



rapport

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Blandsyraåtervinning med elektrodialysteknik -Pilotförsök

Jonas Tolf, Uwe Fortkamp och Östen Ekengren
B 1333
Stockholm, maj 1999

IVL

Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning
Swedish Environmental Research Institute

Organisation/Organization Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning Adress/Address Box 21060 100 31 STOCKHOLM Telefonnr/Telephone 08-729 15 00	RAPPORTSAMMANFATTNING Report Summary Projektitel/Project title Blandsyraåtervinning med elektrodialysteknik – Pilotförsök Anslagsgivare för projektet/Project sponsor Delkollektivt
Rapportförfattare, author Jonas Tolf, Uwe Fortkamp, Östen Ekengren	
Rapportens titel och undertitel/Title and subtitle of the report Blandsyraåtervinning med elektrodialysteknik – Pilotförsök	
Sammanfattning/Summary <p>Vid betning av rostfritt stål med blandsyra (HNO₃ och HF) uppstår ett förbrukat betbad. För att öka livslängden av badet används syreretardation. Det leder till en biprodukt som innehåller fri syra. Laboratorieförsök i ett tidigare projekt visade möjligheten att återvinna syran med hjälp av elektrodialystekniken. I det här projektet genomfördes pilotförsök för att bekräfta resultaten och för att få data på återvinningsgrader i större skala. Försöken genomfördes vid KBR, Avesta Sheffield, Avesta med en elektrodialysanläggning hyrd från Osmota Membranteknik GmbH.</p> <p>Under försöken uppstod problem pga läckage i elektrodsköljen och kort livslängd av anoderna. Flera olika anodmaterial testades, men ingen anod höll tillräckligt länge. Möjligtvis kan en elektrod med påvalsad platina fungera.</p> <p>Pga svårigheterna med anoderna kunde inte några längre försök genomföras, vilket försvårar utvärderingen. Membranen verkar dock klara miljön. Enligt försöken gav satsvisa försök en bättre återvinningsgrad (ca. 80% HNO₃) än de kontinuerliga försöken (ca. 60% HNO₃).</p> <p>Vid satsvis behandling av 1,5m³/h biprodukt krävs förmodligen en membranyta på 40m² anjonselektivt membran och 40m² katjonselektivt membran. Kostnaden för en sådan anläggning är mellan 1,3 och 2 MSEK. Driften kräver förmodligen cirka 2-2,5 kWh per återvunnen kg HNO₃. För en säkrare bedömning av processen och bättre uppskattning av kostnaderna är försök med anoder som har tillräckligt livslängd nödvändiga.</p>	
Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område, näringsgren eller vattendrag/Keywords Betsyra, elektrodialys, återvinning, blandsyra, HF, HNO ₃ , salpetersyra Pickling acid, recovery, electro-dialysis, nitric acid, hydrofluoric acid	
Bibliografiska uppgifter/Bibliographic data IVL Rapport B 1333	
Beställningsadress för rapporten/Ordering address IVL, Publikationsservice, Box 21060, S-100 31 Stockholm, Sweden	

Innehållsförteckning

Summary	2
1. Bakgrund.....	3
2. Målsättning	3
3. Försöksutrustning.....	4
3.1 Val av leverantör.....	4
3.2 Försöksanläggning och försöksupbyggnad.....	4
4.Försöksplanering	6
5.Analyser.....	6
6.Försöksutförande	6
6.1 Kontinuerlig drift	6
6.2 Satsvis drift	7
7.Resultat.....	7
7.1 Försök 1 - Perioden 970324-970421	7
7.2 Försök 2 - Perioden 970603-970618	8
7.3 Försök 3 - Satsvis behandling	10
7.4 Försök 4 - Perioden 970804-970816	11
7.5 Försök 5 - Perioden 971027-971111	11
8.Elektrodmaterial	13
9.Kostnader.....	14
10.Diskussion	15
Bilaga 1. Driftsdata – Kontinuerlig drift	
Bilaga 2. Driftsdata – Satsvis drift	
Bilaga 3. Elektrodsköljvätska	
Bilaga 4. Förfrågningsunderlag	

A98081

Summary

Pickling of stainless steel with mixed acid (HNO_3 and HF) causes a contaminated pickling bath. To prolong the lifetime of the pickling bath acid retardation is used. The acid retardation causes a by-product that still contains free acid. Laboratory experiments were performed within an earlier project. They showed the possibility to recover the acid by means of Electro-dialysis. Within this project experiments in a pilot-scale were performed at KBR, Avesta-Sheffield, Avesta with Electro-dialysis equipment from Osmota Membrantechnik GmbH.

During the experiments problems occurred because of a leakage from the electrode-rinse and because of the short lifetime of the anodes. Several anode materials were tested, but none of them did work for a sufficient time. An electrode with a rolled-on platinum layer may work well.

Because of the problems with the anodes it was not possible to perform experiments for a longer time. This makes an evaluation difficult. The membranes seem to work well under the tested conditions. According to the test results the recover-rate was better with batch operation (80% recovery of nitric acid) than with continuous experiments (60%).

For treatment of 1.5 m³/h by-product with batch operation probably 40 m² anion-selective and 40m² cation-selective membrane are required. A unit for treatment of this flow would cost about 1.3 to 2 MSEK. During operation there are probably 2 to 2.5 kWh for recovery of 1 kg nitric acid needed. For a better evaluation of the process and a better estimation of costs pilot-scale experiments with a suitable anode are needed.

1. Bakgrund

I ett forskningsprojekt vid IVL har tillämpningen av elektrodialys för återvinning av nitrat vid blandsyrabetning studerats i labbskala. Projektet har finansierats av Avesta Sheffield AB, AB Sandvik Steel, Fagersta Stainless AB och Naturvårdsverket inom IVL:s delkollektiva forskningsprogram, delområde ”Miljöanpassad teknologi”.

Syftet med de inledande försöken i labbskala var att studera separation av lösta metaller och metallkomplex från fri syra, vilken potentiell syraåtervinningsgrad som var möjlig att uppnå samt koncentration hos återvunnen syra. Tillämpningsområden för tekniken är 1) Komplement till syraåtervinning med syraretdations- och diffusionsdialys teknik för att öka återvinningsgraden av syra. 2) Separation av nitrat före återvinning av bunden syra och metall genom termisk spräckning (rostning), exempelvis sprajrostning, fluidiserande bädd och roterugn. Den senare tillämpningen är framförallt intressant för att minska behov av luftrening samt en förutsättning för att klara vattenbalanser i termiska system för återvinning av bunden syra och metall.

Resultaten från de försök som föregått försöken inom föreliggande projekt finns redovisade i rapporten ”Nitratåtervinning ur förbrukad blandsyra med elektrodialys teknik” IVL-Rapport B 1239.

