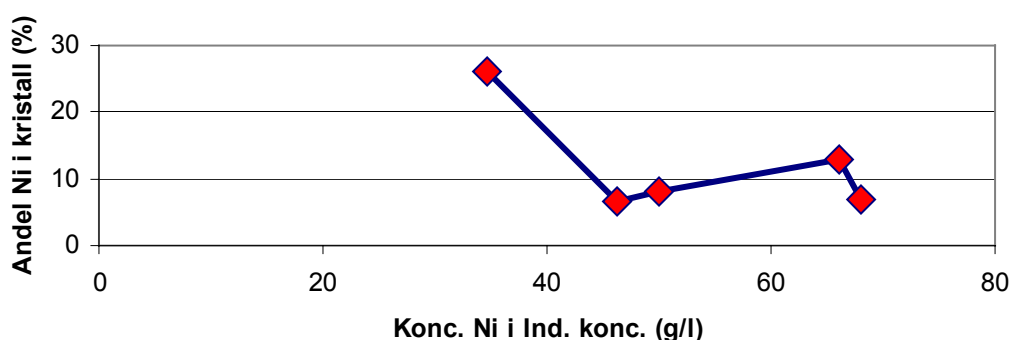
Figur 1.1 Exempel på en helt sluten betbadshantering, som detta delprojekt eftersträvar.



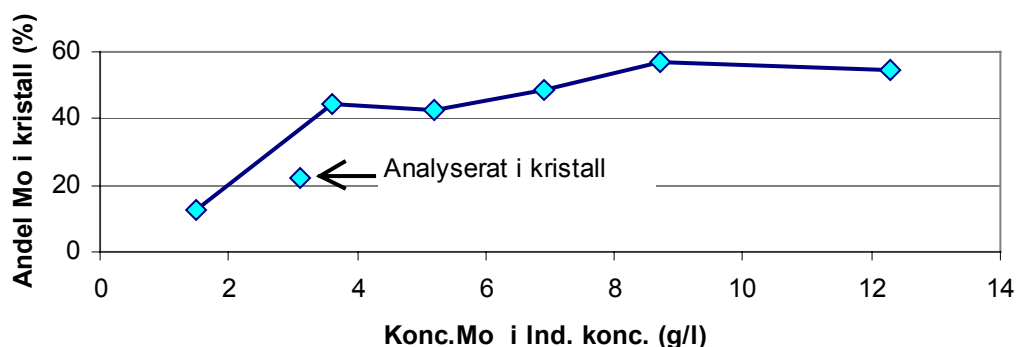
Figur 1.2 Balans upprättad med hjälp av de värden som anges i Kreplers patent, exempel 1. Värdena i rutan "concentrate" (industrikoncentrat) representerar värden beräknade av IVL.



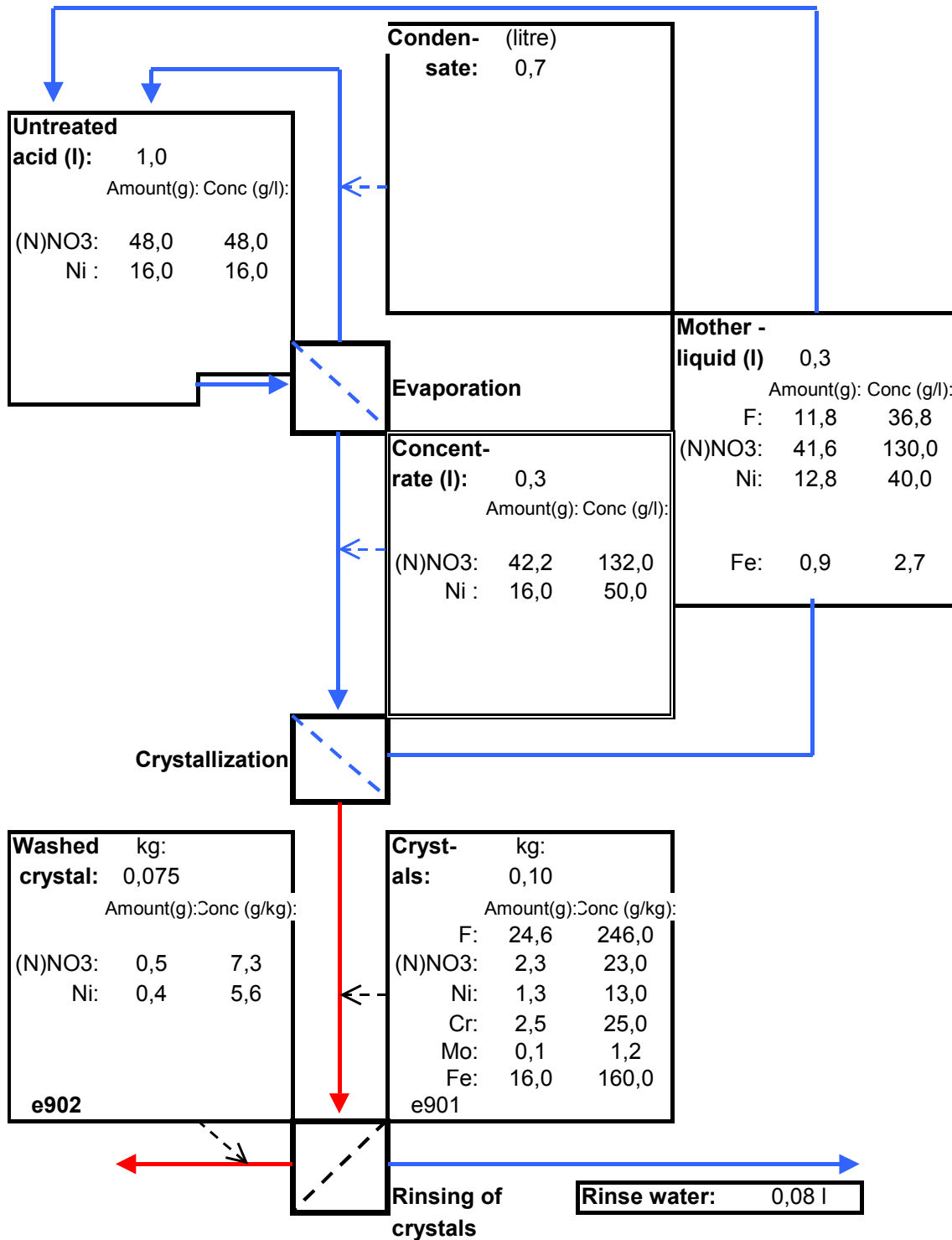
Figur 2.1 Kristallisationsgraden för Ni avsatt mot koncentrationen Ni i industningskoncentratet. Kristallisationsgraden för Ni är beräknad genom differensen mellan mängden Ni i ursprunglig syra före industning/kristallisation och mängden Ni i moderluten (filtratet) som erhålls efter kristallisation.



