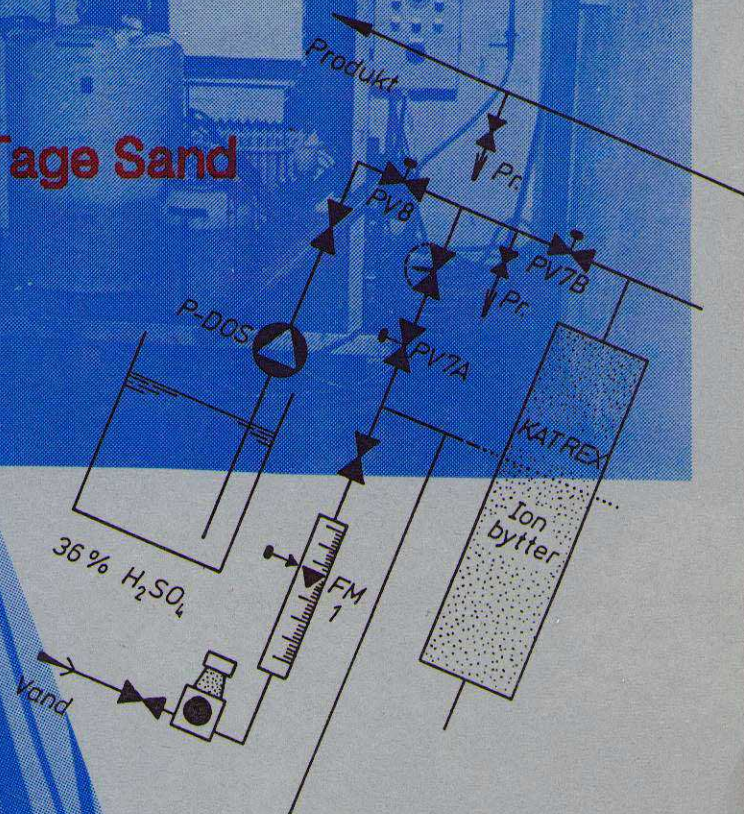


IONBYTNING AF KROMBADE



Per Møller & Tage Sand



Publikations nr. AP 88.21.

IONBYTNING AF KROMBADE

Per Møller & Tage Sand

MILJØSTYRELSEN
BIBLIOTEKET
Strandgade 29
1401 København K

Publikations nr. AP 88.21.

MILJØSTYRELSEN
BIBLIOTEKET
STRANDGADE 29
1401 KØBENHAVN K

INDHOLD

1. FORORD.....	2
2. INDLEDNING.....	3
3. BESKRIVELSE AF KOMMERCIELT ANLÆG.....	5
3.1 DET CANADISKE SYSTEM: Eco-Tec.....	5
3.2 DET TYSKE SYSTEM: Blasberg.....	6
3.3 ETABLERING AF FORSØGSANLÆG.....	6
3.4 VALG AF ANLÆGSTYPE.....	6
3.5 BESKRIVELSE AF DET VALGTE SYSTEM.....	7
4. ERFARINGER MED KOMMERCIELT ANLÆG.....	11
5. KARAKTERISERING AF IONBYTTEREN.....	15
6. KONKLUSION.....	29
7. APPENDIX.....	34

1. FORORD

1. FORORD

Interessen for rensning af hårdkrombade for uønskede tungmetaller herunder Cr(III), har gennem de seneste år skabt stor interesse indenfor denne del af galvanobranchen, da man tidligere har været nødsaget til at kassere den forholdsvis dyre elektrolyt og dernæst måttet betale for afgiftning på Kommunekemi.

Gennem de seneste år har et par udenlandske firmaer introduceret et system på markedet, der skulle kunne fjerne såvel Cr(III) som Fe(III) fra hårdkrombade med et indhold på ca. 200 g/l kromsyre.

I nærværende projekt har det været formålet at undersøge, hvorvidt det etablerede udstyr fungerer efter hensigten og kontrollere kapaciteten af ionbyttermassen og sammenligne med en anden relevant ionbytter.

Undersøgelsen af systemet er finansieret af MILJØSTYRELSEN, udført hos ALBERTSLUND HÅRDKROM APS og FREDERIKSBERG FORKROMNINGSANSTALT A/S, og samtlige laboratorieundersøgelser er udført på Dth, IPU.

Lyngby, november 1987

P. Møller T. Sand

2. INDLEDNING

2. INDLEDNING

Gennem de seneste år er der blevet udviklet ionbyttere (stærkt sure kationbyttere), der er i stand til at fjerne uønskede tungmetaller fra hårdkrombade. Interessen herfor er steget kraftigt den seneste tid, da anvendelsen af hårdkrombade med fluoridholdige katalysatorer har fået stor udbredelse. Denne type af bade kan undertiden forårsage en uønsket opløsning af jern fra grundmaterialet under forkromningsprocessen, hvis der forefindes uafdækkede hulrum i de produkter, der ønskes forkromet. Den hyppigste årsag til forurening med Fe(III) fremkommer normalt ved den første aktivering, hvor emnet ætzes i badet, men også anvendelsen af jernanoder ved forkromning af geometrisk komplicerede emner giver anledning til forurening, idet jernanoden opløses i badet under forkromningsprocessen. Forureningen med jern er således tæt knyttet til anvendelsen af jern som anodemateriale og ætseprocessen, der anvendes som forbehandling.

Forurening med Cr(III) er derimod knyttet til andre forhold. Her spiller anode - katode forholdet en stor rolle. Hvis f.eks. anode overfladen er lille, sammenlignet med katode overfladen, vil Cr(VI) omdannelsen til Cr(III) ved katoden løbe hurtigere end Cr(III) til Cr(VI) ved anoden. Der vil derfor dannes et overskud af Cr(III) , hvilket bevirker en dårligere forkromning. Da forkromningsprocessen omvendt ikke kan forløbe, hvis indholdet af Cr(III) er lav, ønsker man derfor at kunne regulere indholdet af denne forurening.

Forkromningsprocessen består i sin enkelthed af en kromsyreholdig væske med egnede katalysatorer og inerte blyanoder. Hvis produktionen f.eks. udelukkende er forkromning af rør indvendigt, vil der altid være et skævt forhold mellem anode og katode (stor katode og lille anode), og problemet med dannelsen af Cr(III) er

2. INDLEDNING

uundgåeligt. Hvis man derimod formår at fremskaffe et passende produktmix, vil man være i stand til at regulere det beskrevne problem. Hvis produktmixet alligevel ikke er muligt at ændre, er der mulighed for via en relativ simpel indretning, bestående af en elektrolycecelle med stor anodeflade og lille katodeflade, at oxidere Cr(III) til Cr(VI) ved høj spænding.

Udvikling af ionbyttere til fjernelse af uønskede metaller fra en kromsyreopløsning er en kompliceret sag, da badvæsken er et kraftigt oxiderende stof, der i løbet af en vis tid nedbryder ionbytteren. Kromsyrevæsken er endvidere stærkt sur, hvorfor udnyttelsesgraden (antal ækvivalenter/liter eller kg.ionbytter) ofte er et relativt lille tal sammenlignet med udnyttelsesgraden i svagt sur eller neutral væske. Kapaciteten af sådanne systemer er derfor relativ lav, ofte ikke mere end ca. 100 gram metalforurening/time. Denne mængde er også tilstrækkelig, selv for store hårdkrombade, når renseudstyret arbejder kontinuert. Systemet skal endvidere kunne fungere ved et hårdkrombad i driftstilstand, d.v.s. under driftstemperatur på ca. 55°C.

3. BESKRIVELSE AF KOMMERCIELT ANLÆG

3. BESKRIVELSE AF KOMMERCIELT ANLÆG

Der er på markedet introduceret to kommercielle anlæg, et canadisk og et tysk.

Kapacitetsmæssigt er de to typer stort set ens: ca 125 gram fjernet metal pr time, baseret på Fe(III).

Systemerne fungerer principielt efter en automatisk arbejds-cyklus:

1. Badrensning.
2. Skylning.
3. Svovlsyre - regenerering.
4. Skylning.

3.1 Det canadiske system: Eco-Tec

Ionbyttervolumen: 11,1 liter

Metalioner, der fjernes: Fe(III) og Cr(III),

NB: kun trivalente metalioner fjernes.

Arbejdsbetingelser:

Kromsyrekoncentration: 300 g/l

Badet køles til 30°C (f.eks. i kølebeholder)

Badet fortyndes 50% før ionbyttersystemet.

Kræver fordamper tilkøbet ved kontinuerlig drift.

