

Regenerace mořicích kyselin s využitím membránových technik

*Přednáška pro konferenci: Membránové procesy pro udržitelný rozvoj – MEMPUR 2017
Univerzita Pardubice, fakulta chemicko-technologická
29.5. až 1.6. 2017*

*Pavel Váňa, ředitel pro výzkum a vývoj,
EKOMOR, s.r.o., Lískovec 397, 739 30 Frýdek Místek*

Vysocelegované oceli jsou 3. nejrozšířenější kovovou komoditou (34 mil. t/rok) a jejich výroba se zvyšuje. Jedná se o oceli nebo slitiny s vyššími obsahy legujících prvků, především Cr a dále např. Ni, Mo, Mn, Si, Al. Díky chemickému složení kovové matrice a složení pasivační, povrchové vrstvy (vysoký obsah Cr_2O_3), vykazují např. vysokou chemickou odolnost, pevnost a tepelnou stálost (kyselinovzdorné, žáruvzdorné, žárupevné).

Podle struktury mřížky lze vysocelegované oceli na:

- austenitické (Cr 16 – 35 %, Ni 7 – 26%, Mo < 6 %, C < 0,12 %, N_2 < 0,5%, Cu, Mn, S),
- feritické (Cr 13 – 30 %, C < 0,1%, Si < 1 %, Mo < 4,5 %),
- martenzitické (Cr 12 -18 %, C 0,05 – 1,2 %, Ni < 7 %, Mo do 3 %, Ti),
- duplexní (Cr 19 – 28 %, Mo < 5 %, Ni < 7 %).

Roční světová produkce dlouhých výrobků (dráty, tyče, trubky) činí cca 14,6 mil. t a na mořicích linkách dodaných naší společností se omoří cca 3,76 % z této produkce. Od roku 1995 dodal EKOMOR do zahraničí 16 linek pro moření svitků drátu z vysocelegovaných ocelí, které ročně omoří okolo 550 000 t drátu a tyčí. Linky jsou určeny k mezioperačnímu moření po tažení nebo žihání. Roční kapacita jednotlivých linek se pohybuje mezi 8 – 110 kt mořeného zboží.. Spotřeba kyselin k moření drátů ve svitcích činí u HNO_3 (63 %) cca 30 kg/t a u HF (73%) cca 10 kg/t.

EKOMOR je jediným dodavatelem mezioperačních mořiren pro moření vysocelegovaných ocelí a slitin v ČR. Tyto mořicí linky v ČR už nemáme, protože výroba vysocelegovaných ocelí skončila v letech 1993 – 1994.

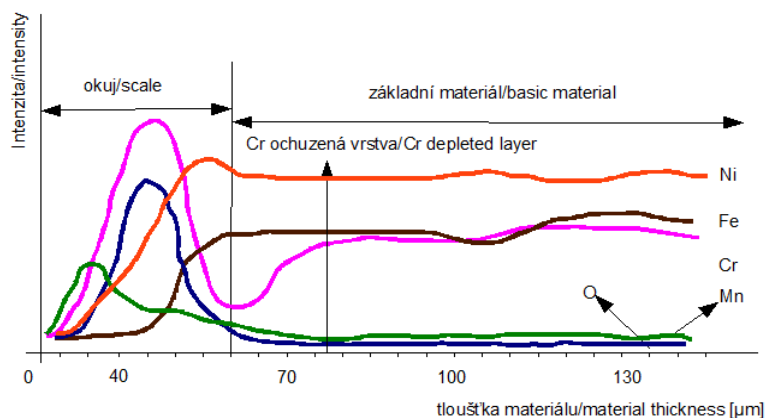
V České a Slovenské republice existují pouze tzv. komerční mořírny (11 linek), ve kterých se výrobky z austenitických ocelí (např. po svařování) moří a pasivují. Sedm z těchto linek dodával EKOMOR, roční kapacita jednotlivých linek se pohybuje mezi 1,5 – 4 kt.

Při zpracování ocelí za vyšších teplot (válcování, tažení, žihání, chlazení po tváření) dochází na povrchu k tvorbě oxidických vrstev – okují. Ty se liší od matrice teplotní roztažností, tvrdostí a křehkostí a nelze je tvářením plasticky deformovat. Proto se před dalším mezioperačním zpracováním odstraňují mořením.