2. Målsättning

De inledande försöken tydde på att en återvinningsgrad av ca 70% av utgående mängd HNO_3 kunde vara möjlig att uppnå med en syra koncentration av ca 180 g HNO_3 /l (~ 2,8 molar).

För att närmare studera tillämpningen av elektrodialys tekniken i industriell miljö initierades projektet ”Blandsyraåtervinning med elektrodialys-pilotförsök”. Inom ramen för projektet avsågs dels att verifiera de återvinningsgrader och syrakoncentrationer som erhöles i labbförsöken och dels att bedöma tillämpningen under realistiska och varierande driftsförhållanden. Viktigt har härvid varit att bedöma behandlingskapacitet vid kontinuerlig respektive satsvis behandling samt livslängd hos elektroder och membran.

För att utvärdera tillämpningen av tekniken har en anläggning i pilotskala hyrts in och installerats vid KBR Avesta Sheffield, Avesta.

3. Försöksutrustning

3.1 Val av leverantör

För att anskaffa en lämplig pilotanläggning för försökens genomförande ställdes en förfrågan om möjligheten till att hyra en anläggning för den aktuella tillämpningen. För utvärderingen bedömdes den erforderliga storleken till minst 2 m² effektiv membranyta (1 m² katjonselektivt membran + 1 m² anjonselektivt membran). Förfrågan ställdes till följande leverantörer av elektrodialysutrustningar.

ASHAI Glass (Japan)
Berghof Filtrations und Anlagentechnik (Tyskland)
OSMOTA Membrantechnik (Tyskland)
STEULER Industrierwerke (Tyskland)
QVF Glastechnik (Tyskland)
Stan Tech (Tyskland)
JB Technology (Danmark)

Av dessa hade endast OSMOTA (1), Berghof och QVF Glastechnik lämpliga anläggningar, vid förfrågningsstillfället fanns dock endast anläggningar tillgängliga vid de två förstnämnda företagen. Dessa bedömdes tekniskt sett vara likvärdiga medan OSMOTA kunde offerera fördelaktigare hyresvillkor.

Valet av anläggning från OSMOTA bedömdes även lämpligt då företaget refererat till erfarenheter av blandsyra återvinning med diffusionsdialys samt erfarenheter av återvinning av blandsyra från sköljvatten med elektrodialysteknik. Företaget bedömdes härigenom besitta erfarenheter och ha god kännedom om blandsyrans specifika kemiska egenskaper.

3.2 Försöksanläggning och försöksuppbyggnad

Anläggningen består av en behållare för respektive vätska, d.v.s. elektrodkölj (92 liter), biprodukt (94 liter) och återvunnen syra (94 liter). De två sistnämnda behållarna är försedda med breddavlopp. Behållaren för biprodukt är dessutom försedd med rördragning för kontinuerlig tillförsel av vätska samt en kylslinga.

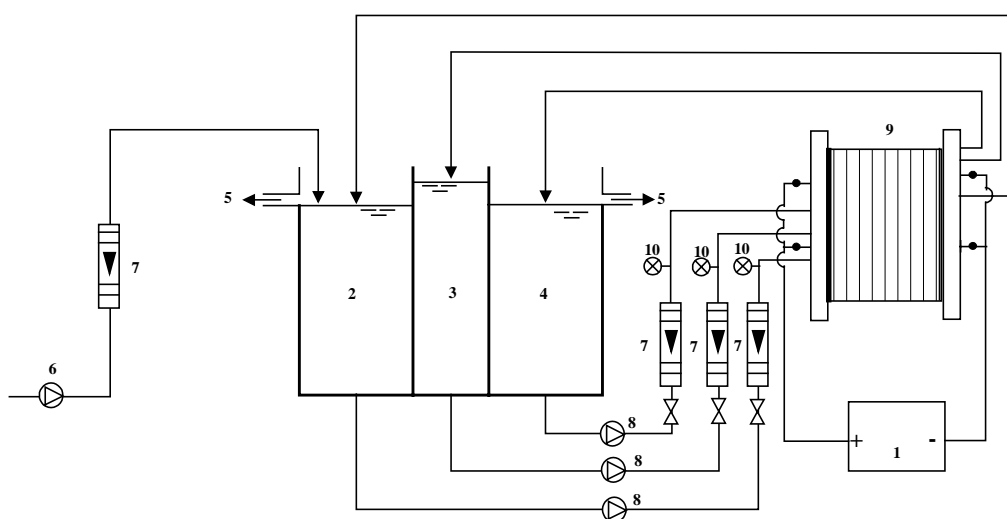
Vätskorna pumpas med magnetpumpar till elektrodialyscellen och leds åter till vätskebehållarna. På inloppssidan till elektrodialyscellen är anläggningen försedd med rotametrar och tryckgivare. Principen för anläggningen framgår av figur 1. Avtappningskranar för provuttag är placerade före och efter elektrodialyscellen för samtliga vätskor.

Elektrodialyscellen består av 50 stycken anjonselektiva- och 50 stycken katjonselektiva membran. Vardera membran har en specifik yta av $0,02 \text{ m}^2$. De katjonselektiva membranerna utgörs av CMS-membran och de anjonselektiva membranerna av ACA 61-membran. ACA 61 membranerna är speciellt utvecklade för att ha lågt protonläckage och därmed möjliggöra hög uppkoncentreringsgrad av syror. Membranerna är tillverkade av Neosepta.

Maximal ström och spänning anges till 20 A (motsvarande en strömtäthet av 10 A/dm^2) respektive 100 V.

Vid leverans var anläggningen försedd med DSA/ O_2 elektroder. Livslängden för dessa uppskattades av leverantören till ca 1 år för den aktuella tillämpningen.

Likriktaren ger en spänning 0-200 V och kan ge en ström på 0-25 A. Utformningen av likriktaren medför möjlighet till drift med konstant spänning och varierande ström men ej drift med konstant ström och varierande spänning. Det senare driftssättet är önskvärt för att noggrannare kunna bedöma strömutflytet.



- | | |
|----------------------------------|--|
| 1. Likriktare | 6. Matningspump för inkommande biprodukt |
| 2. Tank för inkommande biprodukt | 7. Rotameter |
| 3. Tank för elektrodköling | 8. Cirkulationspump |
| 4. Tank för återvunnen syra | 9. Elektrodialyscell |
| 5. Breddavlopp | 10. Tryckmätare |

Figur 1 Princip för försöksanläggning.

Anläggningen har installerats i anslutning till syretardationsanläggningen vid KBR, Avesta. En genomströmningstank har installerats på utgående biproduktsflöde från syretardationsanläggningen.

Från bufferttanken har biprodukten pumpats till vätskebehållaren på elektrodialysanläggningen via patronfilter. Inledningsvis användes ett 5 µm filter men detta visade sig otillräckligt och kompletterades med ett 1 µm filter i serie.