3. BESKRIVELSE AF KOMMERCIELT ANLÆG

3.2 Det tyske system: Blasberg

Ionbyttervolumen: 12 liter

Metalioner, der fjernes: Fe(III), Cr(III), Al(III), Zn(II), Ni(II), Mg(II) og Cu(II).

Arbejdsbetingelser:

Kromsyrekonzentration: 250 g/l ved 55° C og 350 g/l ved 20° C

Badet fortyndes mellem 20 - 50 % under processen.

Kræver ikke fordampning tilkoblet.

3.3 Etablering af forsøgsanlæg:

Som potentiel leverandør af egnet ionbyttermasse blev Rohm & Haas kontaktet. Dette firma dækker en stor del af verdensmarkedet for ionbyttermasse, egnet til formålet.

Her blev Amberlite 200 anbefalet som bedst egnet, hvorfor dette produkt blev hjemtaget. Fra det tyske firma Blasberg blev fremkøbt et alternativt produkt, KATREX, som blev anvendt i før omtalte anlæg.

De nævnte prøver blev sammenlignet ved laboratorietest på IPU.

3.4 Valg af anlægstype:

Tidligt i projektfasen blev det, efter indhentning af tilbud på de kommercielle anlæg, opgivet selv at udvikle og bygge et pilotanlæg for praktisk anvendelse.

I samarbejde med Albertslund Hårdkrom ApS, blev der blandt de beskrevne kommercielle anlæg valgt det tyske system.

3. BESKRIVELSE AF KOMMERCIELT ANLÆG

Begrundelsen var her, at det tyske anlæg efter specifikationerne skulle kunne opfylde behovet (ca. 100 g/time fjernet tungmetal). Den valgte ionbytter kunne endvidere fjerne både tri - og divalente ioner. Ionbyttersystemet kunne desuden arbejde med et varmt bad. Endvidere kunne anlægget tilsyneladende fungere uden speciel inddampningsindretning, hvilket var et ubetinget krav fra Eco-Tec. Økonomisk betragtet var det tyske system et bedre valg, da de samlede investeringsomkostninger kun udgjorde 30% af det canadiske.

3.5 Beskrivelse af det valgte system:

Systemet er kompakt og opbygget i rustfrit stål/plast. Komponenterne er monteret på et flytbart chassis på størrelse med en EU-palle, se fig. 1.

3. BESKRIVELSE AF KOMMERCIELT ANLÆG



Fig. 1. Kommercielt anlæg.

Anlægget arbejder i princippet fuldautomatisk i diskontinuerte arbejds cykler. Hvert cyklus består af en række funktionstrin:

1. Fortrængning
2. Produkt (renset bad)
3. Modskyl

3. BESKRIVELSE AF KOMMERCIELT ANLÆG

4. H_2SO_4 - regenerering.
5. Skylning.
6. Badtilgang

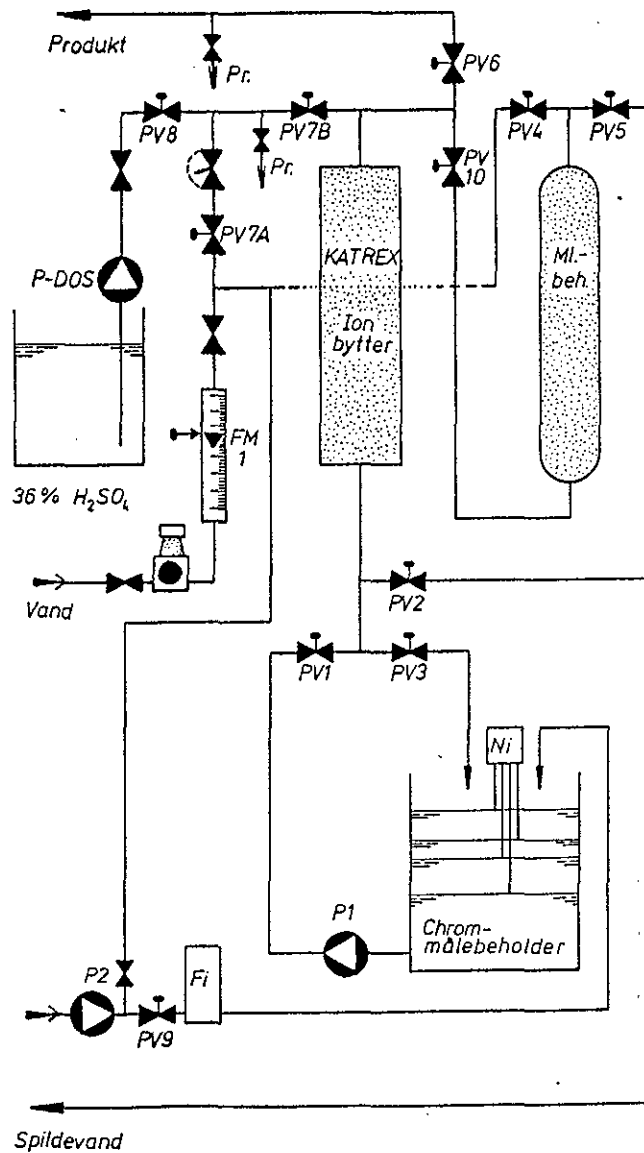


Fig. 2. Systemskitse.

Systemet er skematisk angivet på figur 2. og de enkelte proces-trin fremgår af skema 1 - 6 (se appendix).

3. BESKRIVELSE AF KOMMERCIELT ANLÆG

En komplet arbejdscyklus varer ca 15 - 25 min, afhængig af driftsbetingelser, badforurening m.v.. Grundindstilling foretages med niveausonder i en speciel målebeholder med badvæske. Disse sonder videresender signaler til justerbare tidsure og magnetventiler, der styrer flowet gennem systemet jvf. skema 1 - 6.

Anlægget er tilkoblet det urensede bad ved stuetemperatur. Produktet - eller det rensede bad - overføres i et andet kar. Badet er således ude af egentlig drift, men denne tilkobling er valgt ud fra et optimeringssynspunkt mht. driftsøkonomi:

1. Rensning foregår kun een gang (100% - badvæske) gennem ionbytteren i modsætning til recirkulation på selve badet.
2. Ved stuetemperatur har ionbytttermassen optimale arbejdsbetingelser. Endvidere er ionbytttermassens levetid ved nedsat temperatur forbedret.

4. ERFARINGER MED KOMMERCIELT ANLÆG

4. ERFARINGER MED KOMMERCIELT ANLÆG

Som konklusion på en række praktiske forsøg med det kommercielle anlæg blev der gennemført to konkrete test-kørsler på hhv. et:

1) Hårdkrombad

2) Glanskrombad.

Forsøget med glanskrombadet etableredes i samarbejde med Frederiksberg Forkromningsanstalt A/S for også at få de samlede driftsøkonomiske aspekter eftervist, inklusiv rensning af eluatet. Dette praktiske forsøg gennemførtes i en driftsperiode, hvor den øvrige produktion i virksomheden ikke influerede på rensningsanlæggets drift.

Ad forsøg 1):

Der blev gennemført et forsøg, der skulle vise udstyrets evne til at rense et givet hårdkrombad for Cr(III) og Fe(III). For at forsøget kunne kontrolleres, blev samtlige strømme og deres koncentrationer af Cr(VI), Cr(III) og Fe(III) registreret. (se fig. 3.)

4. ERFARINGER MED KOMMERCIELT ANLÆG

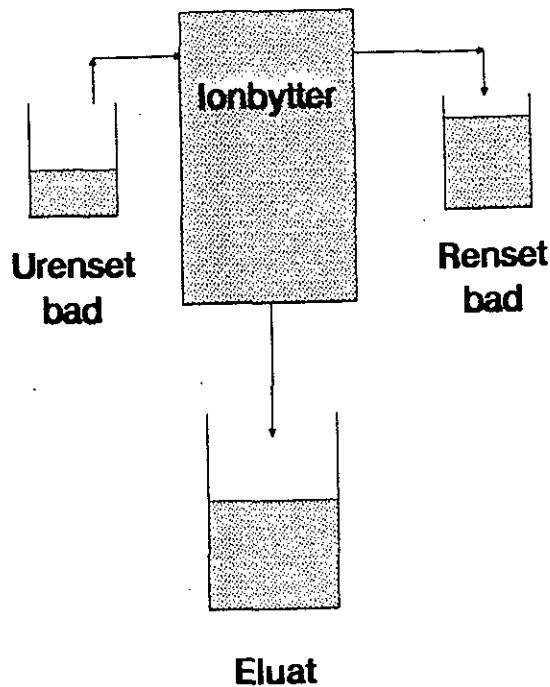


Fig. 3. Processtrømme.