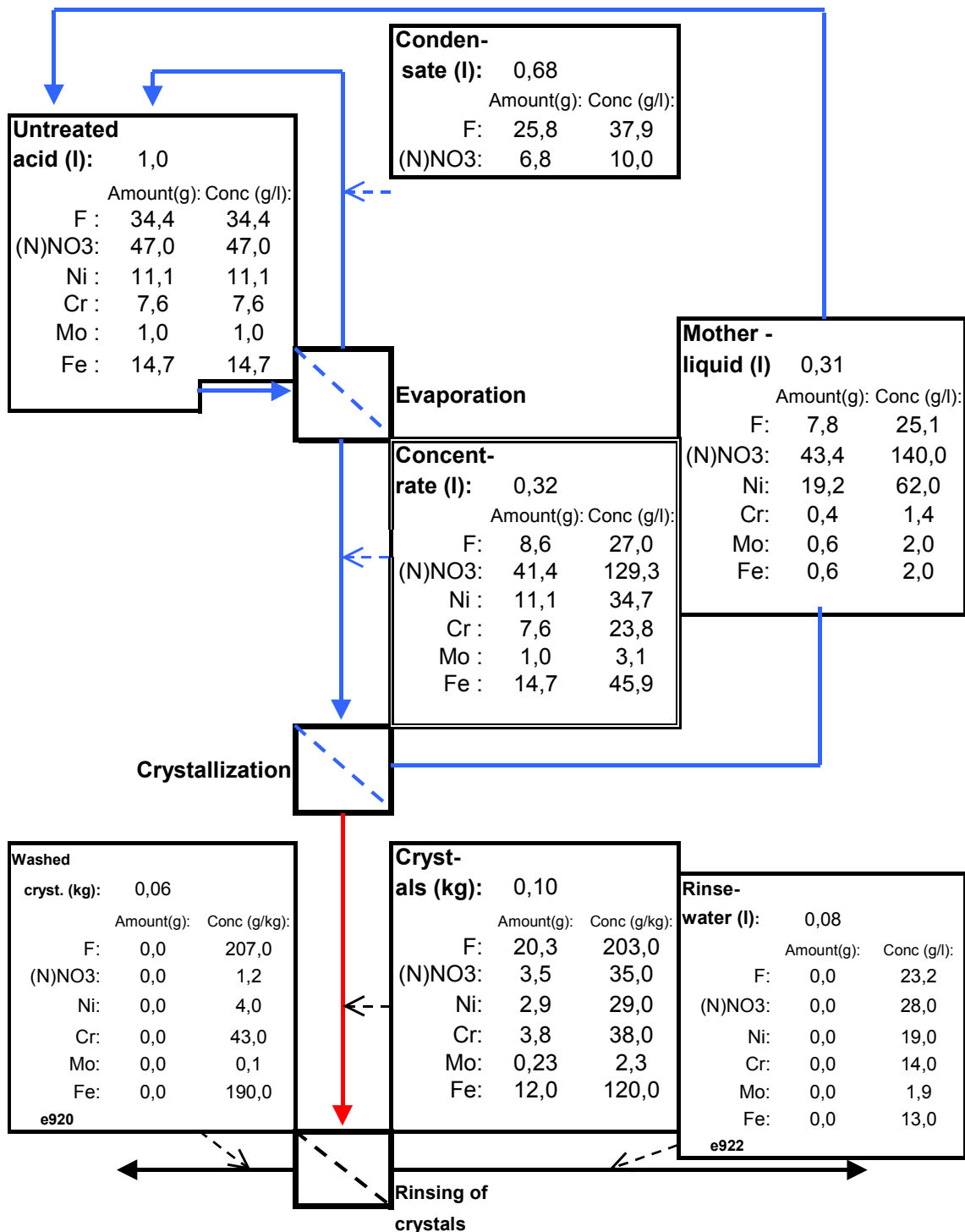
Figur 2.2 Kristallisationsgraden för Ni avsatt mot koncentrationen Ni i industningskoncentratet. Kristallisationsgraden för Ni är beräknad genom analys av kristallerna (jämför figur 3.1).