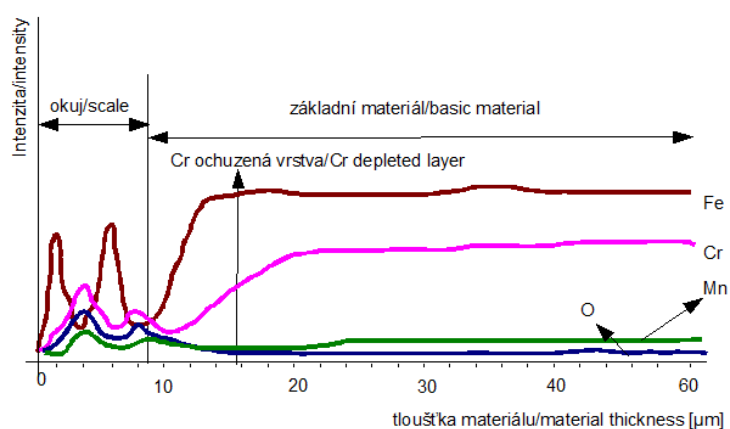
Vedle oxidů železa obsahuje okuj i jednoduché oxidy legujících prvků Cr, Ni, Mn, V, Ti, Mo, Al, Si a Cu i směsné oxidy – spinely/ $(\text{Me}^{\text{II+}}\text{O})\cdot(\text{M}^{\text{III+}}\text{O}_3)$ / – kde Me a M jsou obecně kovy. Jednoduché oxidy jsou Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO, CrO, Cr_2O_3 , NiO, MoO_3 , SiO_2 a směsné oxidy např. $\text{FeO}\cdot\text{NiO}$, $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{CrO}_3$, NiFe_2O_4 , FeCr_2O_4 , $\text{Fe}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$, Fe_2SiO_4 .

Tloušťka okuje u drátů je 20 – 100 krát větší než u pásu. U austenitických drátů z oceli AISI 304 při teplotě 1040 – 1065 °C a době žihání 30 – 60 min je mezi 13 – 23 μm a u AISI 430 při stejné atmosféře, době žihání a teplotě 790 – 845 °C je 12 – 17 μm .

Metodou GDOS byly sledovány hloubkové profily rozložení prvků v okuji a matrici u drátů z austenitické a feritické oceli, jejich průběh je znázorněn na obr. 1 a 2.



Obr. 1: Schematické rozložení prvků na povrchu austenitické oceli (AISI 304).



Obr 2: Schematické rozložení prvků na povrchu feritické oceli (AISI 430).

Pro představu uvádíme porovnání obsahu (hm. %) některých prvků v okujové vrstvě a základní matici u některých antikoročních ocelí a slitin (tabulka 1).

Tabulka 1: Obsah prvků v matici a v okujové vrstvě vybraných ocelí a slitin v hm. %

	O	Mn	Si	Cr	Fe	Ni	Ti	Al	Cu
AISI 304	-	1,5	0,6	18	70	10	-	-	-
okuj	34,0	1,5	-	14,4	49,6	0,5	-	-	-
AISI 430	-	1,1	0,8	17	80	-	-	-	-
okuj	37,0	2,7	0,4	34,0	22,6	0,9	-	-	-
Ni/Cr/Fe	-	-	-	23	14	61	-	-	-
okuj	42,7	-	-	50,2	1,1	2,9	2,2	0,9	-
Ni/Cu/Fe	-	1,0	-	-	1,5	66	-	-	31,0
okuj	27,8	0,9	-	-	1,3	46,2	-	-	23,8
Ti	-	-	-	-	-	-	99,2	-	-
okuj	48,5	-	-	-	-	-	51,5	-	-

Postupy používané k moření vysocelegovaných ocelí

Pro moření feritických a rychlořezných ocelí se využívá kyselina chlorovodíková (HCl) a kyselina sírová (H₂SO₄), pro austenitické oceli a slitiny především směsí kyseliny dusičné (HNO₃) s kyselinou fluorovodíkovou (HF) nebo kyseliny sírové (H₂SO₄) s kyselinou fluorovodíkovou (HF) a peroxidem vodíku (H₂O₂).

K urychlení moření v kyselinách nebo směsích se předřazují postupy, které moření urychlují:

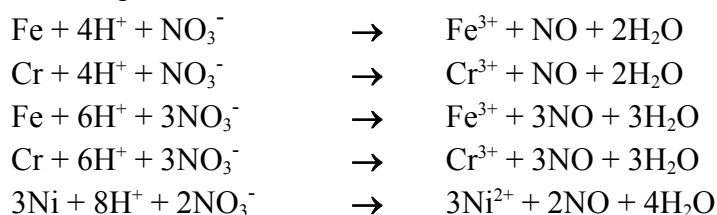
- mechanické odokujení (tryskání, lámání, ohýbání) – svitky drátů, pás;
- KMnO₄ + NaOH (feritické oceli) – drát, trubky;
- elektrolyza v roztocích Na₂SO₄, NaOH, H₂SO₄ – pás;
- elektrolyza v taveninách (NaOH, KOH) – drát, trubky;
- oxidační tavenina (NaOH, NaNO₃, KNO₃);
- redukční tavenina (NaOH, NaH).