INDHOLD I PROCESSTRØMME:

	Cr(VI)	Cr(III)	Fe(III)	Volumen liter
Urenset bad	256 g/l	4,3 g/l	19,9 g/l	20,1 liter
Renset bad	171 -	2,6 -	6,9 -	26,5 -
Eluat	2,2 -	0,3 -	0,5 -	281,5 -

Resultaterne viser, at der tabes ca. 12% kromsyre ved regenereringen. Badet fortyndes, idet indholdet af CrO_3 falder til

4. ERFARINGER MED KOMMERCIELT ANLÆG

171 g/l.

Efter koncentrationskorrektur viser produktet et indhold på henholdsvis 3,9 g/l Cr(III) og 10,3 g/l Fe(III). Fe - indholdet er reduceret med ca. 50% mens reduktionen af Cr(III) er noget lavere, ca. 10%. (Cr(III) analysen kan grundet de meget lave værdier være forbundet med en vis usikkerhed).

Tallene viser, at 1 liter rensed krombad giver anledning til ca. 14 liter eluat (spildevand) indeholdende 2,18 g/l CrO₃, altså tabes ca. 30 gram CrO₃ pr. liter rensed krombad eller ca. 8-10% af det oprindelige kromsyreindhold. - Altså bør badet først renses, når forureningen er nået maksimal værdi.

Ad forsøg 2):

Her blev der rensed på et 2000 liter glanskrombad i kold tilstand, forurenet med Zn(II) og Ni(II). Koncentrationerne fremgår af følgende skema:

	Cr(IV)	Zn(II)	Ni(II)
Urensed bad	263 g/l	0,6 g/l	1,8 g/l
Rensed bad	221 -	0,34 -	1,0 -

Det rensede bad viser efter koncentrationskorrektur et indhold på hhv. 0,34 g/l Zn(II) og 1,0 g/l Ni(II). Zn-indholdet er reduceret med ca. 33 % og Ni-indholdet med tilsvarende ca. 34 %.

Til behandling af eluatet fra ionbytning af de 2000 liter glanskrombad (afgiftningskemikalier, strøm, vand, mandtimer etc.) er medgået ca. kr. 8000,-. Denne pris skal sammenholdes med anskaf-

4. ERFARINGER MED KOMMERCIELT ANLÆG

felse af et nyt bad og afgiftning af det gamle. Samlet medfører dette en udgift på ca. kr. 30.000,-.

Teknisk og økonomisk er forsøget med ionbytning af glanskrombadet tilsyneladende en fornuftig løsning. Også forkromningskvaliteten af det rensede og justerede bad er ret tilfredsstillende.

Men når det er sagt skal ikke glemmes, at produktion af ca. 28000 liter eluat (2000 liter (bad) gange 14 liter (eluat)) medfører behov for en væsentlig kapacitet på spildevandsrensningen.

En investering heri skal altså også medtages og vil nok virke ødelæggende på ovennævnte økonomiske resultat.

5. KARAKTERISERING AF IONBYTTEREN

5. KARAKTERISERING AF IONBYTTEREN

Ionbyttersystemet fungerer som tidligere beskrevet som et diskontinuerligt system, hvor en given mængde kromsyre pumpes ind i ionbyttermassen, hvorefter denne drænes, skylles efter med en lige så stor mængde vand, og derefter elueres med fortyndet svovlsyre. Eluatet vil da indeholde Cr(III), Fe(III) og Cr(VI), såfremt den forurenede kromsyre ikke indeholder andre metalforureninger.

I det foreliggende forsøg blev der fremstillet krombadprøver, der indeholdt Cr(III) alene, Fe(III) alene samt en blanding af Cr(III) og Fe(III), idet koncentrationerne blev varieret i et hårdkrombad indeholdende ca. 200 g/l CrO_3

De nævnte badprøver blev testet på to ionbyttermasser KATREX og Amberlite 200, der begge betegnes som resistente i kromsyre.

FORSØGSPLAN:

Ionbytterne blev testet efter følgende skema:

Amberlite 200 & KATREX i Fe(III) forurennet krombad:

(Forsøg A)

1 g/l 5 g/l 10 g/l 15 g/l 20 g/l

5. KARAKTERISERING AF IONBYTTEREN

Amberlite 200 & Katrex i Cr(III) foruren et krombad:

(Forsøg B)

5,7 g/l	7,8 g/l	10,4 g/l
---------	---------	----------

KATREX i Fe(III) & Cr(III) foruren et krombad:

(Forsøg C)

		Fe(III) g/l				
		1	5	10	15	20
Cr(III) g/l	5,7	*				*
	7,8			*		
	10,4	*				*

FORBEREDELSE AF BADPRØVER:

Der blev fremstillet et standard krombad med et indhold på 200 g/l kromsyre og et indhold på 2 g/l svovlsyre. Badet blev derefter - afhængig af ønsket sammensætning - foruren et med ferri-sulfat eller Cr(III). Cr(III) blev introduceret med brintperoxid, idet kromsyren blev reduceret ved tilsætning af brintperoxid, efterfulgt af en opvarming til 70°C. Denne metode blev valgt, da krom(III)sulfat var vanskeligt at skaffe og krom(III)oxid viste sig uopløseligt i badet. Der var visse overvejelser i retning af

5. KARAKTERISERING AF IONBYTTEREN

anvendelsen af Cr(III)klorid, men dette blev opgivet, da der måtte formodes en risiko for dannelse af mere tregyldigt krom, grundet oxidation af klorid til frit klor.

FORSØGSGENNEMFØRELSE:

Der blev i forsøgene A og B udtaget 50 ml badvæske, der blev behandlet med 30 g ionbytter af hver type (støkiometrisk overskud) i en erlenmeyerkolbe i 5 min under omrøring. Det behandlede bad blev herefter dekanteret fra og indholdet af CrO₃, Cr(III) og Fe(III) blev bestemt både før og efter behandlingen.

Forsøg A:

(KATREX-IONBYTTER)

Fe(III) g/l	Fe(III) g/l	CrO ₃ g/l	CrO ₃ g/l
før ionbyt.	efter ionbyt.	før ionbyt.	efter ionbyt.
1,0 g/l	0,39 g/l	199,2 g/l	168,3 g/l
5 -	2,25 -	199,2 -	159,2 -
10 -	5,35 -	199,2 -	160,8 -
15 -	8,56 -	199,2 -	158,4 -
20 -	11,8 -	199,2 -	162,7 -

Af skemaet fremgår, at ionbyttermassen tilsyneladende absorberer

5. KARAKTERISERING AF IONBYTTEREN

en stor mængde badvæske. Årsagen hertil skal søges i dens porøsitet. Det er derfor nødvendigt i de kommende beregninger at korrigere koncentrationen i forhold til CrO_3 -indholdet i de rensede bade, for at kunne beregne reduktionen af forureningen.

Forsøg A fortsat:

(Amberlite 200 - ionbytter)

Fe(III) g/l før ionbyt.	Fe(III) g/l efter ionbyt.	CrO ₃ g/l før ionbyt.	CrO ₃ g/l efter ionbyt.
1 g/l	0,47 g/l	199,2 g/l	161,7 g/l
5 -	2,63 -	199,2 -	155,1 -
10 -	5,84 -	199,2 -	156,7 -
15 -	7,62 -	199,2 -	159,2 -
20 -	10,84 -	199,2 -	161,7 -

Figur 4 angiver de to ionbytteres effekt (KATREX & Amberlite 200) som funktion af Fe(III) forureningen. Der er anvendt samme mængde 30 g/l i alle forsøg. De angivne resultater i fig. 4 er korrigeret for fortyndingen, der opstår ved ionbytning.

Effektiviteten af KATREX & AMBERLITE 200
test med Fe(III)

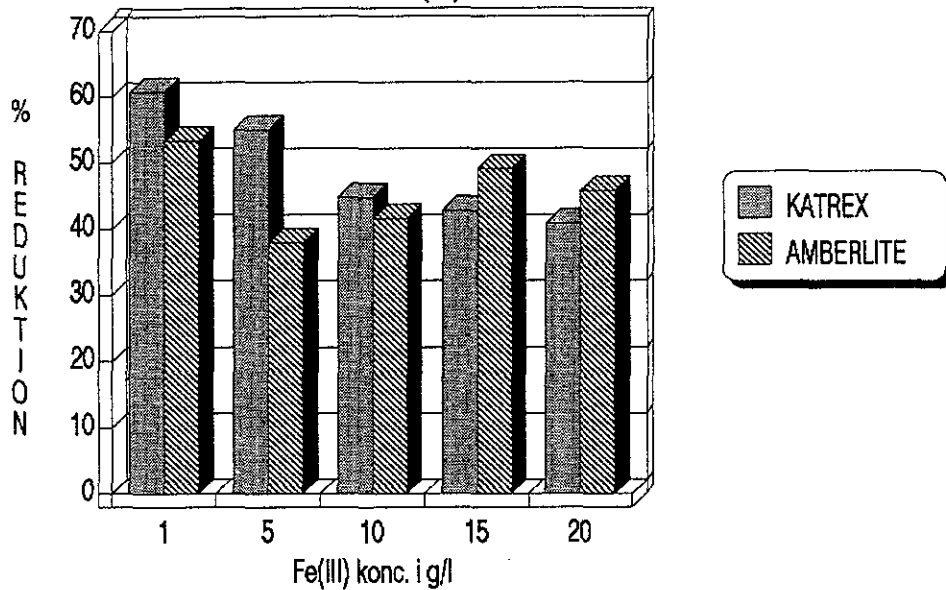


Fig. 4. Ionbyttermasse, test med Fe(III).