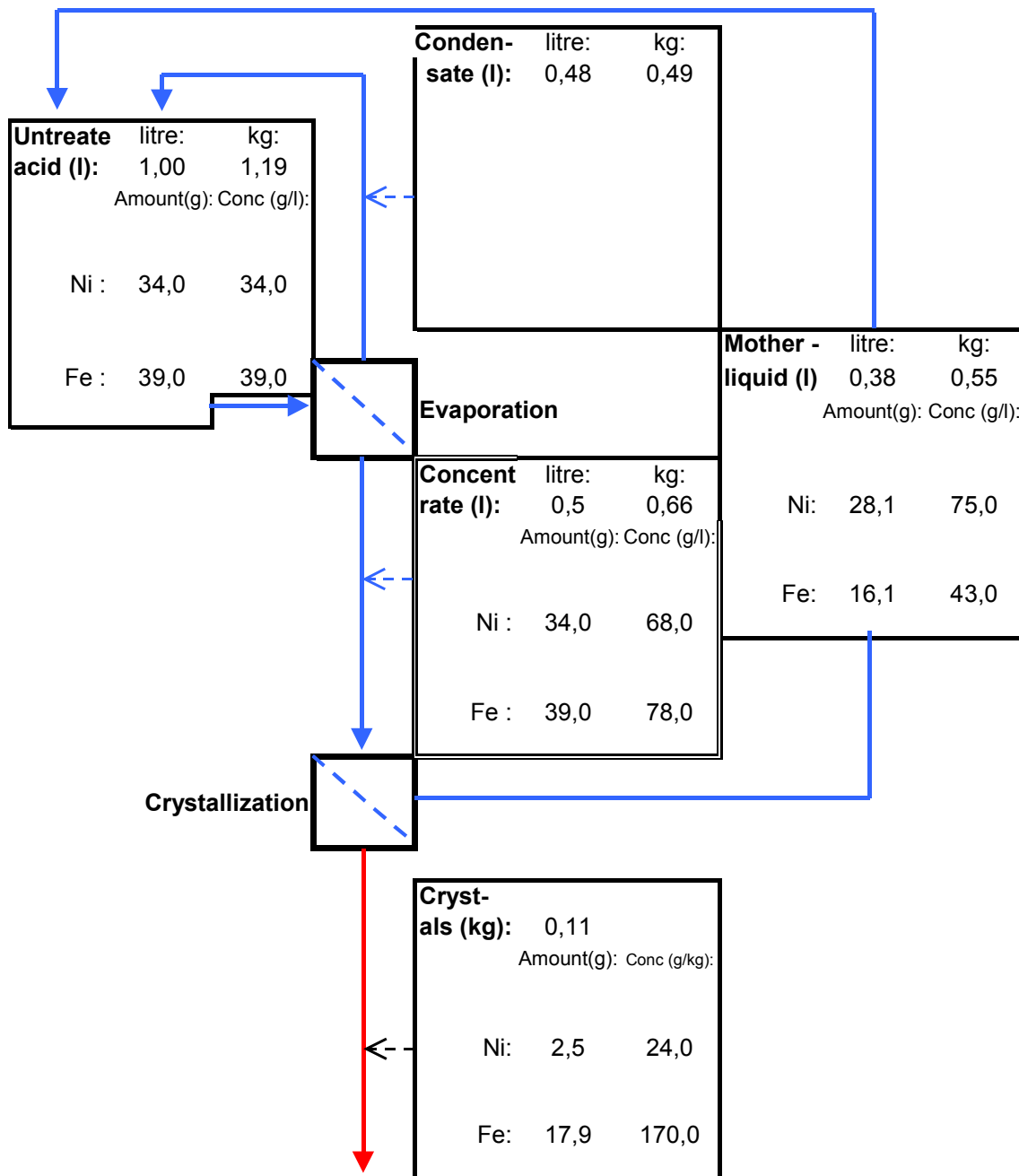
Figur 2.3 Kristallisationsgraden för Mo avsatt mot koncentrationen Mo i industningskoncentratet. Kristallisationsgraden för Mo är beräknad genom differensen mellan mängden Mo i ursprunglig syra före industning/kristallisation och mängden Mo i moderluten (filtratet) som erhålls efter kristallisation. Gäller ej för punkten ”Analyserat i kristall”.



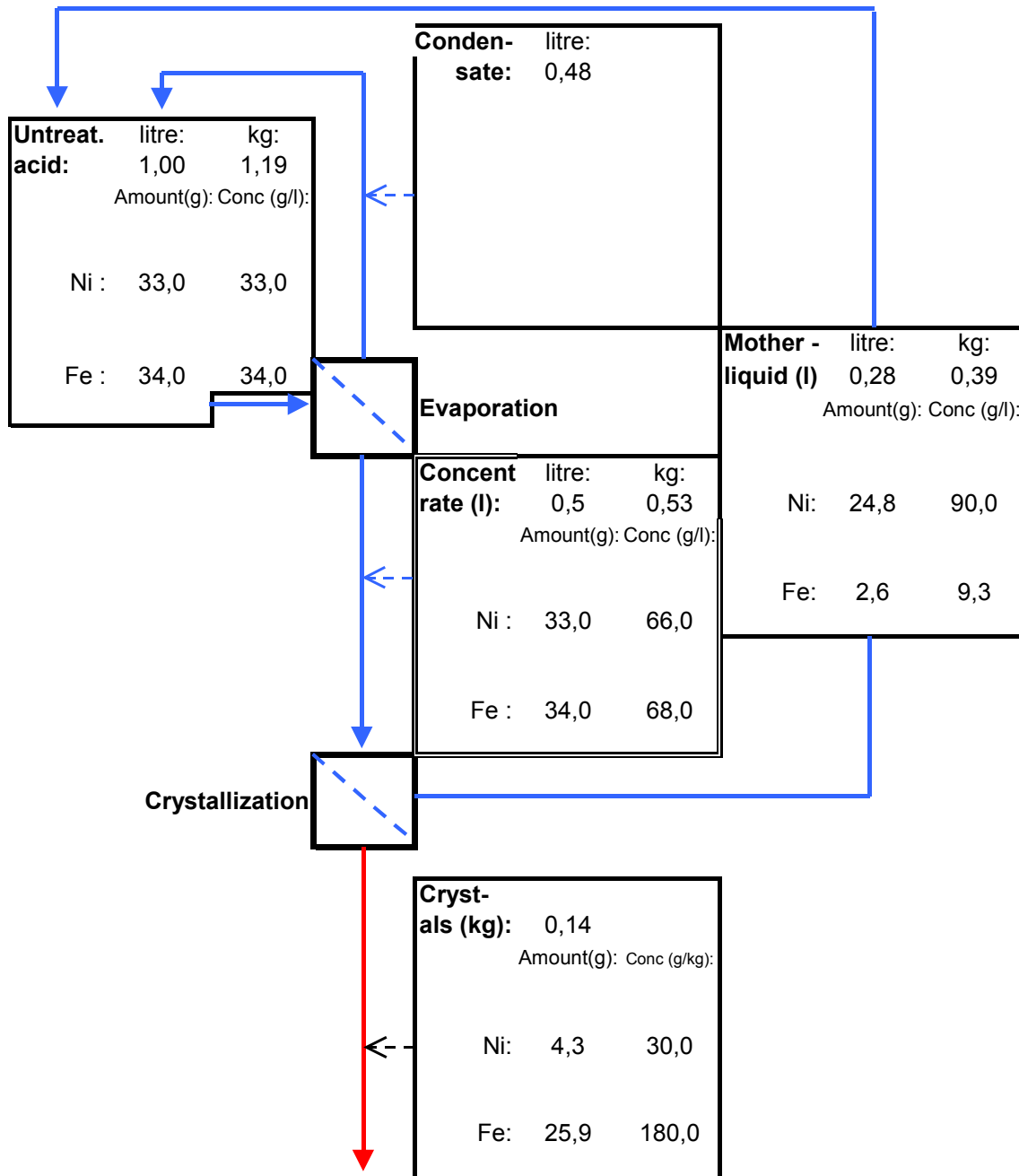
Figur 2.4 Materialbalans över systemet indunstning – kristallisation- tvätt av kristaller avseende den först levererade syran vilken innehöll 26 g/l Fe vid provuttag. Värdena i rutan ”concentrate” (indunstningskoncentrat) representerar endast beräknade värden.