Postupy způsobují fyzikální nebo chemické změny okuje a následné moření v kyselinách je snazší. Kratší expoziční časy v kyselinách, případně nižší koncentrace nebo teplota kyselin snižují zároveň hmotnostní úbytky při rozpouštění základního kovu.

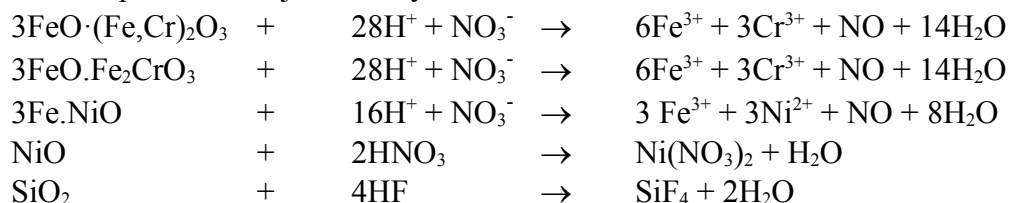
Nejčastěji je k moření ušlechtilých ocelí používána směs HNO₃ + HF. Kyselina fluorovodíková je slabá kyselina se silným sklonem k tvorbě komplexních fluoridů kovů a kyselina dusičná je silná kyselina s oxidačními účinky. V první stupni moření se rozpouští oxidy kovů a základní matrice, ochuzená o chrom, kyselinou dusičnou a následuje tvorba fluoridových komplexů (Fe,Cr) reakcí s HF. Se zvyšující se koncentrací komplexních fluoridů se rozpustnost komplexů snižuje a začnou vypadávat ve formě kalů. Obsah kyseliny dusičné u austenitických ocelí činí 14 – 18 hm. % a 3 – 5 hm. % kyseliny fluorovodíkové. Teploty lázně jsou až 65 °C. Směs nejlépe rozpouští železo a chrom, což souvisí se snadným vznikem fluorokomplexů. To je ale zároveň příčinou snadného přemoření martenzitických a feritických ocelí v těchto směsích. Vyšší obsahy HF podporují rozpouštění základní matrice, malé obsahy udržují malou rychlost moření. Pro moření feritických a martenzitických ocelí se používají nižší koncentrace kyselin, např. 8 hm. % HNO₃ + 1 – 3 hm. % HF při 40 °C nebo 10 hm. % HNO₃ + 0,7 – 1 % HF buď za teploty okolí, nebo dokonce za chlazení (exotermická reakce).

Přehled reakcí probíhajících při moření ve směsné kyselině:

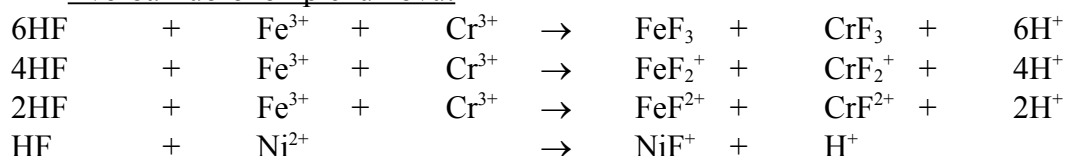
Rozpouštění základního materiálu:



Rozpouštění okujové vrstvy:



Tvorba fluorokomplexů kovů:



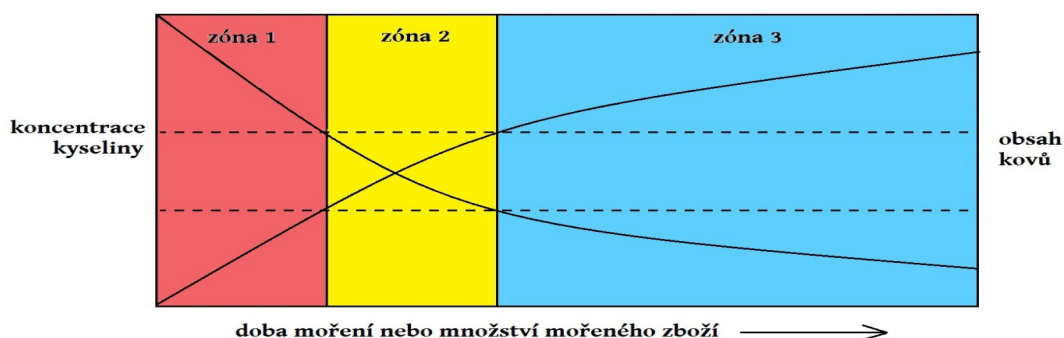
Teplotní intervaly stability komplexů:

20 – 45°C	FeF ₃ , FeF ₂ ⁺ , CrF ₃ , CrF ₂ ⁺
46 – 65°C	CrF ₂ ⁺ , FeF ₂ ⁺ , CrF ²⁺ , FeF ²⁺
65 – 75°C	CrF ²⁺ , FeF ²⁺ , (Cr ³⁺ , Fe ³⁺)

Během moření stoupá obsah rozpuštěných kovů a obsah volné kyseliny se úměrně snižuje. Rozpouštěcí schopnost lázně postupně klesá a při dosažení určité koncentrace kovů, resp. obsahu volné kyseliny, je rychlost moření malá a lázeň se označuje jako vyčerpaná.

Obrázek č.3 znázorňuje obecně sycení mořící kyseliny kovy a ekvivalentní pokles obsahu volné kyseliny.

Vztah mezi obsahem kovů a volnou kyselinou v mořící lázni



Chování mořící lázně lze rozdělit na tři části:

- Čerstvá mořící lázeň (červená) s nejvyšší rychlostí moření – vytváří podmínky pro přemoření povrchu, hmotnostní úbytky jsou nejvyšší a nejvyšší je i spotřeba kyseliny k moření.
- Střední část (žlutá) – stejnoměrná kvalita omořeného povrchu a stále dostatečná rychlost moření.
- Konečná část (modrá) – špatná kvalita povrchu se zbytky okují, dlouhé mořící časy.

Praktickou ukázkou jsou doby moření z dodávky mořirny vysocelegovaných drátů v Indii. Doba moření v červené oblasti ve srovnání s modrou částí je cca 2,3 x vyšší.

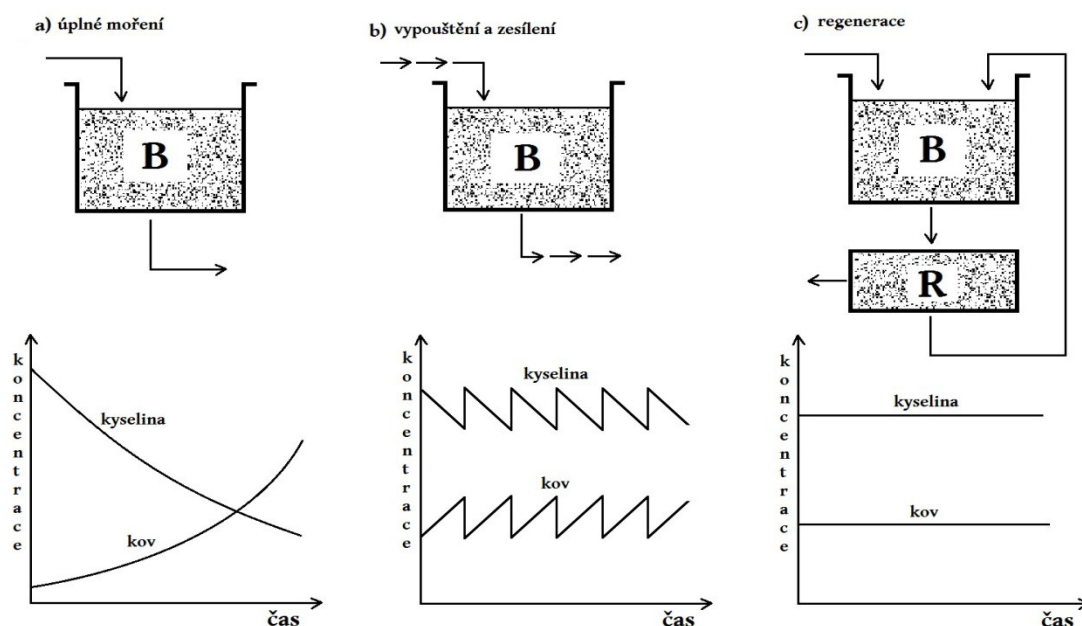
Potřebná doba (v minutách) pro omoření svitků drátů:

1. den	2. den	3. den
45,7 min.	77,3 min.	109,9 min.

Požadovaný obsah volné kyseliny lze v mořicí lázni udržovat přidávkou koncentrované kyseliny a vody, kterými se nahrazuje odebíraná, využitá kyselina. Varianty nabízí následující obrázek.