Delkonklusion på forsøg A:

Af søjlediagrammet fremgår, at Katrex ionbytteren for mindre mængder Fe(III) er mere effektiv end Amberlite 200. Figuren viser endvidere, at ionbytteren kun er i stand til at fjerne 60% af Fe(III) fra opløsningen, selvom der teoretisk betragtet kun er udnyttet ganske få procent af ionbytterens samlede kapacitet.

5. KARAKTERISERING AF IONBYTTEREN

Forsøg B:

Der blev ligeledes gennemført et forsøg, hvor de to ionbyttertyper blev testet med Cr(III) forurenede bad.

Forsøgsresultater:

Amberlite 200		Katrex harz	
før ionbyt. Cr(III) g/l	efter ionbyt. Cr(III) g/l	før ionbyt. Cr(III) g/l	efter ionbyt. Cr(III) g/l
5,7 g/l	2,8 g/l *	5,7 g/l	3,0 g/l *
7,8 -	5,6 - *	7,8 -	3,8 - *
10,4 -	7,9 - *	10,4 -	6,0 - *

NB:

Alle med (*) mærkede resultater er korrigeret for fortyndingsfejl, fremkommet ved behandling med ionbytter, indeholdende vand.

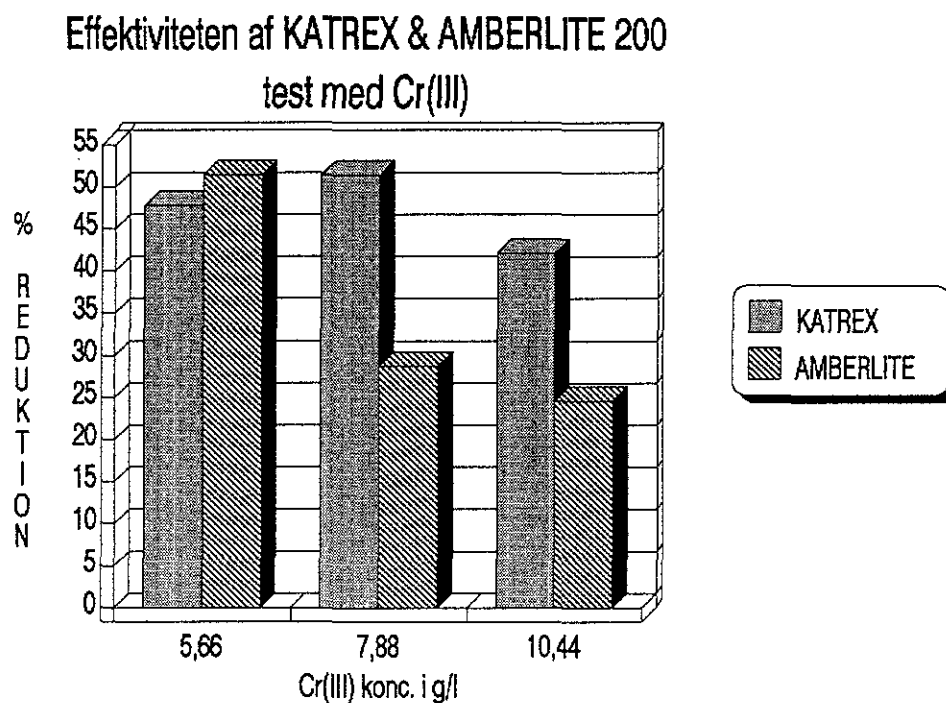


Fig. 5. Ionbyttermasse, test med Cr(III).

Konklusion B:

Figur 5 viser i lighed med resultaterne i forsøg A, at der kun opnås en begrænset reduktion af Cr(III) trods et stort overskud af ionbyttermasse. Forskellen på anvendte ionbyttermasser er dog signifikante, idet KATREX-ionbytteren beholder evnen delvist til at reducere indholdet af Cr(III) trods stigende indhold af Cr(III), medens Amberlite 200 viser en klart dårligere evne.

5. KARAKTERISERING AF IONBYTTEREN

Forsøg C:

Det blev ligeledes undersøgt, hvordan en serie krombadprøver forurenede med forskellige mængder af Cr(III) og Fe(III) blev oprenset af KATREX-ionbytteren. Amberlite 200 - ionbytteren blev udeladt, da dens evne til reduktion af Cr(III) var signifikant dårligere end KATREX - ionbytteren. Til kompensation for de forøgede mængder forurening blev der specielt i dette forsøg udtaget 50 gram ionbytter. Forsøget havde til formål at undersøge affiniteten af Fe(III) og Cr(III) til ionbytteren. D.v.s. undersøge om ionbytteren fjernede den ene ion med større effektivitet end den anden i en given blanding.

I forsøget blev der fremstillet badopløsninger med henholdsvis højt Cr(III), lavt Fe(III) og omvendt, samt opløsninger hvor begge forureninger havde høj koncentration og lav koncentration. (se iøvrigt forsøgsplan).

5. KARAKTERISERING AF IONBYTTEREN

Forsøgsresultater:

FØR IONBYTNING		EFTER IONBYTNING	
Konc. af Cr(VI)	g/l	Konc. af Cr(VI)	g/l
- - - - Cr(III)	-	- - - - Cr(III)	-
- - - - Fe(III)	-	- - - - Fe(III)	-

BAD I.			
Cr(VI)	: 195,0 g/l	Cr(VI)	: 138,4 g/l
Cr(III)	: 5,6 -	Cr(III)	: 1,0 -
Fe(III)	: 1,0 -	Fe(III)	: 0,2 -

BAD II.			
Cr(VI)	: 190,5 g/l	Cr(VI)	: 139,1 g/l
Cr(III)	: 4,5 -	Cr(III)	: 1,7 -
Fe(III)	: 20,0 -	Fe(III)	: 8,9 -

BAD III.			
Cr(VI)	: 192,2 g/l	Cr(VI)	: 140,9 g/l
Cr(III)	: 7,1 -	Cr(III)	: 2,1 -
Fe(III)	: 10,0 -	Fe(III)	: 3,3 -

5. KARAKTERISERING AF IONBYTTEREN

Forsøgsresultater fortsat:

FØR IONBYTNING

EFTER IONBYTNING

Konc. af Cr(VI) g/l
 - - - - Cr(III) -
 - - - - Fe(III) -

Konc. af Cr(VI) g/l
 - - - - Cr(III) -
 - - - - Fe(III) -

BAD IV.

Cr(VI) : 173,4 g/l
 Cr(III) : 10,4 -
 Fe(III) : 1,0 -

Cr(VI) : 124,35 g/l
 Cr(III) : 2,0 -
 Fe(III) : 0,2 -

BAD V.

Cr(VI) : 169,2 g/l
 Cr(III) : 10,4 -
 Fe(III) : 20,0 -

Cr(VI) : 121,7 g/l
 Cr(III) : 3,1 -
 Fe(III) : 8,1 -

Analyseværdierne i ovenstående tabel er ikke korrigeret for badfortyndingen, der opstår ved behandling af opløsningen med ionbytter.

Tabelværdierne er angivet i figur 6 og 7. I figurerne er der korrigeret for badfortyndingen.