4. Försöksplanering

Försöken har inriktats mot att utvärdera erforderlig membranåtervinning vid kontinuerlig drift samt vid satsvis behandling. Resultatparameter har främst varit den återvinningsgrad som är möjlig att uppnå men även koncentrationen i återvunnen syra.

Förutom behandling av biprodukt har även satsvis återvinning av syra från dumpade bad planerats.

Försöken planerades att utföras under en period av 25 veckor och inledas med kontinuerlig drift och kampanjvis satsvis behandling.

5. Analyser

Analyser har utförts med två metoder:

- 1 Scanacons syraanalysator för analys av summametaller, HF och HNO₃.
- 2 Analys av summa NO₂/NO₃-N enligt SS 028 133-2 mod. för FIA.

Analys av nitrit/nitrat har genomgående visat sig ge en högre halt i utspädda lösningar medan metoderna stämmer väl överens för mer koncentrerade lösningar.

6. Försöksutförande

6.1 Kontinuerlig drift

Vid kontinuerlig drift har behållare för biprodukt fyllts till breddning varefter matningsflödet ställts in. Breddningsflödet från tanken har letts vidare till avlopp. Behållare för elektrodskölj har fyllts med 5 %-vikt HNO₃.

Startlösning i behållare för återvunnen syra har utgjorts dels av ca 10%-ig HNO₃ i första försöket och därefter kvarvarande syra från tidigare försök. Vad gäller den återvunna syran är främst av intresse den jämviktskoncentration som erhålls vid stabila förhållanden efter någon tids drift.

Prov för analys har tagits ut på inkommande biprodukt, utarmad biprodukt som breddar till avlopp och återvunnen syra.

6.2 Satsvis drift

Vid försök med satsvis drift har behållaren för biprodukt fyllts till breddning och därefter har tillförseln av biprodukt stängts. Behållaren med återvunnen syra har vid start av försöken varit fylld till ca hälften.

Efter start har anläggningen körts med konstant ström 20A, tills det att spänningen uppnått 100 V. Därefter har spänningen hållits konstant under resten av försöket. Prover har tagits ut var 30:e minut då anläggningen drivits med konstant ström. Vid sjunkande strömstyrka (spänning konstant 100 V) har prov tagits ut då strömmen sjunkit med 5 ampere. Vid varje provtagning har nivåerna i samtliga behållare noterats.

7. Resultat

Nedan presenteras resultaten sammanfattningsvis från de försök som utförts. Bakomliggande data återfinns i bilaga 1 för försök med kontinuerlig drift och i bilaga 2 för försök med satsvis drift. I bilaga 3 redovisas förändringar i elektrolysvätska.

De återvinningsgrader som redovisas nedan har beräknats med avseende på skillnad i koncentration av HNO_3 mellan ingående biprodukt från syre- och nitratationsanläggningen (angivet som matning i bilaga) och koncentration i biprodukt, d.v.s. det flöde som breddar till avlopp, se figur 1. Med detta beräkningssätt bortses från den vätsketransport som sker från biprodukt till koncentrat. Beräkningssättet ger en något lägre återvinningsgrad än den verkliga, men skillnaden torde vara försumbar.

7.1 Försök 1 - Perioden 970324-970421

Efter inledande hydrauliska tester undersöktes återvinningsgraden vid ett tillflöde av ca 100 l/h (90-115 l/h). Resultaten framgår av tabell 1.

Tabell 1 Återvinningsgrad			
Spänning	Ström	Flöde	Återvinningsgrad av HNO_3
V	A	l/h	%
30	11,6	90	14*/20
37	18	100	26
37	19,6	115	19

*Analyserat enligt SS 028 133-2 mod. för FIA

Genom den låga återvinningsgrad som erhöles, undersöktes avskiljningsgraden vid lägre matningsflöde. Resultaten redovisas i tabell 2.

Spänning V	Ström A	Flöde l/h	Återvinningsgrad av HNO ₃ %
37	17,5	50	47
37	17	30	30*/55

*Analyserat enligt SS 028 133-2 mod. för FIA

Under försöksperioden gjordes uppehåll för påskhelg. Försöken utfördes under tre dagar före uppehåll och under fyra dagar efter uppehållet. Därefter avbröts försöket p.g.a. elektrodhaveri. Härvid konstaterades att anläggningen felkopplats vid leverans genom omväxling av anod/katod.

Efter leverans av ny anod monterades denna och cellen kopplades om. Vid senare tillfälle framkom att anläggningen levererats med samma material i anod och katod. Härav hade förväxlingen av anod/katod mindre betydelse.

Efter installation av ny anod fortsatte försöken med kontinuerlig drift. Syfte var att erhålla en bättre bild av kapacitet och möjlig återvinningsgrad. Försöken påbörjades 970417. Efter fyra dagars drift avbröts försöken p.g.a. nytt elektrodhaveri. Under denna försöksperiod kunde ingen utvärdering utföras p.g.a. störning i syramatning och begynnande elektrodproblem.

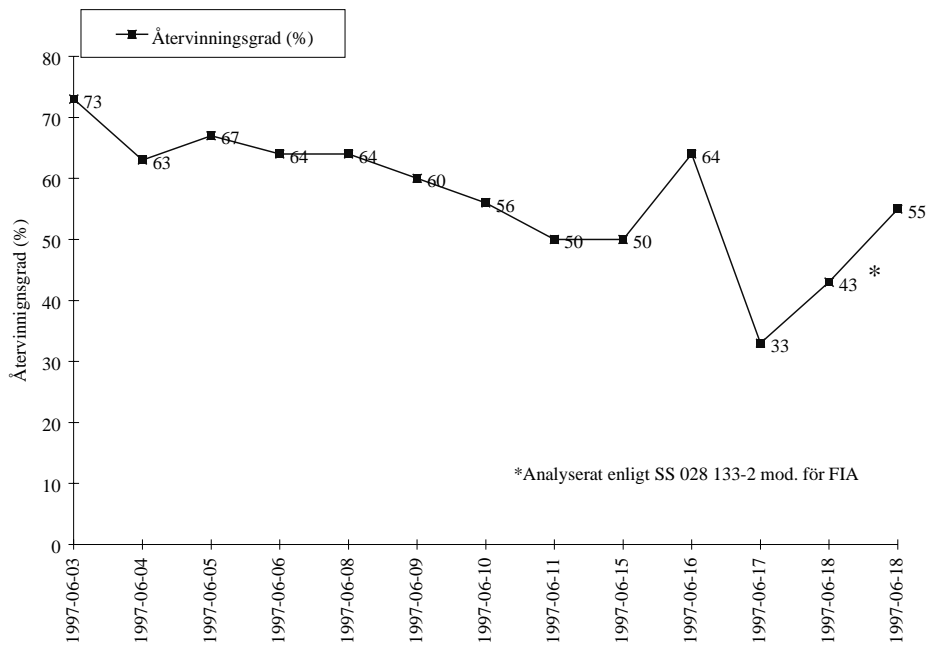
Vid kontakt med leverantören beslöts att avvakta med försöken tills det att lämpligt elektrodmaterial tagits fram. I samband med detta analyserades halten fluorid i elektrodsköljvätskan. Analysen visade på en halt av 540 mg/l fluorid.