Figur 2.5 Materialbalans över systemet indunstning – kristallisation- tvätt av kristaller avseende den först levererade syran vilken innehöll 38 g/l Fe vid provuttag. Värdena i rutan ”concentrate” (indunstningskoncentrat) representerar endast beräknande värden.



Figur 2.6 Kristallisation av Fe och Ni ur syntetiskt framställd betsyra genom tillsatts av FeNO_3 och $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Värdena i rutan ”concentrate” (indunstningskoncentrat) representerar endast beräknande värden.



Figur 2.7 Kristallisation av Fe och Ni ur syntetiskt framställd betsyra genom tillsatts av järnflisspån och $\text{NiNO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Värdena i rutan ”concentrate” (indunstningskoncentrat) representerar endast beräknande värden.

Turbo 1	HNO3 [M]	HF [M]	Fe [g/l]	std. 2,00 /0,50	Betad yta [m2]	Betad yta [m2]	Rumstemp	Fällning efter 2 timmar:		Fällning efter 24 timmar:		Kommentar (tillsatser, dumpningar mm)
								Rumstemp [mm]	Vattenbad (60 C) [mm]	Rumstemp [mm]	Vattenbad (60 C) [mm]	
02 feb 2001 09:00	1,56	1,60	16,9	1,94-0,52	7506702	0						
02 feb 2001 10:00	1,53	1,55	18,4	2,00-0,54	7507667	965		< 1 mm (se kommentar)	< 1 mm (se kommentar)	Svart sörlja <1 mm	Svart sörlja <1 mm	Spår av finkorniga svarta partiklar efter 2 h.
02 feb 2001 11:00	1,50	1,52	20,6	1,96-0,52	7508571	1869				Svart sörlja <1 mm	Svart sörlja <1 mm	
02 feb 2001 12:00	1,46	1,48	22,8	1,98-0,53	7509695	2993				Svart sörlja <1 mm	Svart sörlja <1 mm	
02 feb 2001 13:00	1,50	1,42	25,4	1,96-0,51	7510812	4110				Svart sörlja <1 mm	Svart sörlja <1 mm	
02 feb 2001 14:00	1,51	1,34	24,2	1,96-0,52	7511844	5142		Slam < 1 mm	Slam < 1 mm	Svart sörlja <1 mm	Svart sörlja <1 mm	Spädkonstant 1 vid analys.
02 feb 2001 15:00	1,55	1,61	24,6	1,96-0,56	7513221	6519				Svart sörlja <1 mm	Svart sörlja <1 mm	
02 feb 2001 16:00	1,67	1,51	24,9	2,01-0,50	7514862	8160		Finkornigt slam ~1 mm?	Slam < 1 mm	Svart sörlja <1 mm	Svart sörlja <1 mm	Kalibrering av SA30
02 feb 2001 17:00	1,48	1,45	25,6	2,01-0,49	7516085	9383		Finkornigt slam ~1 mm	Finkornigt slam ~1 mm	Svart sörlja <1 mm	Svart sörlja <1 mm	
02 feb 2001 18:00	1,49	1,48	26,6	2,01-0,50	7517399	10697		Finkornigt slam ~1 mm	Finkornigt slam ~1 mm	Svart sörlja <1 mm	Svart sörlja <1 mm	
02 feb 2001 19:00	1,58	1,46	26,2	1,96-0,48	7518850	12148						HNO3: 200 l, HF: 50 l tillsatt 19:15
02 feb 2001 20:00	1,68	1,55	26,7	2,04-0,49	7520037	13335		< 1 mm (se kommentar)	< 1 mm (se kommentar)	Svart sörlja ca 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	Spår av finkorniga svarta partiklar efter 2 h.
02 feb 2001 21:00	1,73	1,52	27,4	2,01-0,47	7521633	14931				Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	
02 feb 2001 22:00	1,64	1,51	30,4	2,04-0,49	7523294	16592		< 1 mm (se kommentar)	< 1 mm (se kommentar)	Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	Spår av finkorniga svarta partiklar efter 2 h.
02 feb 2001 23:00	1,70	1,50	29,5	2,01-0,51	7524905	18203		Svart sörlja <1 mm	Svart sörlja ~2 mm	Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	Kalibrering av SA30
03 feb 2001 00:00	1,62	1,48	32,3	2,01-0,51						Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	Datorproblem
03 feb 2001 01:00	1,65	1,37	34,7	2,00-0,49	7529226	22524						HF-dosering ur funktion ca 1:00-2:30
03 feb 2001 02:00	1,60	1,31	35,6	2,03-0,51	7533548	26846		Svart sörlja ~1 mm	Svart sörlja ~1 mm	Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	150 l HF doserat kl 2:55
03 feb 2001 03:00	1,54	1,42	38,6	2,02-0,51	7537953	31251				Svart sörlja ca 1 mm	Svart sörlja ca 1 mm	
03 feb 2001 04:00	1,57	1,40	39,9	2,03-0,50	7541590	34888		Svart sörlja <1 mm	Svart sörlja <1 mm	Svart sörlja ca 1 mm	Svart sörlja ca 1 mm	Dumpar 700 l kl 4:50
03 feb 2001 05:00	1,62	1,33	43,2	1,99-0,48	7545408	38706		Svart sörlja <1 mm	Svart sörlja <1 mm	Svart sörlja ca 1 mm	Svart sörlja ca 1 mm	100 l HF doserat kl 5:00
03 feb 2001 06:00	1,65	1,47	44,9	1,99-0,47	7549145	42443				Svart sörlja ca 1 mm	Svart sörlja ca 1 mm	
03 feb 2001 07:00	1,64	1,47	48,3	2,02-0,49	7553037	46335		Svart sörlja <1 mm	Svart sörlja <1 mm	Svart sörlja ca 1 mm	Svart sörlja ca 1 mm	Start SAR 07:35 41713 slag
03 feb 2001 08:00	1,70	1,47	47,9	2,05-0,50	7557058	50356		Svart sörlja <1 mm	Svart sörlja <1 mm	Svart sörlja ca 1 mm	Svart sörlja ca 1 mm	50 l HF doserat 08:35
03 feb 2001 09:00	1,71	1,47	44,5	2,07-0,51	7560452	53750				Svart sörlja ca 1 mm	Svart sörlja ca 1 mm	
03 feb 2001 10:00	1,65	1,43	44,5	2,09-0,50	7563764	57062		Svart sörlja <1 mm	Svart sörlja <1 mm	Svart sörlja ca 1 mm	Svart sörlja ca 1 mm	Bytt H+-elektrod, kalibrerat (2,10-0,52)
03 feb 2001 11:00	1,57	1,40	44,1	2,00-0,52	7567343	60641				Svart sörlja ca 1 mm	Svart sörlja ca 1 mm	Bytt H+-elektrod, kalibrerat om