Effektiviteten af KATREX

testet med Cr(III) & Fe(III)

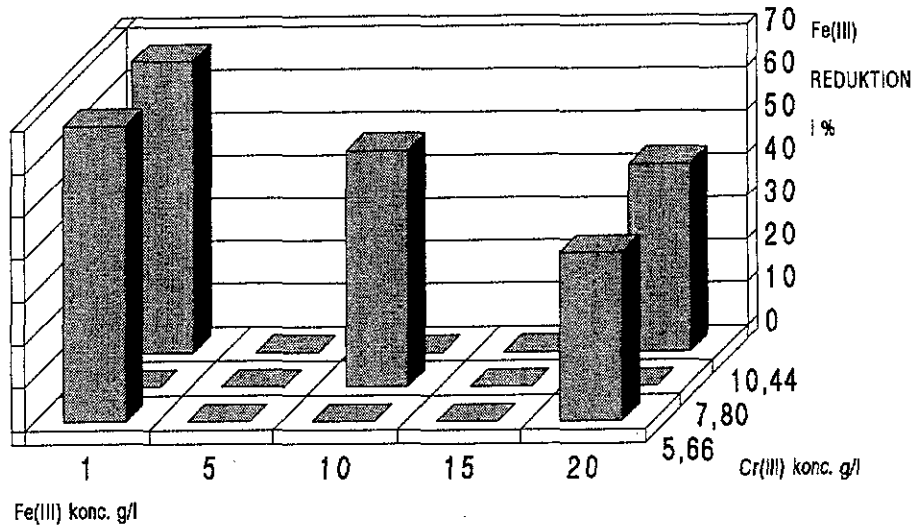


Fig. 6. KATREX, test med Cr(III) og Fe(III).

Effektiviteten af KATREX

testet med Cr(III) & Fe(III)

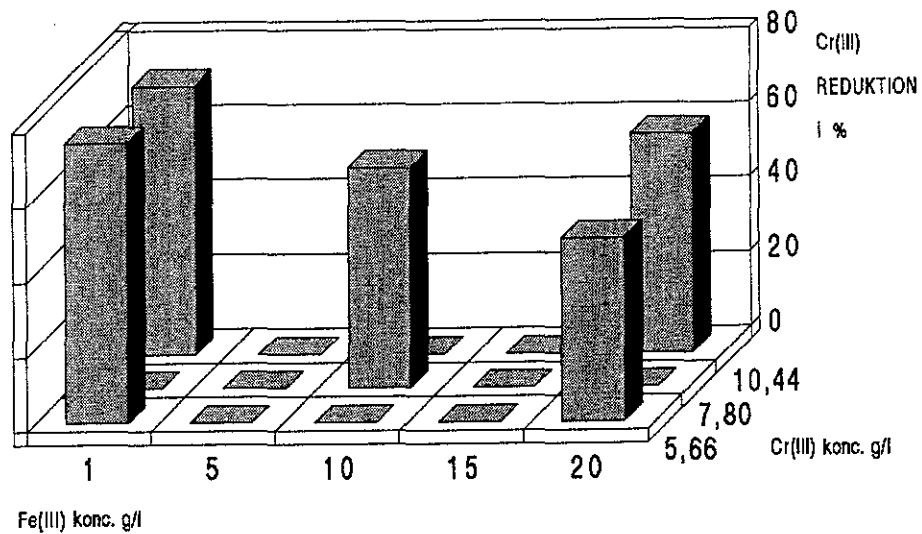


Fig. 7. KATREX, test med Cr(III) og Fe(III).

5. KARAKTERISERING AF IONBYTTEREN

Af figur 6 og 7 fremgår, at Cr(III) har en lidt større affinitet til ionbytteren end Fe(III), forskellen er dog ikke i samtlige situationer signifikant. Ved større forureningsmængder falder ionbytterens effektivitet, selvom dens kapacitet langt fra er udnyttet. - Den valgte ionbytter vil næppe kunne fjerne Cr(III) i et sådant omfang fra badet, at dette var ubrugeligt til hårdfor-kromning, hvorfor den valgte ionbytter må betegnes som anvendelig til den konkrete opgave.

FORSØG MED UDVASKNING AF Cr(VI) FRA KATREX-IONBYTTER

Der blev gennemført en undersøgelse, der skulle dokumentere problemerne vedr. udvaskning af ionbyttermassen for kromsyre.

Til forsøget blev der anvendt 50 g ionbyttermasse, der blev behandlet med 100 ml krombad (200 g/l CrO₃). Ionbyttermassen blev herefter drænet for kromsyreopløsning og skyllet med 100 ml ionbyttet vand, der efter få minutters kontakt atter blev drænet. Denne behandling blev gentaget ialt 6 gange og kromsyrekonzentrationen blev analyseret i samtlige forsøg. På figur 8 er resultaterne angivet.

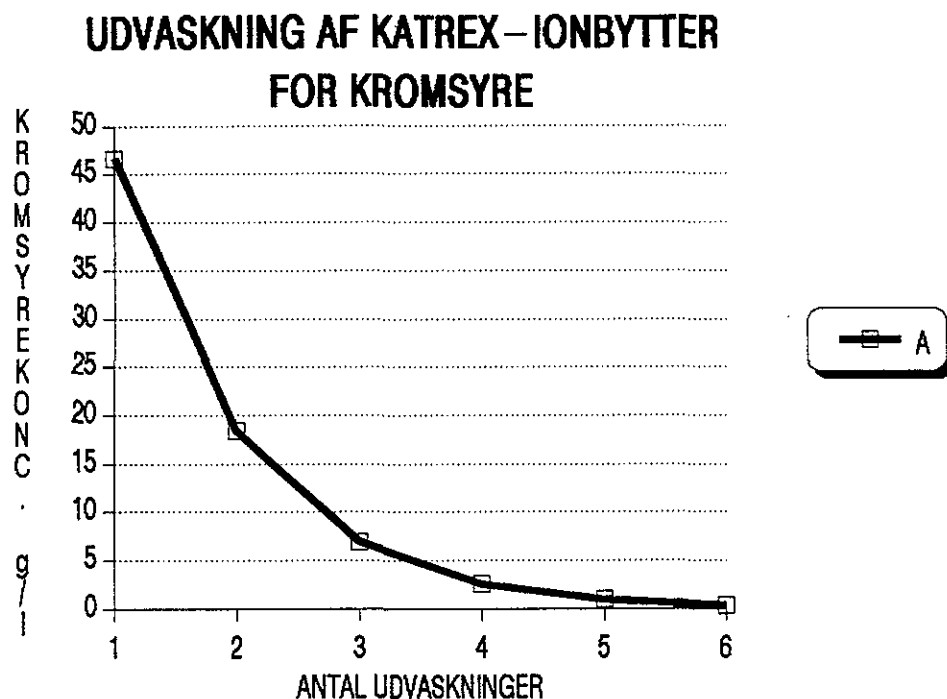


Fig. 8. Udvaskning af ionbyttermasse.

Af figur 8 fremgår, at en meget stor del af kromsyren, Cr(VI), opsuges i ionbytterens mikroporer og kun vanskeligt lader sig udvaske. Figuren viser, at skyllevandet selv efter 4 udvaskninger indeholder 2,56 g/l CrO_3 , hvilket må betegnes som en meget høj værdi. En analyse af krombadet for kromsyre før og efter ionbytning viser, at ca. 40% bliver tilbage i ionbytterens mikroporer. Efter første skylning udvaskes ca. halvdelen af den tilbageblevne mængde. - Der er hermed 20% af den oprindelige kromsyre tilbage i ionbyttermassen. - Hvis udvaskningen ikke fortsættes, men en evt. eluering med svovlsyre iværksættes, vil der tabes ca. 20% af badets oprindelige kromsyreindhold ved ionbytningen.

Dette ville imidlertid også være acceptabelt, hvis ikke den tilbageblevne kromsyre ikke blev vasket ud i skyllevandet fra ionbytteren og dermed gav problemer ved senere afgiftning af

5. KARAKTERISERING AF IONBYTTEREN

skyllevandet.

Det beskrevne anlæg anvender dette princip, hvorfor oprensning af bade for Cr(III) og Fe(III) vil være forbundet med store omkostninger til rensning af eluatet.

6. KONKLUSION

6. KONKLUSION

Der er ingen tvivl om, at kromsyreopbejdningsanlægget er i stand til at fjerne forureninger fra badet. Dette bekræftes af forsøgene, der blev gennemført med de to ionbyttertyper KATREX og Amberlite - 200, sidstnævnte fra Rohm & Haas. I forsøgene blev det konstateret, at KATREX ionbytteren var bedre til fjernelse af Cr(III) og Fe(III), dog undtaget ved høje Fe(III) koncentrationer, hvor Amberlite - 200 havde en svag tendens til større effekt. Dette har dog ingen praktisk betydning, da jernindholdet altid bør være meget lavt i et hårdkrombad. Det kan derfor konkluderes, at den anvendte ionbytter sammenlignet med et konkurrerende produkt er rimelig.