7.2 Försök 2 - Perioden 970603-970618

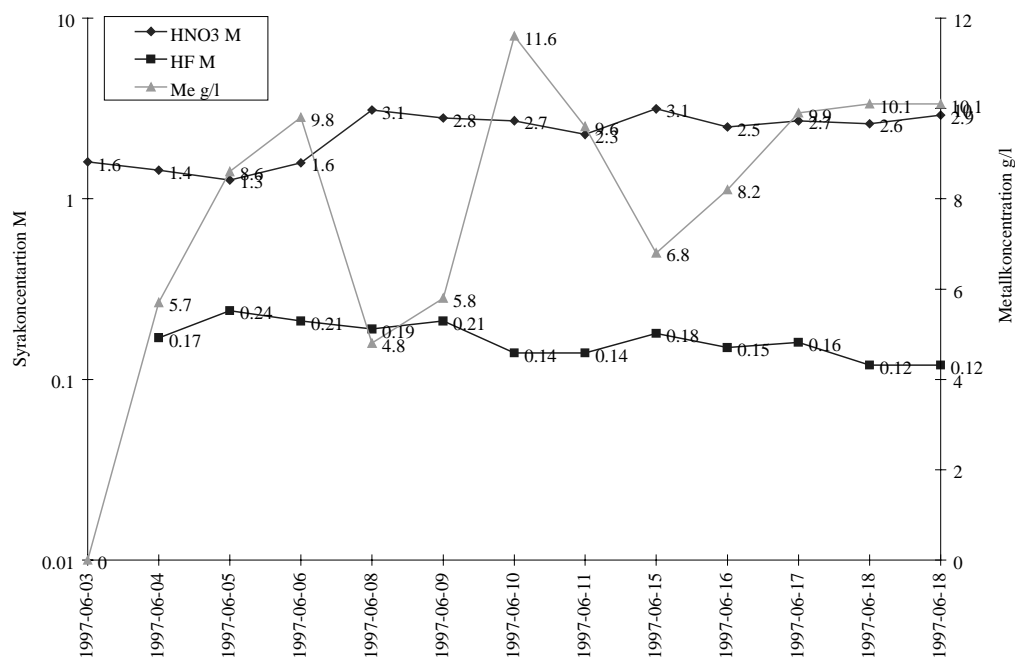
Efter installation av tantal-anod, elektrolytiskt belagd med platina, återupptogs försöken med kontinuerlig drift av anläggningen fram till 970618 då ett satsvis behandlingsförsök utfördes.

I diagrammet i figur 2 visas de återvinningsgrader som uppnåddes i försöken. Återvinningen har som tidigare beräknats som skillnad i koncentration i tillförd respektive från anläggningen utgående biprodukt.

I figur 3 visas koncentrationen av HNO₃, HF angivet i molar samt summakoncentrationen av metall, angivet i g/l. Det bör observeras att syrakoncentrationen är angiven i logaritmisk skala.



Figur 2 Återvinningsgrader för HNO₃



Figur 3 Koncentration av HNO₃, HF och metall i återvunnen syra.

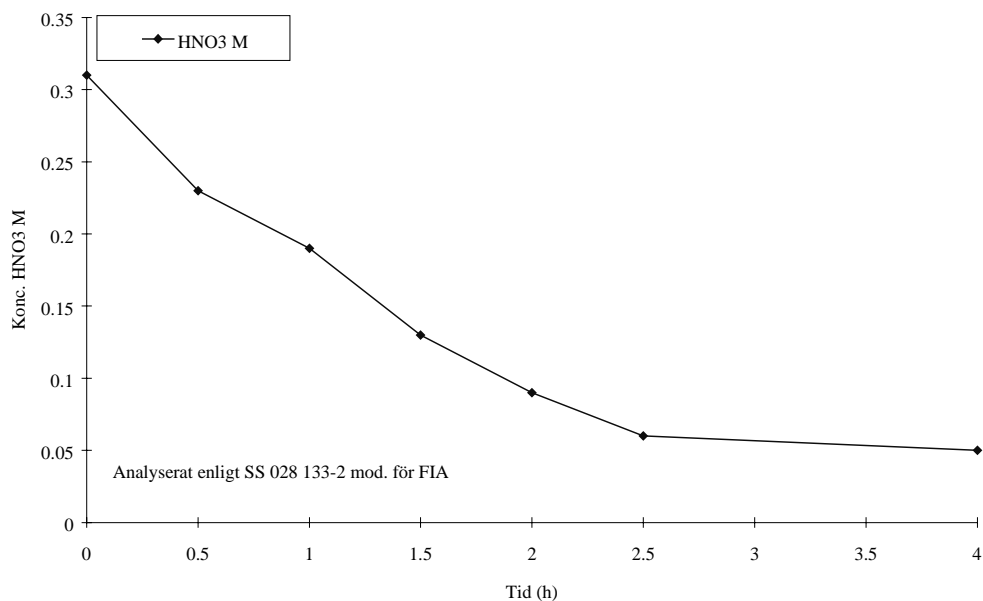
Under försöksperioden uppmättes utgående flöde av återvunnen syra till 4,4-4,8 l/h. Dessa värden är dock något osäkra då ett läckage av elektrodsköljväska förekommit. Under samma period uppskattades läckaget av elektrodsköljväska till ca 0,6-0,8 l/h.

Om all skölväska som förbrukats överförts till delströmmen med återvunnen syra, skulle skölvätskan utgöra ca 13-18 % av utgående flöde återvunnen syra. Koncentrationen av HNO_3 i elektrodsköljväska uppgick till ca 0,35-0,45 M, d.v.s. ungefär en tiopotens lägre än i återvunnen syra. Koncentrationen i elektrodsköljen redovisas i bilaga 3.

7.3 Försök 3 - Satsvis behandling

Försöket med satsvis behandling utfördes vid 20 A tills dess att resistansen och spänningen närmade sig övre gränsen 100 V. Därefter hölls spänningen konstant (95 V) och strömmen lätts minska. Data från försöket redovisas i bilaga 2.

I figur 4 visas förändringen av HNO_3 koncentrationen i behållaren med biprodukt under försökets gång. Som framgår av figur 4 avtar utarmningen av HNO_3 vid ca 2,5 timmars drift.



Figur 4 Koncentrationsförändring i biprodukt.

För att göra en fullständig massbalans över systemet krävs att volymerna i de olika lösningarna är kända. Som framgår av bilaga 2 balanserar ej volymminskningar och volymsökningar varandra.