Turbo 1	HNO3 [M]	HF [M]	Fe [g/l]	std, 2,00 /0,50	Betad yta [m2]	Betad yta [m2]	TVID	Fällning efter 2 timmar:		Fällning efter 24 timmar:		Kommentar (tillsatser, dumpringar mm)
								Rumstemp [mm]	Vattenbad (60 C) [mm]	Rumstemp [mm]	Vattenbad (60 C) [mm]	
03 feb 2001 12:00	1,65	1,52	42,6	2,02-0,50	7570025	63323	3340635	Svart sörja <1mm	Svart sörja <1 mm	Svart sörja ca 1 mm	Svart sörja ca 1 mm	Dumpat 1500 l doserat 50 l HF
03 feb 2001 14:00	1,54	1,38	42,4	2,06-0,49	7575576	68874	3344926	Små partiklar, < 1 mm i slam	Svart sörja <1 mm	Svart sörja ca 1 mm	Svart sörja ca 1 mm	
03 feb 2001 16:00	1,44	1,38	40,5	2,02-0,51				Svart sörja < 1 mm	Svart sörja <1 mm	Svart sörja ca 1 mm	Svart sörja ca 1 mm	16:30 Tillsats 200 l HNO3, 150 l HF
03 feb 2001 18:00	1,58	1,58	38,8	2,05-0,51	7581266	74564	3344777	Svart sörja < 1 mm	Svart sörja <1 mm	Fast mörk beläggning på botten 1mm	Svart sörja ca 1 mm	
03 feb 2001 20:00	1,52	1,50	37,0	1,96-0,51	7583440	76738	3345162	Svart sörja < 1 mm	Svart sörja <1 mm	Fast mörk beläggning på botten 1mm	Svart sörja ca 1 mm	20:05 3345162 l Turbo 2, 3346897 l Syning
03 feb 2001 22:00	1,53	1,50	35,6	2,01-0,53	7585210	78508	3345683	Svart sörja < 1 mm	Svart sörja <1 mm	Svart sörja ca 1 mm	Svart sörja ca 1 mm	Ny std-lösning, ny kalibrering SA30
04 feb 2001 00:00	1,56	1,57	29,5	2,04-0,52	7587609	80907	3343332	Svart sörja < 1 mm	Svart sörja <1 mm	Svart sörja ca 1 mm	Svart sörja ca 1 mm	Paus tiden för SAR ökas till 5 minuter kl 00:30
04 feb 2001 02:00	1,53	1,48	29,4	2,03-0,52	7589864	83162	3345691	Svart sörja << 1 mm	Svart sörja << 1 mm	Svart sörja ca 1 mm	Svart sörja ca 1 mm	Kalibrering av SA30, 200 l HNO3 och 50 l HF doserat kl 2:55
04 feb 2001 04:00	1,57	1,55	27,0	2,03-0,53	7592113	85411	3345592	Svart sörja << 1 mm	Svart sörja << 1 mm	Svart sörja ca 1 mm	Svart sörja ca 1 mm	Paus tiden för SAR ökas till 15 minuter kl 04:45 (41940 slag)
04 feb 2001 06:00	1,57	1,45	28,9	2,03-0,52	7595552	88850	3346715	Svart sörja << 1 mm	Svart sörja << 1 mm	Svart sörja ca 1 mm	Svart sörja ca 1 mm	
04 feb 2001 08:00	1,60	1,47	32,6	2,07-0,52	7600899	94197	3346806	Svart sörja << 1 mm	Svart sörja << 1 mm	Svart sörja ca 1 mm	Svart sörja ca 1 mm	
04 feb 2001 10:00	1,59	1,40	34,6	2,02-0,50	7607330	100628	3346798	Svart sörja << 1 mm	Svart sörja << 1 mm	Svart sörja > 1 mm	Svart sörja ca 1 mm	
04 feb 2001 12:00	1,64	1,48	35,0	2,04-0,51	7613253	106551	3333903	Svart sörja << 1 mm	Svart sörja << 1 mm	Svart sörja > 1 mm	Svart sörja ca 1 mm	Dumpat 500, doserat 100 l HF
04 feb 2001 14:00	1,45	1,52	34,2	1,98-0,52	7615428	108726	3333903	Svart sörja << 1 mm	Svart sörja << 1 mm	Svart sörja < 1 mm	Svart sörja ca 1 mm	Kalibrerat
04 feb 2001 16:00	1,62	1,72	33,3	2,01-0,53	7620083	113381	3337722	Svart sörja < 1 mm	Svart sörja < 1mm	Svart sörja > 1 mm	Svart sörja ca 1 mm	
04 feb 2001 18:00	1,87	1,73	33,2	2,07-0,52	7626754	120052	3337474	Svart sörja < 1 mm	Svart sörja < 1mm	Svart sörja ca 1 mm	Svart sörja ca 1 mm	
04 feb 2001 20:00	1,75	1,73	34,4	2,06-0,53	7633628	126926	3344918	Svart sörja < 1 mm	Svart sörja < 1 mm	Svart sörja < 1 mm	Svart sörja ca 1 mm	