Efter selve ionbytningsprocessen, hvor det forurenede krombad bringes i kontakt med ionbytteren, drænes massen for krombad og der efterskylles med en portion vand svarende til krombadvolumenet. Herved fortyndes badet ca. 50%. Det kan derfor blive nødvendigt at bortfordampe vand kunstigt fra krombadet, hvis apparatet arbejder kontinuerligt i flere dage på et lille bad.

Problemerne kommer i virkeligheden først til syne, når ionbytteren elueres med svovlsyre. De gennemførte forsøg i afsnittet om karakterisering af ionbytteren viste, at det næsten var en håbløs opgave at vaske ionbytteren ren for kromsyre, selv efter 2. vask indeholdt vaskevandet 15 g/l kromsyre. Heraf kan udledes, at indholdet af kromsyre i eluatet vil være relativt stort, idet det tidligere er konstateret, at op mod 20% af kromsyren tabes ved rensprocessen.

Dette er i princippet et paradoks, da kromsyren ikke skulle optages af kationbytteren, men anionbytteren grundet ladningsforhold (CrO_4^{--}).

6. KONKLUSION

Årsagen skal imidlertid søges i kationbytterens mikroporøsiteter hvorfra kromsyren kun vanskeligt fjernes.

Elueringen med svovlsyre kunne ligeledes tænkes på længere sigt at give problemer m.h.t. krombadets sulfatbalance, der iøvrigt er meget kritisk. Her kunne en indtrængning af svovlsyre i ionbyttermassens mikroporøsiteter forårsage en forurening af badet med sulfat. Sulfaten kan dog senere bringes i balance i badet, men dette kræver omhyggelig overvågning af badet.

Som tidligere antydnet skyldes ophobning af Fe(III) og Cr(III) driftsmåden af badet.

1. Fe(III) ophobes grundet ætsning i badet.
2. Fe(III) ophobes grundet anvendelsen af jern som anoder
3. Cr(III) ophobes grundet forkert forhold mellem anode og katode overflade.

Hvad angår pkt. 1. kunne man investere i et bad, hvor der kun blev foretaget ætsning. Denne procedure bruges dog også af en del indenfor branchen, men desværre langt fra alle.

Anvendelsen af jern som anodemateriale (pkt. 2) burde ikke finde sted, da jernet ubetinget opløses i badet med 100% strømudbytte. Det er dog på den anden side klart, at det er nødvendigt at forkrome komplicerede geometrier indvendigt, f.eks. mindre huller

6. KONKLUSION

og dybe, smalle spor. Til sådanne opgaver er det umuligt at anvende bly som anodemateriale, da opnåelsen af tilstrækkelig stivhed af anoden, hurtig vil forårsage en skævhed og dermed uensartet pålægning af materialet. Til løsning af disse opgaver, er der opnået rimelige resultater ved anvendelsen af forblyet stål.

Selvom blybelægningen visse steder kan have porøsiter, og der vil fremkomme en ætsning i stålet, er jernforureningen bragt ned til få procent af, hvad den oprindelig ville være.

Dannelsen af Cr(III) kan ofte være et stort problem ved hårdforkromning af indvendige geometrier, f.eks. forkromning af rør med inderanode. Hvis man ikke har mulighed for at skaffe emner med udvendig geometri til forkromning, og dermed kompensere for det skæve anode - katodeforhold, må man opbygge en elektrolysecelle udenfor badet med stort anode/katode forhold, hvor igennem krombadet kan pumpes kontinuerligt for oxidation af Cr(III) til Cr(VI).

Det må derfor være rimeligt, før man går ind i overvejelser vedr. anskaffelse af et sådant udstyr, at det undersøges, hvorvidt problemet kan afhjælpes ved en gennemgang af de 3 ovennævnte forureningskilder. Investeringen i et ekstra krombad/ensretter samt et mindre forblyningsanlæg vil i langt de fleste situationer kunne løse problemet, evt. støttet af en mere optimeret produktionsplanlægning/oxidationscelle til imødegåelse af Cr(III) - problematikken.

Hårdkrombadet:

Undersøgelserne af det kommercielle system viser med tydelighed, at oprensning af hårdkrombade for uønskede tungmetaller ikke blot

6. KONKLUSION

er fordele. Eksempelvis produceres for det afprøvede anlæg mellem 120 og 180 liter surt eluat pr. time indeholdende Cr(III), Cr(VI) og Fe(III). Når badet er gennemrenset, er der tabt ca. 8-10 % kromsyre. Denne kromsyre befinder sig i eluatet og skal renses fra med konventionelle metoder: reduktion og fældning. Dette giver anledning til store spildevandsomkostninger. Alternativt må eluatet sendes til Kommunekemi og den økonomiske belastning vil her langt overstige, hvad der er forsvarligt.

Glanskrombadet:

Ved oprensning af glanskrombadet viser det kommercielle system et lidt andet billede end ved oprensningen af hårdkrombadet. Der produceres sandsynligvis samme mængde eluat (28000 liter) med tilsvarende indhold af Cr(III) og Cr(VI). Tilsyneladende er ionbytterens effekt bedre over for divalente ioner Zn(II) og Ni(II) end over for trivalente ioner Fe(III) og Cr(III) - med en reduktion på ca. 1/3 af begge divalente metaller.

Økonomi:

Den driftsøkonomiske undersøgelse i forbindelse med glanskrombadet har umiddelbart vist et fornuftigt resultat: ca. kr. 8000,- totalt for oprensningen, sammenholdt med nyopsætning og destruktion af gammelt bad til ialt ca. kr. 30000,-.

Tilsvarende undersøgelser har ikke kunnet gennemføres med hårdkrombadet, men da rensningsgraden herfor (med trivalente metaller) er mindre end for glanskrombadet (med divalente metaller) er driftsøkonomien herfor sandsynligvis væsentlig dårligere.

Dette skal sammenholdes med produktion af den store mængde eluat/spildevand. En forudsætning for overhovedet at opnå økonomi i systemet er tilstedeværelsen af et spildevandsrensningsanlæg med

6. KONKLUSION

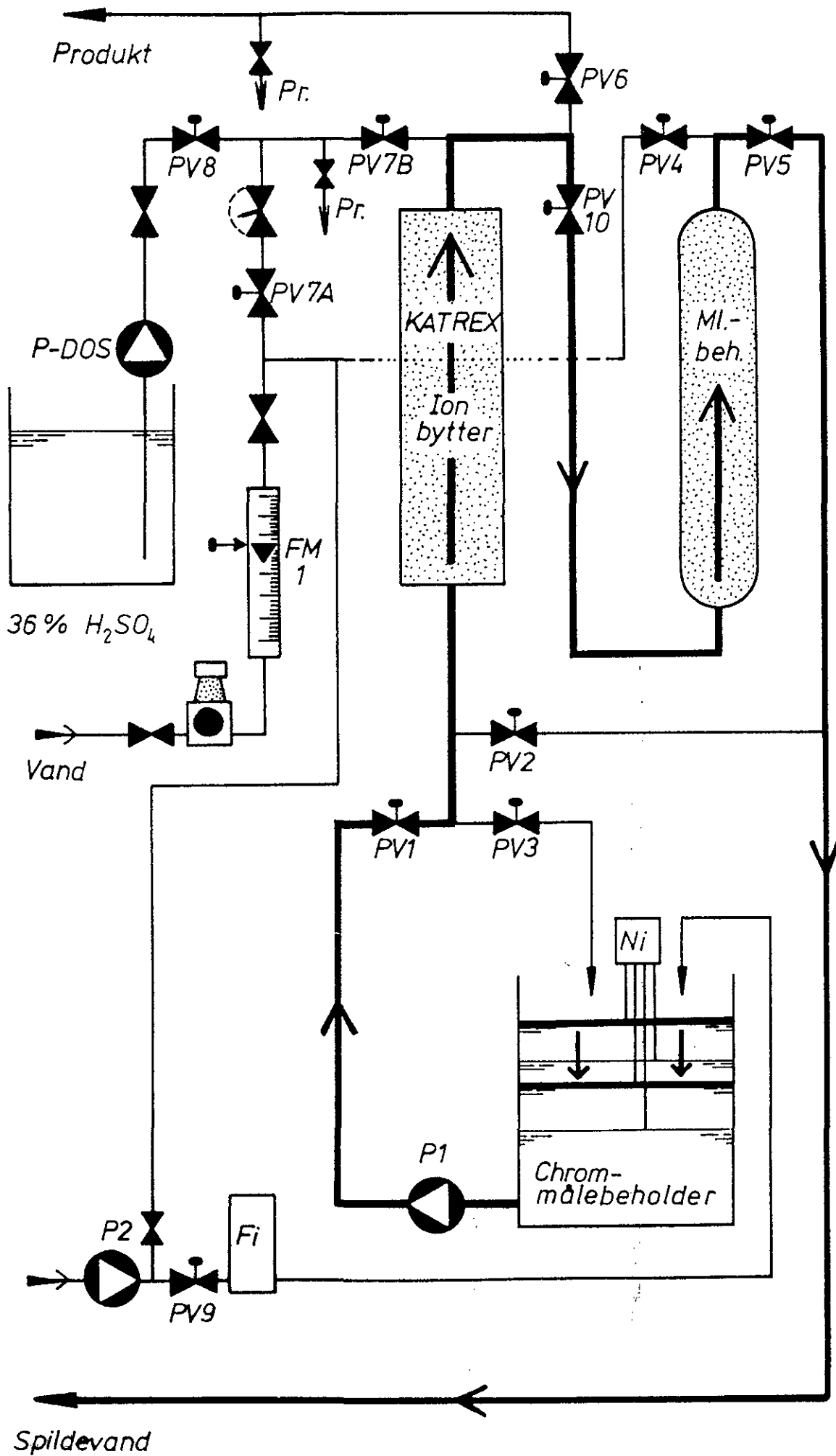
tilstrækkelig kapacitet. Der skal herfor til ovennævnte drifts-økonomiske betragtninger medregnes investering i og forrentning af spildevandsrensningens anlægget.