Beräknas återvinningsgraden som minskningen av mängden HNO_3 i behållaren för biprodukt och hänsyn ej tages till volymminskningen ger detta en återvinningsgrad av 81% efter 2,5 timmars drift och 84% efter 4 timmars drift. Med ett sådant beräkningssätt erhålls det sämsta fallet. Beräknas återvinningsgraden med hänsyn tagen till uppmätt volymminskning erhålls motsvarande 84% respektive 87% återvinningsgrader.

Efter det satsvisa försöket återupptogs försöken med kontinuerlig behandling. Efter några dagars drift konstaterades dock åter katodhaveri. Härvid avbröts försöken för semesteruppehåll och avvaktan på leverans av katod i syrafast stål. Under försöken med kontinuerlig drift erhöles som bäst en återvinningsgrad av drygt 50% vid ett tillflöde av 60 l/h biprodukt.

7.4 Försök 4 - Perioden 970804-970816

Efter installation av katod i syrafast stål återupptogs försöken med kontinuerlig drift. Under perioden 970804-08 utfördes försöken med ett tillflöde av 40 l/h biprodukt. Återvinningsgraden under detta försök uppgick till mellan 47-67%.

Vid en ökning av tillflödet till 60 l/h biprodukt under perioden 970812-15 minskade återvinningsgraden 0-10%. Den mycket ringa återvinningsgraden i slutet av försöket kan bero på begynnande elektrodhaveri, vilket även konstaterades 970816.

Vid detta haveri demonterades cellen och skickades till Osmota för bedömning av cellens status. Osmota kunde härvid konstatera att anodens platinabeläggning var skadad men att membranen var intakta.

Under försökens gång gjordes mätningar för att närmare undersöka den stora förbrukningen av elektrodsköljvätska. I driftsinstruktionerna från leverantören rekommenderades lika tryck (40 kPa) i cellens samtliga lösningar. För att minska förlusterna ändrades trycket redan på ett tidigt stadium till att ligga ca 10 kPa lägre i omgivande vätskor. Trots detta erhöles en fortfarande en förbrukning av ca 0,6-0,8 l/h elektrodsköljvätska.

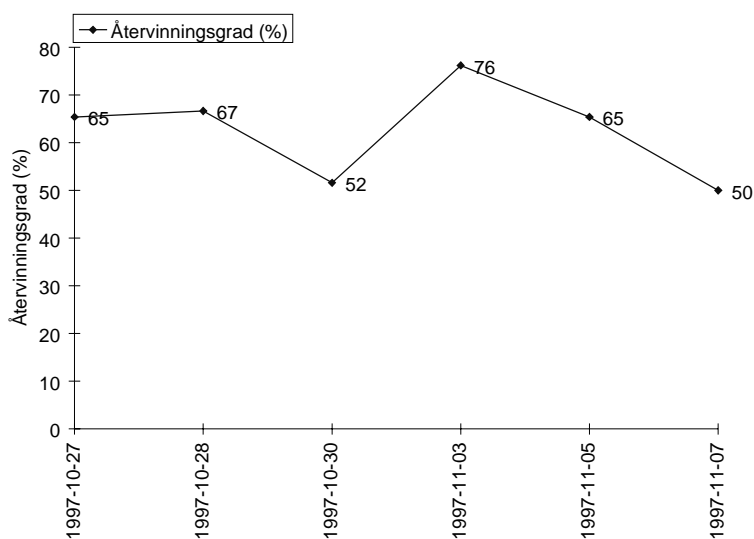
Under detta försök sänktes trycket i elektrodsköljvätskan ytterligare till att ligga ca 20 kPa under omgivande vätskors tryck. Det medförde en minskning av förbrukningen till ca 0,4 l/h.

7.5 Försök 5 - Perioden 971027-971111

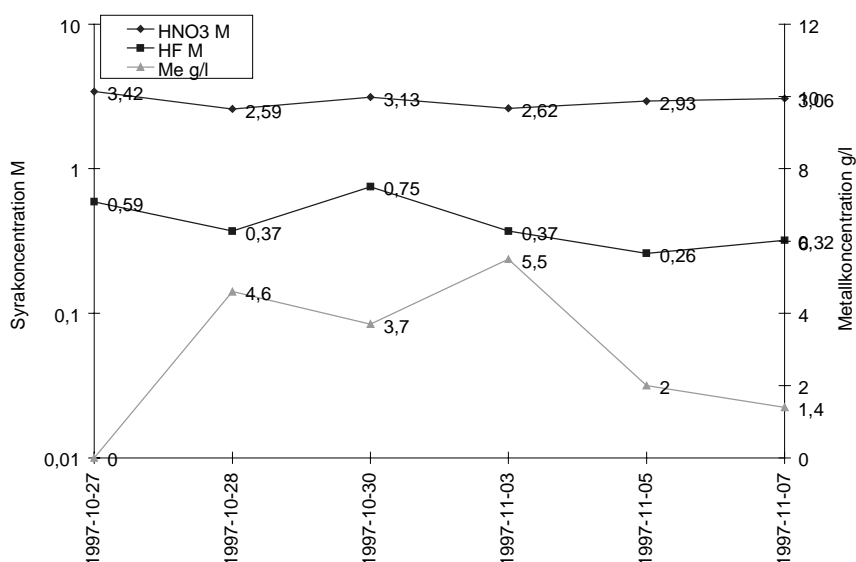
Efter att Osmota undersökt cellen levererades denna försedd med anod av niob elektrolytiskt belagd med platina. Därefter återupptogs försöken med kontinuerlig drift för att närmare undersöka möjlig återvinningsgrad vid ett matningsflöde av ca 30 l/h, då

detta flöde medfört en något högre återvinningsgrad i tidigare försök. Se figur 2 perioden 970603-08.

I diagrammet i figur 5 visas de återvinningsgrader som uppnåddes i försöken. I figur 6 visas koncentrationen av HNO_3 , HF angivet i molar samt summakoncentrationen av metall, angivet i g/l. Det bör observeras att syrakoncentrationen är angiven i logaritmisk skala.



Figur 5 Återvinningsgrader för HNO_3



Figur 6 Koncentration av HNO_3 , HF och metall i återvunnen syra.

Under försöket uppmättes utgående flöde av återvunnen syra till 3,7-4,8 l/h. Vad gäller återvinningen av nitrat synes ungefär samma återvinningsgrad erhållas som i tidigare försök med kontinuerlig drift. Även koncentrationen av HNO_3 i återvunnen syra är av samma storleksordning som i tidigare försök.