Turbo 1		1,83	1,67	33,9	1,99-0,52	7640935	134233	3327749	Fällning efter 2 timmar:		Fällning efter 24 timmar:	
									Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm
04 feb 2001 22:00		1,83	1,67	33,9	1,99-0,52	7640935	134233	3327749	Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm		2400 l dumpat kl 22:05
05 feb 2001 00:00		1,75	1,74	32,7	1,95-1,52	7646785	140083	3333887	Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm		
05 feb 2001 02:00		1,79	1,63	34,5	2,00-0,50	7649586	142884	3340684	Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm		
05 feb 2001 04:00		1,75	1,59	35,2	1,99-0,50	7652194	145492	3345485	Svart sörlja < 1 mm			SAR/CycloSAFU avstängd 04:05 till 05:05 p g a nivåivvarfel (42008 SAR-slag)
05 feb 2001 06:00		1,80	1,53	35,5	2,04-0,49	7654704	148002	3343191	Svart sörlja < 1 mm			
05 feb 2001 08:00		1,67	1,55	36,4	2,01-0,52	7657024	150322	3317336	Svart sörlja < 1 mm			
05 feb 2001 10:00		1,67	1,49	35,8	1,95-0,51	7659243	152541	3345113	Svart sörlja < 1 mm			
05 feb 2001 12:00		1,72	1,63	33,4	1,99-0,50	7661639	154937	3346632	Svart sörlja < 1 mm			
05 feb 2001 14:00		1,85	1,65	32,8	2,05-0,50	7664939	158237	3345071	Svart sörlja < 1 mm			TVID ev. 3345048, på syning 14.03
05 feb 2001 16:00		1,93	1,79	33,1	2,01-0,52	7668164	161462	3346616	Svart sörlja < 1 mm			
05 feb 2001 17:00		1,90	1,78	33,6	2,00-0,52	7669294	162592	3346624				17:02 3346756 på syning, 3346624 i Turbo 1 och Turbo 2

Turbo 2	Scanacon SA 30		Vätkem (ICP)			Fe-uppbyggn			Betad yta [m2]	Fällning efter 2 timmar:		Fällning efter 24 timmar:		Kommentar (tillsatser, dumpningar mm)
	HNO3 [M]	HF [M]	Fe [g/l]	Fe [g/l]	Cr [g/l]	Ni [g/l]	[kg/h]	[g/m2]		Volym (tank) [m3]	Rumstemp [mm]	Vattenbad (60 C) [mm]	Rumstemp [mm]	
Datum/Tid														
02 feb 2001 09:00	3,04	2,73	14,4	15,4	3,0	2,9			19,4					
02 feb 2001 10:00	2,95	2,76	15,5	16,0	3,1	2,9	12,4	12,9	19,5	< 1 mm (se kommentar)	Inget slam, mörka droppar	Inget slam, mörka droppar	Inget slam, mörka droppar	Spår av finkorniga svarta partiklar efter 2 h.
02 feb 2001 11:00	3,01	2,74	14,7	16,5	3,2	3,0	11,4	12,6	19,6					
02 feb 2001 12:00	2,95	2,81	15,4	17,1	3,4	3,1	19,2	17,0	20,0	< 1 mm	Inget slam, mörka droppar	Inget slam, mörka droppar	Inget slam, mörka droppar	
02 feb 2001 13:00	2,70	2,53	17,1	17,8	3,5	3,1	-12,0	-10,8	18,5					
02 feb 2001 14:00	2,77	2,71	16,4	17,9	3,5	3,1	9,5	9,2	19,0	< 1 mm sedimentat slam	Inget slam, mörka droppar	Sed. finkornigt slam < 1 mm	Sed. finkornigt slam < 1 mm	
02 feb 2001 15:00	2,71	2,73	14,7	17,3	3,5	3,0	-12,4	-9,0	18,9					15.30 Tillsats 600 l HNO3, 150 l HF
02 feb 2001 16:00	3,25	2,66	15,1	16,8	3,4	3,0	-0,5	-0,3	19,4		Inget slam, mörka droppar	Sed. finkornigt slam < 1 mm	Sed. finkornigt slam < 1 mm	
02 feb 2001 17:00	3,23	2,67	15,0	17,0	3,4	3,1	6,0	4,9	19,6					
02 feb 2001 18:00	3,21	2,67	14,8	17,7	3,5	3,3	15,9	12,1	19,7	< 1mm	Inget slam, mörka droppar	Partiklar? Se kommentar	Sed. finkornigt slam < 1 mm	24 h i rumstemp. Det kan vara slam som klumpar ihop sig. Flaskan sparas.
02 feb 2001 19:00	3,25	2,65	15,1	17,6	3,5	3,3	0,7	0,5	19,8					19.15 Tillsats 200 l HF; 19.40 :Dumpar ca 500 l från 7480 l till 6877 l
02 feb 2001 20:00	2,89	2,86	19,4	17,4	3,6	3,4	-9,7	-8,1	19,5	Inget slam, mörka droppar	Inget slam, mörka droppar	Sed. finkornigt slam < 1 mm	Sed. finkornigt slam < 1 mm	Sparar 24 h rumstemp. Just in case
02 feb 2001 21:00	3,00	2,84	18,8	17,9	3,7	3,4	11,6	7,2	19,6					
02 feb 2001 22:00	3,03	2,91	18,2	18,3	3,8	3,5	7,7	4,7	19,6	Inget slam, mörka droppar	Inget slam, mörka droppar	Svart sörja < 1 mm	Svart sörja < 1 mm	Slammet liknar det i tank 1, dock betydligt mindre mängd.
02 feb 2001 23:00	3,05	2,86	17,2	18,9	4,0	3,6	12,8	8,0	19,7					
03 feb 2001 00:00	3,00	2,87	17,9	19,5	4,1	3,7	14,3	-0,8	19,8	Inget slam, mörka droppar	Inget slam, mörka droppar	Svart sörja < 1 mm	Svart sörja < 1 mm	
03 feb 2001 01:00	3,20	2,76	18,8	20,0	4,3	3,8	11,9	0,5	19,9					HF-dosering ur funktion ca 1:00-2:30