Forudsætningen for den kommercielle ionbytters tekniske og økonomiske anvendelse er altså tilstedeværelsen af et komplet spildevandsrensningens anlæg til behandling af eluatet fra ionbyttereren. En anden løsning med aflevering af eluatet til Kommunekemi er økonomisk uacceptabelt.

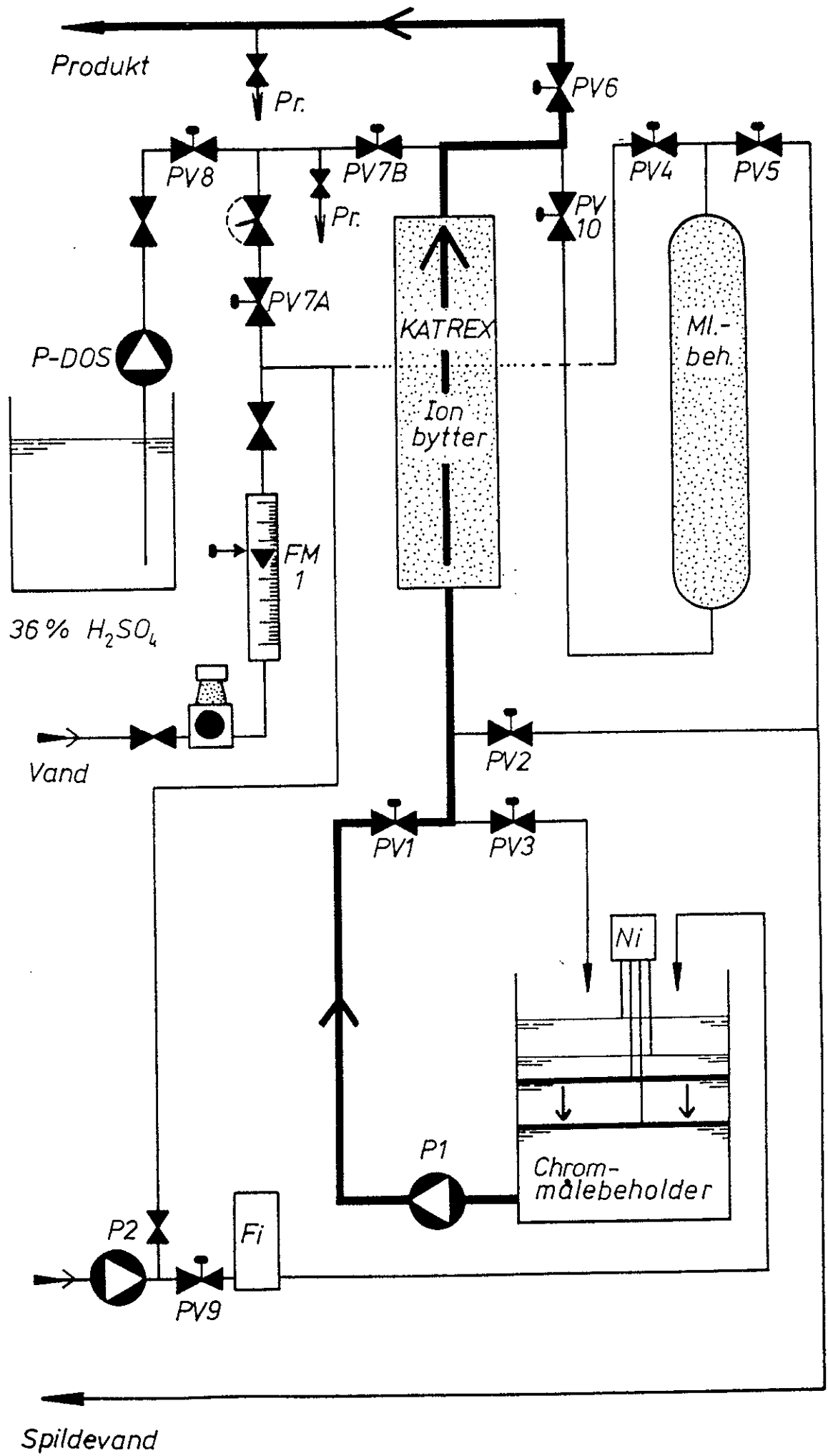
7.APPENDIX

7.APPENDIX

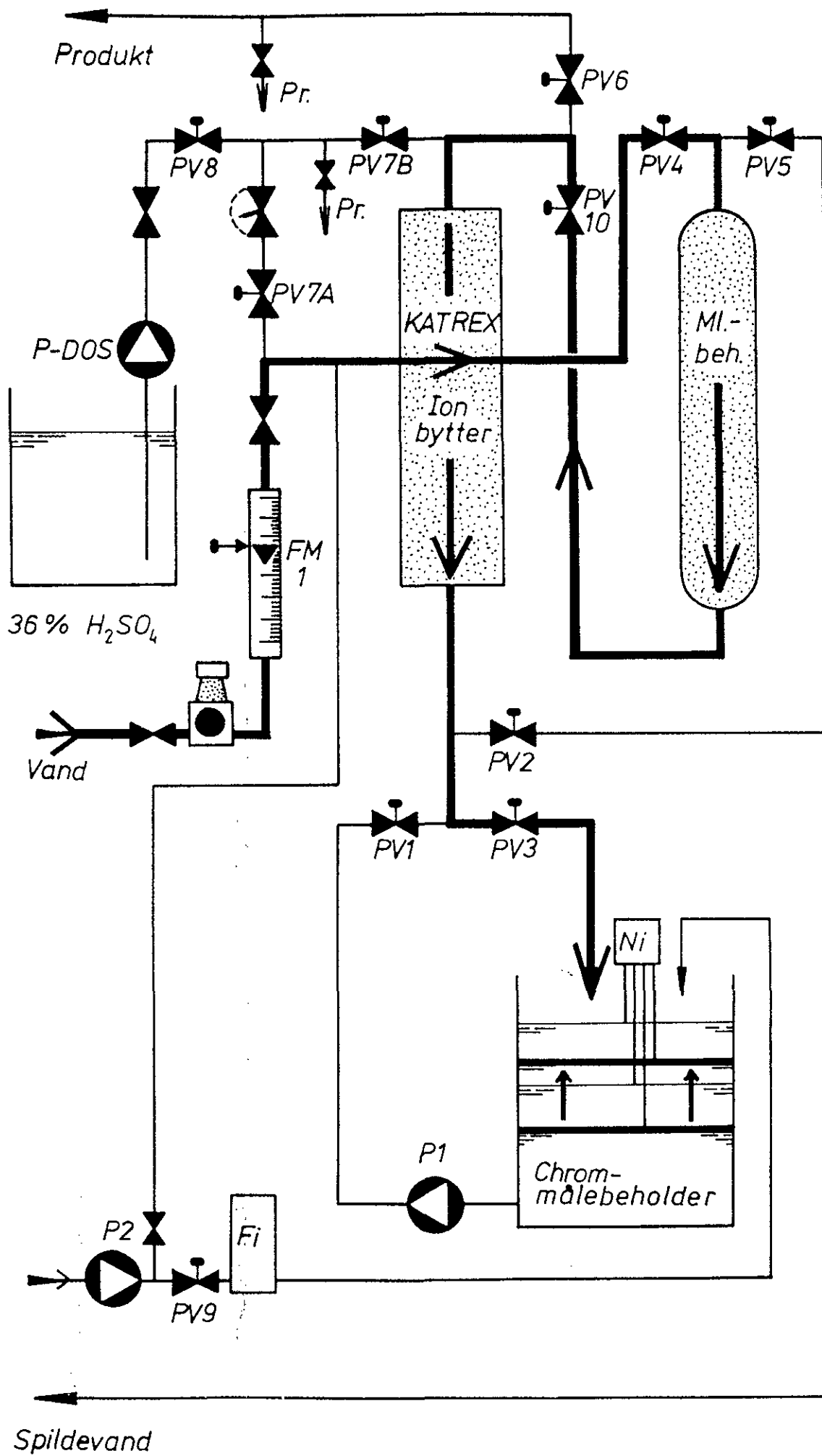
① FORTRÆNGNING



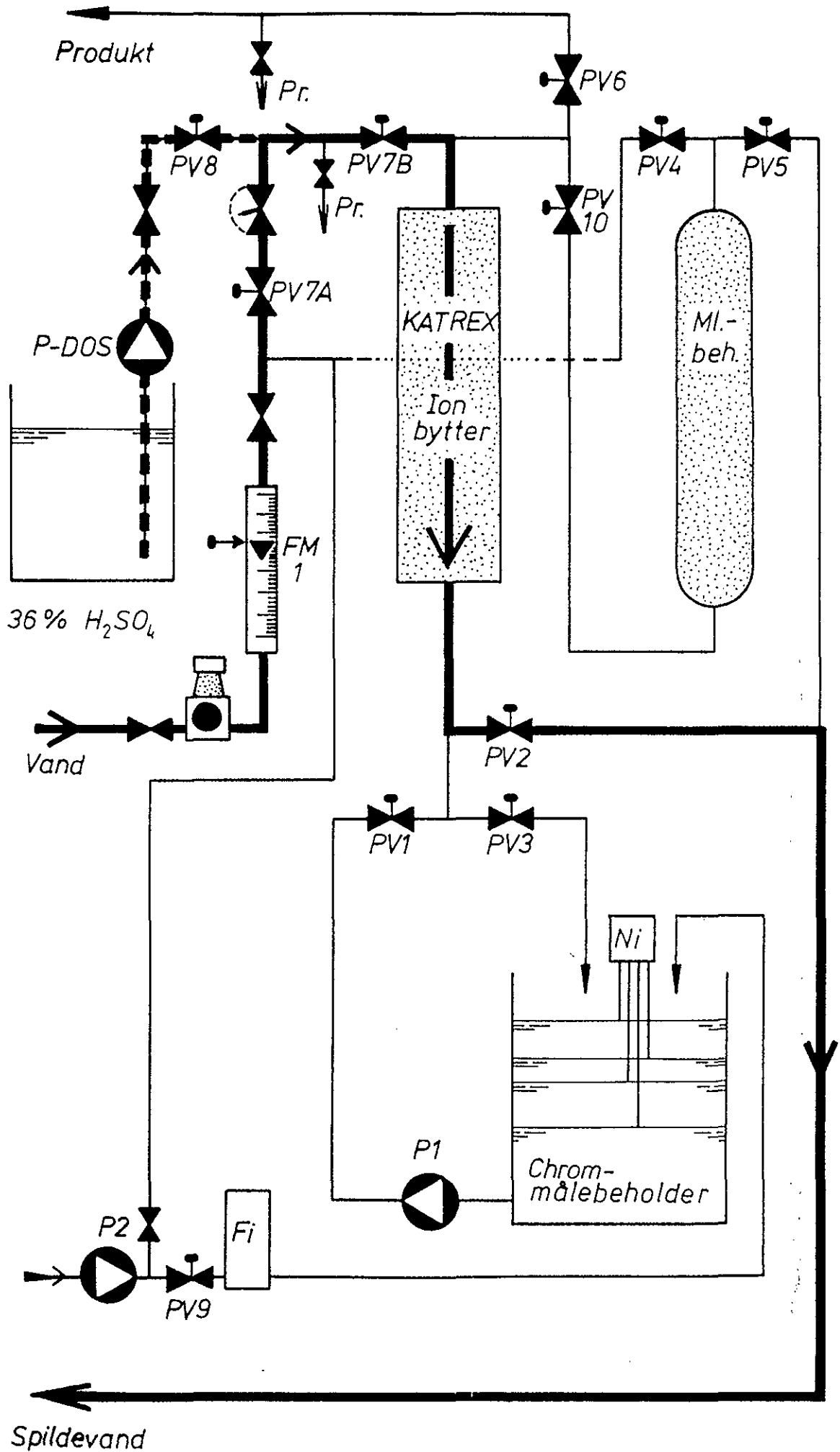
② PRODUKT



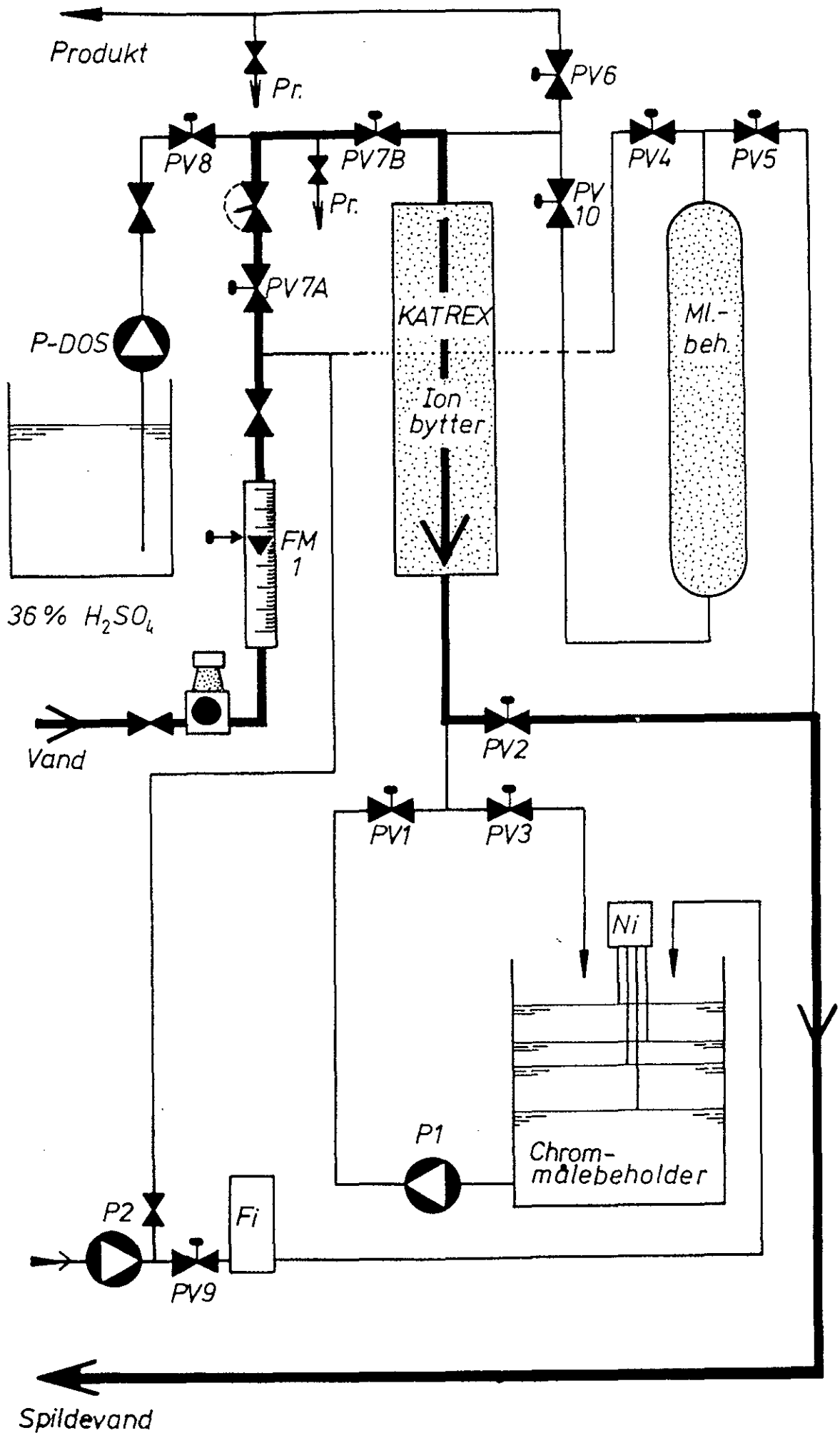
③ MODSKYL



④ REGENERERING



⑤ SKYL



⑥ CHROMBAD-TILFØRSEL