Förbrukningen av elektrodsköljvätska under försöket uppgick till ca 0,1 l/h. Försöket utfördes med ca 20 kPa lägre tryck i elektrodsköljvätskan än i omgivande lösningar. Detta kan jämföras med upp till 0,6-0,8 l/h, exempelvis i försök 2. Försöket tyder således på att den höga förbrukningen av elektrodsköljvätska kan undvikas. Anledningen till den stora förbrukningen i tidigare försök torde kunna bero på felaktigt visande manometrar, vilket lett till att försöken utförts med högre tryck i elektrodsköljvattnet än i omgivande medier.

8. Elektrodmaterial

Anläggningen levererades med elektroder uppbyggda på titansubstrat. Osmota bedömde livslängden för denna typ av elektroder till ca ett år för den aktuella tillämpningen. Efter ca två veckors drift konstaterades dock att elektroderna lösts upp av det korrosiva mediet.

Därefter har tantal och niobanoder med elektrolytisk beläggning av platina testats i cellen. Livslängden för dessa anoder har uppgått till maximalt fem veckor. Vid kontakt med Hereus (2) rekommenderas elektroder med påvalsad platinafolie istället för elektrolytisk beläggning av platina. Anledningen till detta är att elektrolytiskt belagd platina ger ett alltför poröst beläggningsskikt. Lämplig folietjocklek anges till ca 30-40 μm . Detta konfirmeras även av Electro Cell (3) som även rekommenderar ca 5% inblandning av iridium i platinafolien. Enligt Osmota kan denna typ av elektroder ej tillverkas på sådant sätt att de passar i cellen.

Efter tester med anoder med elektrolytisk beläggning av platina utfördes ett test med grafit elektroder. Grafit visade sig dock ej vara användbart som elektrodmaterial.

Utöver dessa tester har även labtester vid Avesta-Sheffield AB utförts (4). I dessa tester undersöktes blyoxid samt en Ebonex® elektrod levererad av Permascand (5). Ingen av dessa elektroder visade sig dock vara användbara för aktuella tillämpningen. Enligt tillverkaren (6) av Ebonex® elektroder skulle dessa klara kombinationen av HNO_3/HF , vilket alltså ej visade sig vara fallet.

9. Kostnader

Vad gäller återvinningsgraden av nitrat tyder försöken på att ca 60% av nitraterna kan återvinnas vid kontinuerlig drift. I försöket med satsvis behandling erhöles dock ca 80% återvinningsgrad. En något högre återvinningsgrad torde även kunna erhållas genom att driva den satsvisa behandlingen längre. Mot detta talar dock att ett sådant driftsätt skulle innebära en betydligt högre specifik energiinsats för att uppnå den extra återvinningsgraden, se figur 4, vilket troligtvis ej skulle vara optimalt. Dessutom skulle en större och dyrare anläggning erfordras.

För att bedöma kostnaden för tekniken har ett förfrågningsunderlag (bilaga 4) skickats ut till tio leverantörer av elektrodialysutrustningar. Förfrågningsunderlaget baseras på dimensionering för behandling av 1,5 m³/h biprodukt vid satsvis behandling med den kapacitet som erhöles i försök 3, d.v.s. 40 l/m²,h.

För att behandla 1,5 m³/h skulle således en anläggning om 40 m² katjonsektiv- samt 40 m² anjonsektiv membranyta erfordras. För att göra en känslighetsanalys har förfrågan om kostnader för anläggningar om 30, 40 respektive 50 m² membranyta begärts in.

Kostnadsförfrågan har skickats ut till följande företag:

Mitsubishi Corporation	Japan
Steuler Industriwerke	Tyskland
Osmota Membrantechnik	Tyskland
Stan Tech	Tyskland
GOEMA	Tyskland
Berghof	Tyskland
QVF Glasstechnik	Tyskland
Fuma-Tech	Tyskland
Eurodia	Frankrike
SETEC/Separation Technologies	Nederländerna
Electro Cell	Sverige

I tabell 3 redovisas de kostnadsuppskattningar som inkommit från tillfrågade leverantörer.

Tabell 3 Kostnader

Leverantör	Anläggnings- storlek m ²	Investerings- kostnad* kSEK	Kommentar
Eurodia	40	1 550	Kostnader exklusive elektrodkostnad
	50	1 700	
	60	1 800	
Mitsubishi Corporation			Avböjer att svara med hänvisning till att fullskaleinstallation ligger alltför långt i framtiden
Osmota	40	1320	ex works, utan elektroder (?)
	50	1450	
	60	1540	
Berghof	40	1710	max 40°
	50	1890	
	60	2070	
	40	1780	max 60°
	50	2000	
	60	2150	

* Enligt kronkurs 98 03 27

Energiinsatsen har från försöket med satsvis drift beräknats till ca 2 kWh per kilo HNO₃ (100%) för att separera syra från metall. Till denna energiinsats skall sedan verkningsgrad i likriktare, pumpeffekt m.m. adderas.

Halten HNO₃ i biprodukten kan sättas till ca 0,3 M även om vissa variationer förekommer. Med ett flöde om 1,5 m³/h biprodukt och en återvinningsgrad om 80% ger detta en masstransport av ca 25 kg/h HNO₃ (100%). Mycket grovt kan effekt för drift av pumpar och förluster m.m. sättas till 5-10 kW.

Den totala energiinsatsen för att återvinna ett kilo HNO₃ (100%) blir då med ovanstående data ca 2 kWh plus 0,2-0,4 kWh, d.v.s. ca 2-2,5 kWh.

10. Diskussion

Generellt kan sägas att problemen med elektrodhaverier har medfört betydande problem att utvärdera möjliga återvinningsgrader och behandlingskapaciteter. De försök som kunnat utföras tyder dock på att en återvinningsgrad av drygt 60% kan vara möjlig att uppnå med en kapacitet av ca 30-40 l/h vid kontinuerlig drift.

Vid satsvis behandling tycks en högre återvinningsgrad vara möjlig att uppnå än vid kontinuerlig drift. I det försök som utfördes återvanns ca 80% av tillförd HNO_3 vid samma behandlingskapacitet, d.v.s. ca 30-40 l/h.

Beräknas tillförd energi för separationen kan den för det satsvisa försöket uppskattas till ca 2 kWh per kilo återvunnen 100%-ig HNO_3 exkluderat energitillförsel för drift av pumpar energiförluster m.m. En uppskattning av den senare posten kan mycket grovt sättas till ca 0,3-0,7 kWh per kilo återvunnen 100%-ig HNO_3 om pumpeffekt, förluster m.m. ansätts till ca 5-10 kW.

Vad gäller den återvunna syran synes en koncentration kring 2,5-3 M HNO_3 vara möjlig att uppnå d.v.s. en koncentration i samma storleksordning som den i betprocessen.