Turbo 2	Scanacon SA 30		Våtkem (ICP)		Fe-uppbyggn			Fällning efter 2 timmar:	Fällning efter 24 timmar:		Betydligt mindre svart sörlja än i tank 1				
03 feb 2001 02:00	3,02	2,86	19,3	20,6	4,4	3,9	10,9	2,5	19,8	26846	Inget slam, mörka droppar	Inget slam, mörka droppar	Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	Betydligt mindre svart sörlja än i tank 1
03 feb 2001 03:00	2,89	2,68	21,6	21,9	4,8	4,1	20,8	4,7	19,6	31251	Inget slam, mörka droppar	Inget slam, mörka droppar	Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	Betydligt mindre svart sörlja än i tank 1
03 feb 2001 04:00	2,79	2,59	23,2	23,8	5,3	4,3	36,1	9,9	19,6	34888	Inget slam, mörka droppar	Inget slam, mörka droppar	Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	Betydligt mindre svart sörlja än i tank 1
03 feb 2001 05:00	2,90	2,56	26,0	25,6	5,8	4,6	36,5	9,6	19,6	38706	Inget slam, mörka droppar	Inget slam, mörka droppar	Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	100 l HF doserat kl 5:00
03 feb 2001 06:00	3,01	2,64	26,8	26,2	6,0	4,6	10,5	2,8	19,6	42443	Inget slam, mörka droppar	Inget slam, mörka droppar	Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	
03 feb 2001 07:00	2,89	2,67	28,3	27,5	6,4	4,9	26,1	6,7	19,6	46335	Inget slam, mörka droppar	Inget slam, mörka droppar	Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	
03 feb 2001 08:00	2,87	2,67	29,4	28,2	6,7	5,1	15,1	3,8	19,6	50356	Inget slam, mörka droppar	Inget slam, mörka droppar	Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	
03 feb 2001 09:00	2,90	2,65	30,3	28,8	7,1	5,3	12,5	3,7	19,7	53750	Inget slam, mörka droppar	Inget slam, mörka droppar	Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	
03 feb 2001 10:00	2,97	2,60	31,5	29,1	7,2	5,3	5,9	1,8	19,7	57062	Inget slam, mörka droppar	Inget slam, mörka droppar	Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	
03 feb 2001 11:00	2,87	2,61	33,3	27,8	7,6	5,5	-26,3	-7,3	19,6	60641	Inget slam, mörka droppar	Inget slam, mörka droppar	Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	Bytt H+-elektrod, kalibrerat
03 feb 2001 12:00	2,90	2,70	33,4	27,7	7,4	5,3	2,9	1,1	19,8	63323	Svarta korn i slammet	Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	Bytt H+-elektrod, kalibrerat
03 feb 2001 13:00	2,89	2,70	34,0	25,9	7,5	5,5	-37,6	-16,4	19,7	65616					
03 feb 2001 14:00	3,00	2,69	32,5	26,3	7,7	5,6	15,8	4,9	20,0	68874	Partiklar ca 0.5 mm ²	Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	
03 feb 2001 15:00	2,91	2,59	35,8	28,0	7,8	5,6	32,6	10,8	20,0	71883					
03 feb 2001 16:00	2,75	2,49	33,2	30,2	7,4	5,1	46,8	-0,7	20,1		Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	Svart sörlja < 1 mm	15:04 Disc Linjestopp Start 16:30?
03 feb 2001 17:00	2,83	2,57	34,4							73218					ca 17:00 dumpat 2000 l; tillsats 600 l HNO ₃ , 400 l HF
03 feb 2001 18:00	3,31	3,14	30,4	25,3	7,3	5,6	14,3	14,2		74564	Kristallbildning!	Kristallbildning, se kommentar	kristaller ca 1 mm	kristaller ca 1 mm	Mindre kristallflak vid 60 C än vid rumstemp. Efter 2 h.
03 feb 2001 19:00	3,23	3,02	33,5				3,7	3,4		75797					

Turbo 2	Scanacon SA 30		Vätkem (ICP)		Fe-uppbyggn				Fällning efter 2 timmar:		Fällning efter 24 timmar:			
	3,01	3,04	34,0	27,1	7,6	5,4	15,5	3,9	76738	<1 mm kristaller (mörkgröna)	<1 mm kristaller (mörkgröna)	kristaller 2-3 mm	kristaller ca 1 mm	Ungefär lika mkt kristaller vid rumstemp o 60 C efter 2h, täcker ca halva flaskbotten. Mkt ren syra,ingen svart sölja.
03 feb 2001 20:00	3,17	3,15	32,3				8,1	1,9	77521					
03 feb 2001 22:00	2,95	2,96	34,1	26,5	7,8	5,6	21,1	5,5	78508	<1 mm kristaller	<1 mm kristaller	kristaller 2-3 mm	kristaller 2-3 mm	Ny sid-lösning, ny kalibrering SA30
03 feb 2001 23:00	3,07	3,08	32,6						79765					200 l HNO3 och 50 l HF doserat kl 23:10
Turbo 2 blad2	Scanacon SA 30	HF	Fe	Vätkem (ICP) Fe	Cr	Ni	Fe-uppbyggn							
	HNO3	[M]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[kg/h]	[g/m2]	Betad yta [m2]	Rumstemp [mm]	Vattenbad (60 C) [mm]	Rumstemp [mm]	Vattenbad (60 C) [mm]	Kommentar (tillsatser, dumpningar mm)
04 feb 2001 00:00	3,23	3,07	30,9	26,7	7,8	5,6			80907	<1 mm kristaller	<1 mm kristaller	kristaller ca 1 mm	kristaller ca 1 mm	
04 feb 2001 01:00	3,09	3,08	32,7						82100					
04 feb 2001 02:00	3,36	3,06	31,7						83162	<1 mm kristaller	<1 mm kristaller	kristaller ca 1 mm	kristaller ca 1 mm	Ungefär lika mkt kristaller vid rumstemp o 60 C efter 2h, täcker ca halva flaskbotten. Mkt ren syra,ingen svart sölja.
04 feb 2001 03:00	3,16	2,99	32,1						84302					500 l dumpat kl 3:05. 50 l HF doserat kl 03:30
04 feb 2001 04:00	3,17	3,20	31,3	27,6	7,8	5,8			85411	<1 mm kristaller	<1 mm kristaller	kristaller ca 1 mm	kristaller ca 1 mm	
04 feb 2001 05:00	3,17	3,06	32,5						86651	<1 mm kristaller	<1 mm kristaller	kristaller ca 1 mm	kristaller ca 1 mm	
04 feb 2001 06:00	3,13	2,97	32,5						88850	<1 mm kristaller	<1 mm kristaller	kristaller ca 1 mm	kristaller ca 1 mm	
04 feb 2001 07:00	3,12	2,99	33,1						91231	<1 mm kristaller	<1 mm kristaller	kristaller ca 1 mm	kristaller ca 1 mm	
04 feb 2001 08:00	3,08	2,95	34,9	27,7	8,4	6,1			94197	<1 mm kristaller	<1 mm kristaller	kristaller > 1 mm	kristaller > 1 mm	
04 feb 2001 09:00	3,19	2,99	34,9						97521					
04 feb 2001 10:00	3,17	2,94	33,8						100628	Svart sölja < 1 mm ?	Svart sölja < 1 mm ?	kristaller ca 2 mm	kristaller ca 2 mm	
04 feb 2001 11:00	3,11	2,97	34,0						103557					
04 feb 2001 12:00	3,13	2,95	34,7	28,4	8,9	6,5			106551	Svart sölja < 1 mm ?	Svart sölja < 1 mm ?	kristaller ca 2 mm	kristaller ca 2 mm	
04 feb 2001 13:00	3,38	2,99	32,0						108356					Stopp i linjen
04 feb 2001 14:00	2,81	2,87	35,4						108726	Svart sölja < 1 mm	Svart sölja < 1 mm	kristaller ca 2 mm	Kristaller, täcker flaskbotten	