För att applikationen av elektrodialystekniken för syraåtervinning från blandsyra ska var realistisk, måste de problem med elektrodlevslängd som påpekats kunna lösas på ett tillfredsställande sätt. I dagsläget synes detta kunna vara möjligt genom att använda elektroder med påvalsad platinafolie, eventuellt med viss inblandning av iridium. Det skall dock påpekas att några tester med denna typ av elektrodmaterial ej ännu har utförts. Härav synes det vara av vikt att testa denna typ av elektroder för att slutgiltigt kunna bedöma teknikens tillämpbarhet.

11. Referenser

1. Andreas Deuschle, Osmota Membrantechnik GmbH, tel. 009-49-7152-99 13 00.
2. Niek Haak, Heraeus Elektrochemie GmbH, tel. 009-49-6184-59 80 00.
3. Lars Carlsson, Electro Cell AB. tel. 08-732 89 65.
4. Anders Eklund, Avesta Sheffield AB, tel. 0226-81 000.
5. Sarah Wiker, Permascand AB, tel. 0691-355 00.
6. Andrew Hill, Atraverda Ltd, 009-44-1246-43 01 88.

Datum	Tid	U	I	Matning	HNO ₃		Matning		HNO ₃		Biprodukt		Återvunnen svra			Elektrod skölj	
					M	M	HF	Me	M	M	HF	Me	Volym	HNO ₃	HF	Me	Volym/Flöde
		V	A	I/h			M	g/l			M	M	g/l	l/h	l	l/h	l
1997-03-24	15,00	25	9,7	100									0	0	10		55
1997-03-24	15,20	30	12,7	100											11		
1997-03-24	17,30	30	10	100											18		
1997-03-25	8,00	30	11,6	90	0,29*/0,2	18,8	0,25*/0,16	16,6	0,39	2,3*/2,3	0,30	10,2	56				
1997-03-25	10,45	37	18	100	0,19	16,8	0,14	17,2	0,38	2,4	0,30	10,9	62				
1997-03-25	14,30	37	19,6	115	0,26	17,9	0,21	18,3	0,46								20
1997-03-25	21,35	37	17,5	50	0,15	15,9	0,08	15,1	0,32	2,7	0,31	9,7	84				
1997-03-26	9,40	37	17	30	0,23*/0,18	13,3	0,16*/0,08	15,1	0,32	3,0*/2,9	0,28	8,7	94				
1997-04-03	8,25	52	18	40													
1997-04-04	8,30	48	12,5	40	0,19	15,5				3,0	0,26	8,8	94				18
1997-04-04	17,00	50	19	30	0,22	22,8				3,6	0,22	3,6	94				
1997-04-06	10,00	58	2	30													
1997-04-17	12,25	65	18,5	30													
1997-04-18	15,00	58	5,5	0													20
1997-04-20	9,00	58	8	30	0,21	21,2	0,12	23,2	0,52	2,3	0,25	11,5					
1997-04-21	9,25	58	2	30	0,51	19,7	0,45	25,2	0,65	2,0	0,29	12,0					
1997-06-03	Pt/Ta anod installerad																
1997-06-03	9,40	70	19	30													
1997-06-03	10,40	70	13,5	30													
1997-06-03	11,00	90	17	30			0,05	15,4	0,17	1,6	0,02	4,0					92
1997-06-03	13,45	70	10,5	30	0,11	13,9	0,03	12,7	0,14	1,5	0,06	4,5					
1997-06-04	8,30	70	8,5	30	0,08	7,7	0,03	14,2	0,24	1,4	0,17	5,7					30
1997-06-05	8,30	70	5,5	30	0,12	20,7	0,04	14	0,27	1,3	0,24	8,6					30
1997-06-06	8,10	70	9	30	0,11	20,7	0,04	19,3	0,24	1,6	0,21	9,8					20
1997-06-08	9,10	70	20,5	60	0,14	11,2	0,05	11	0,33	3,1	0,19	4,8					30
1997-06-09	8,20	55	18	60	0,10	13,8	0,04	13,5	0,24	2,8	0,21	5,8					20
1997-06-10	8,00	50	15,5	60	0,09	17,5	0,04	16,9	0,20	2,7	0,14	11,6					20
1997-06-11	8,30	60	12	35	0,08	11,9	0,04	18,8	0,21	2,3	0,14	9,6					20
1997-06-15	9,05	60	25	40	0,12	14,1	0,06	13,6	0,30	3,1	0,18	6,8					94
1997-06-16	8,15	50	17	38	0,11	15,3	0,04	14,4	0,28	2,5	0,15	8,2					40
1997-06-17	8,00	40	15,5	38	0,09	17,9	0,06	16,8	0,27	2,7	0,16	9,9					94

* Analys enligt SS028133-2 mod. För FIA.

Datum	Tid	U	I	Matning	Matning			Biproduct			Återvunnen syra			Elektrod skölj		
					HNO3	HF	Me	HNO3	HF	Me	HNO3	HF	Me		Volym/Flöde	Tillsatt volym
		V	A	I/h	M	M	g/l	M	M	g/l	M	M	g/l	l/h	l	
1997-06-18	7,45	53	19,2	60	0,23*/0,11	0,27	16,0	0,13*/0,05	0,28	15,6	94	2,9*/2,6	0,12	10,1	941	
1997-06-18	Satsvis försök, se bilaga 2															
1997-06-19	8,20	58	9	60				0,03	0,22	14,8	94	2,1	0,14	11,1	941	
1997-06-21	10,20	51	18,5	60	0,13	0,26	17,8	0,06	0,26	16,8	94	2,7	0,15	12,1	941	15
1997-06-23	8,45	53	11	60	0,09	0,22	16,3	0,09	0,23	16,2	94	3,0	0,14	5,3	941:2,6 l/h	
Katod korroderad. Semesteruppehåll																
1997-08-04	9,00	40	21	40								0,8	0	0	~10 l	
1997-08-05	8,30	70	18,5	40	0,11	0,26	12,3	0,04	0,24	11,2	94	1,9	0,43	9,9		50
1997-08-05	13,30											2,0	0,39	8,4	5,8 l/h	
1997-08-06	9,00	60	20	40												50-60
1997-08-06	13,40	58	20,5	40	0,08	0,24	15,3	0,03	0,23	13,8	94	2,1	0,22	10,0		
1997-08-07	8,45	50	25	40	0,15	0,29	15,7	0,08	0,27	16,0	94	2,6	0,18	11,3	0,7 l/h	
1997-08-07	13,30											2,7	0,18	7,3	0,8 l/h	
1997-08-08	8,00	40	15	40	0,33*/0,25	0,40	12,4	0,11*/0,05	0,26	12,1	94	2,8*/2,7	0,21	6,8	1,4 l/h	20
1997-08-11	8,30	40	19	30	0,13	0,30	15,6	0,09	0,30	13,6	94	2,4	0,15	9,0		30
1997-08-12	8,45	40	17,5	60	0,04	0,16	12,3	0,08	0,23	16,7	94	2,4	0,15	11,9	68 l	
1997-08-13	8,25	45	19	60	0,10	0,25	17,8	0,09	0,27	16,1	94	2,5	0,15	11,9	0,9 l/h	
1997-08-15	8,25	45	15	60	0,25*/0,13	0,29	13,5	0,31*/0,16	0,30	13,8	94	2,8*/2,6	0,19	6,6	0,6 l/h	10
1997-08-16	Ökad resistans i cell. Cellen skickad till Osmota. Pt-beläggning skadad															
1997-10-26	Pt/Nb-anod installerad															
1997-10-27	9,15	55	12	30	0,26	0,38	12,6	0,09	0,81	23,4	94	3,42	0,59	0		
1997-10-28	9,00	35	18,5	30	0,21	0,35	7,1	0,07	0,37	11,1	94	2,59	0,37	4,6	3,8 l/h	
1997-10-29	8,15	25	21,5	30	0,61	0,66	7,8	0,97	1,27	17,8	94	3,12	0,62	5,9	3,7 l/h	10
1997-10-30	8,25	30	21	30	0,31	0,39	8,6	0,15	0,87	15,3	94	3,13	0,75	3,7		
1997-10-31	8,15	20	19,5	30	0,26	0,34	6	0,56	1,11	13	94	3,4	0,75	2,3	3,7 l/h	
1997-11-03	9,00	50	20	30	0,21	0,39	12,4	0,05	0,39	10,5	94	2,62	0,37	5,5	4,7 l/h	10
1997-11-05	7,55	35	18	30	0,26	0,37	6,8	0,09	0,37	7,5	94	2,93	0,26	2	4,7 l/h	
1997-11-07	8,40	32	20	40	0,28	0,45	12,1	0,14	0,46	9,8	94	3,06	0,32	1,4	4,8 l/h	
1997-11-11	6,55	55	1		Ökad resistans i cell. Pt-beläggning skadad											
1997-11-26	Test med grafitanoder															
1997-11-27	Grafitanoder korroderade															

* Analys enligt SS028133-2 mod. För FIA.

1997-06-18 Time	U	I	Biproduct				Recovered acid				Electrode rinse			
			HNO3	HF	Me	Δ Volume	HNO3	HF	Me	Δ Volume	HNO3	HF	Me	Δ Volume
	V	A	M	M	g/l	l	M	M	g/l	M	M	g/l	l	
13,15	48	20	0,31*/0,16	0,31	18,9	0	2,8	0,18	9,8	0	0,56*/0,55	0,01	2,3	0
13,45	50	20	0,23*/0,12	0,31	19,1	-2,8	2,9	0,16	9,8	0	0,54*/0,53	[0,18]	9,8	0
14,15	57	20	0,19*/0,07	0,29	18,2	-5,0	2,8	0,16	10,5	2,8	0,54*/0,53	0,01	2,5	0
14,45	62	20	0,13*/0,05	0,28	19,3	-6,8	2,8	0,16	10,9	5,5	0,54*/0,52	0,01	4,4	-1,4
15,15	88	20	0,09*/0,04	0,26	18,8	-11	2,9	0,15	11,1	7,9	0,54*/0,52	0,01	4,4	-2,7
15,45	95	15	0,06*/0,02	0,19	18,5	-17	2,8	0,15	9,5	10	0,54*/0,49	0,01	4,0	-4,1
17,15	95	13	0,05*/0,02	0,19	18,4	-21	2,7	0,14	8,3	13	0,55*/0,48	0,01	3,7	-6,8

* Analys enligt SS028133-2 mod. För FIA.

Date	Electrode rinse		
	HNO ₃	HF	Me
	M	M	g/l
1997-06-04	0,41	0,04	4
1997-06-06	0,38	0,07	6,4
1997-06-08	0,32	0,11	7,7
1997-06-10	0,40	0,11	8,1
1997-06-11	0,37	0,13	8,2
1997-06-15	0,47	0,12	7,2
1997-06-16	0,45	0,13	8,4
1997-06-17	0,53	0,09	7,3
1997-06-18	0,49	0,03	4,4
1997-06-19	0,45	0,04	6,4
1997-06-21	0,41	0,07	8,7
1997-06-23	0,40	0,09	9,3
Cathod disrupted. Vacation shut down			
1997-08-05	0,88	0,05	5,2
1997-08-06	0,52	0,02	2,8
1997-08-07	0,47	0,04	6,0
1997-08-08	0,52	0,08	5,1
1997-08-11	0,59	0,14	6,8
1997-08-12	0,53	0,10	9,6
1997-08-13	0,61	0,12	6,4
1997-08-15	0.8*/0.66	0,15	8,1

* Analys enligt SS028133-2 mod. För FIA.

Request for estimate of cost

Pilot scale test with recovery of nitric acid from mixed acid pickling (HNO_3/HF) by electro dialysis, has been carried out by IVL at one of the major pickling plants in Sweden. The results show that approximately 85% of discharged nitrates are possible to recover. The recovered acid has the same or higher concentration than the concentration in the pickling process.

The application has two potential applications. Firstly, separation of nitrates prior neutralisation of MeF complexes to reduce discharge of nitrates. Secondly, separation of nitrates prior to recovery of metal oxides and HF by roasting in order to reduce off-gas cleaning of NO_x .

For the final evaluation of the current application of the ED technology, a cost estimation of a full-scale system is necessary. The presence of HF demands special consideration regarding anode material. The costs for electrodes should therefore be given separately according to specified electrode material. Specific costs for membranes should also be given according to specified membranes.

Operating mode: Batchwise with two separate dilute tanks
Media: 0,3 M HNO_3 / 0,3 M HF
Membrane surface: Case 1 40 m² anion- + 40 m² cation exchange membrane
Case 2 50 m² anion- + 50 m² cation exchange membrane
Case 3 60 m² anion- + 60 m² cation exchange membrane
Membrane: Neosepta CMS and Neosepta ACA 61 or similar
Current density: 10 A/dm² (requested voltage 50 → 100 V in batchwise tests with 0,02 m² anion- + 0,02 m² cation exchange membranes)
Anode material: Case 1 Roll clad Pt foil (40 µm) on Ta or Nb. Not galvanically deposited Pt.
Case 2 Iridium
Cathode material: Nickel

The cost estimates are not meant to be legally binding but should give a clear picture of the costs for the given application. If you have any questions regarding the request please do not hesitate to contact me.

Yours Sincerely

SWEDISH ENVIRONMENTAL
RESEARCH INSTITUTE

Jonas Tolf
e-mail: jonas.tolf@ivl.se Fax: +46 8 31 85 16

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 arbete för ett bärkraftigt samhälle.

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

Forsknings- 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 publikationsserie registreras i IVLs A-serie.

Resultat redovisas även vid seminarier, föreläsningar och konferenser.



IVL Svenska Miljöinstitutet AB

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

IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd

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 20 75
Fax: +46 472 26 20 04