Turbo 2	Scanacon SA 30		Vätkem (ICP)		Fe-uppbyggn	Fällning efter 2 timmar:	Fällning efter 24 timmar:	
04 feb 2001 15:00	2,70	2,92	37,2			109507		15:30 dumpat 2000; tillsats 600 l HNO ₃ , 100 l HF
04 feb 2001 16:00	3,12	2,99	35,1	8,3	6,1	113381	Svart sörja < 1 mm	Kristaller 2-3 mm
04 feb 2001 17:00	3,32	2,93	35,0			116879		
04 feb 2001 18:00	3,14	2,94	37,8			120052	Kristallobildning ?	Botten täckt av kristaller 2-3 mm tjockt
04 feb 2001 19:00	3,32	2,99	35,0			123256		
04 feb 2001 20:00	3,29	3,06	36,4	9,1	6,6	126926	Kristaller, täcker flaskbotten	
04 feb 2001 21:00	3,21	2,93	37,8			130554		
04 feb 2001 22:00	3,44	2,96	36,7			134233	Kristaller, täcker flaskbotten	
04 feb 2001 23:00	3,23	3,03	36,0			137143		
05 feb 2001 00:00	3,26	3,01	36,5	9,4	7,2	140083	Kristaller/mörk massa, täcker flaskbotten	
05 feb 2001 01:00	3,15	2,97	35,5			141418		
05 feb 2001 02:00	3,38	2,87	37,4			142884	Kristaller, ~1/2 flaskbotten	
05 feb 2001 03:00	3,28	2,86	35,9			144142		
05 feb 2001 04:00	3,17	2,81	37,9	10,4	7,5	145492	Kristaller, ~1/2 flaskbotten	800 l dumpat kl 03:50
05 feb 2001 05:00	3,23	2,79	36,3			146781		
05 feb 2001 06:00	3,33	2,90	35,4			148002	Kristaller, ~1/3 flaskbotten	150 l HF doserat kl 05:25
05 feb 2001 07:00	3,28	3,05	36,1			149372		
05 feb 2001 08:00	3,26	2,94	36,7	9,8	7,1	150322	Kristaller, ~1/3 flaskbotten	
05 feb 2001 09:00	3,22	3,05	36,4			151176		
05 feb 2001 10:00	3,08	3,08	37,8			152541	Kristaller, ~1/3 flaskbotten	
05 feb 2001 11:00	3,19	3,01	35,4			153635		

Turbo 2	Scanacon SA 30			Våtkem (ICP)		Fe-uppbyggn		Fällning efter 2 timmar:	Fällning efter 24 timmar:	
	3.19	2.95	35.1	28.3	9.8					
05 feb 2001 12:00	3.19	2.95	35,1	28,3	9,8	7,2		Mkt lite slam, << 1 mm		154937
05 feb 2001 13:00	3.23	2.95	35,0							156638
05 feb 2001 14:00	2,95	2,68	34,9					Ev mkt lite kristaller		158237
05 feb 2001 15:00	3,07	2,89	38,1							159914
05 feb 2001 16:00	3,10	3,02	35,7	27,1	9,5	7,1		Mkt lite småkristaller, ca 0.5 mm ²		161462
05 feb 2001 17:00	2,85	2,96	38,0							162592
05 feb 2001 18:00	2,42	2,94	42,3							163700
05 feb 2001 19:00	2,90	2,98	39,4							165161

Ca 1500 l tankas över från Turbo 2 till Turbo 1. Fyller 40 l HNO₃ och 110 l HF ca 15:40.

Start SAR 16:05 42043 slag, 15 slag tank 1 och 3 slag tank 2

Omstart SA30, kalibrering, stid:2.00-0.52

Dubbelprov: 2.53-2.96, Fe:37.3

Ca 18:50 Tillsats 1000 l HNO₃, 50 l HF

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

IVL är ett oberoende och fristående forskningsinstitut som ägs av staten och näringslivet. Vi erbjuder en helhetssyn, objektivitet och tvärvetenskap för sammansatta miljöfrågor och är en trovärdig partner i miljöarbetet.

IVLs mål är att ta fram vetenskapligt baserade beslutsunderlag åt näringsliv och myndigheter i deras arbetet för ett bärkraftigt samhälle.

IVLs affärsidé är att genom forskning och uppdrag snabbt förse samhället med ny kunskap i arbetet för en bättre miljö.

Forskning- och utvecklingsprojekt publiceras i

IVL Rapport: IVLs publikationsserie (B-serie)
IVL Nyheter: Nyheter om pågående projekt på den nationella och internationella marknaden
IVL Fakta: Referat av forskningsrapporter och projekt
IVLs hemsida: www.ivl.se

Forskning och utveckling som publiceras utanför IVLs publikationsservice registreras i IVLs A-serie. Resultat redovisas även vid seminarier, föreläsningar och konferenser.



IVL Svenska Miljöinstitutet AB

IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd

P.O.Box 210 60, SE-100 31 Stockholm
Hälsingegatan 43, Stockholm
Tel: +46 8 598 563 00
Fax: +46 8 598 563 90

P.O.Box 470 86, SE-402 58 Göteborg
Dagjämningsgatan 1, Göteborg
Tel: +46 31 725 62 00
Fax: +46 31 725 62 90

Aneboda, SE-360 30 Lammhult
Aneboda, Lammhult
Tel: +46 472 26 77 80
Fax: +46 472 26 77 90

www.ivl.se