Průběh obsahu volné kyseliny a rozpouštěných kovů při různých podmínkách provozu lázně

B - mořicí lázeň
R - regenerace



V případě jediné mořicí vany to však znamená vypouštění a zneškodnění relativně velkého množství volné kyseliny (neutralizace, odvoz za úplatu). V praxi se volí vícestupňové moření (3 – 5 mořicích van v kaskádě), kdy první vana ve směru toku materiálu obsahuje nejvíce rozpouštěných kovů a poslední skoro čerstvou kyselinu s minimálním obsahem kovů. Čerstvá kyselina se přivádí do této vany a postupně, samovolně (hladinové přepady) nebo řízeně (čerpáním), postupuje proti pohybu materiálu.

Je zřejmé, že nejlepší variantou je použití regenerace kyseliny, která umožní kontinuálně či diskontinuálně odstraňovat buď rozpouštěné kovy z mořicí kyseliny, anebo regenerovat z mořicí lázně volnou nebo i vázanou kyselinu, a regenerát vracet do mořicí lázně. Regenerace sníží spotřebu mořicích kyselin, množství odpadních mořicích lázní, případně oplachových vod.

Konstantní složení lázně (stálá rychlost moření) znamená, že jsou vytvořeny technologické podmínky pro automatický pohyb zboží v lince, případně pro efektivnější využití dalších technologických parametrů (teploty, laminárního nebo turbulentního vedení kapaliny k povrchu atd.), sloužících k intenzifikaci procesu.

Hlavně u velkých vysokorychlostních mořicích linek pásů, u nichž by spotřeby kyselin byly obrovské, je použití regenerace nezbytné.

V čem regenerace spočívá a které metody regenerace směsi kyseliny dusičné s fluorovodíkovou jsou nejběžnější?

Směs kyseliny dusičné a fluorovodíkové (obvykle v počáteční koncentraci 15 – 18 % HNO_3 a 3 - 5 % HF) je určena především pro moření austenitických ocelí a slitin. Kyselina dusičná působí jako oxidační složka, rozpouštějící oxidy Fe, Ni a Cr a rovněž chromem ochuzenou vrstvu

přiléhající k okuji, a kyselina fluorovodíková následně převádí kovové ionty do fluoridových komplexů.

V důsledku silné afinity fluoridů k rozpuštěným kovům, dochází k tvorbě komplexních fluoridů a k výraznému snížení mořicího účinku. Pokud obsah kovů v kyselině překročí 50 – 60 g/l, začnou krystalizovat fluoridy železa i chromu a lázeň musí být vypuštěna. Jako vyčerpaná lázeň se proto označuje při koncentraci kovů mezi 25 – 35 g/l, která však obsahuje skoro polovinu původního obsahu volné kyseliny. Většina používaných regeneračních postupů je založena na oddělení této volné tzn. nezreagované kyseliny a postupy se označují jako částečná regenerace. Volná kyselina je oddělena fyzikálně-chemickými postupy a vracena zpět do mořicí lázně. Zbylá část vázaných kyselin odchází ve formě odpadního odkyseleného roztoku spolu s kationty kovů do neutralizace (vápenným mlékem), kde se vysráží a oddělí neutralizační kaly Me(OH)_x a CaF_2 , zatímco $\text{Ca(NO}_3)_2$ zvyšuje solnost vod.

Hodnotíme-li postupy částečné regenerace z hlediska účinnosti pro jednotlivé kyseliny, pak pro HF je stupeň regenerace, díky tvorbě komplexů, nižší, než u HNO_3 . Množství neutralizačních kalů u postupů s částečnou regenerací a bez regenerace jsou prakticky stejné a stejné je i jejich chemické složení. Množství vypouštěných NO_3^- se sníží maximálně na 50 % a množství F^- se vzhledem k minimální rozpustnosti CaF_2 nemění.

Pro představu uvádím obsahy kovů v odpadních mořicích lázních. Lázeň č. 1 pochází z mořírny drátů z vysocelegovaných ocelí a slitin v Německu a lázně č. 2 a 3 z komerčních moříren austenitických ocelí v České republice. U drátů byla před mořením předřazena redukční tavenina a alkalický manganistan draselný, komerční mořírny pracují pouze se směsnou kyselinou. Zatímco u komerčních moříren je sortimentní skladba omezená pouze na austenitické oceli, v drátové mořírně se moří daleko širší sortiment. Tomu odpovídá i přítomnost některých kovů.

Tabulka 2: Analýzy odpadních mořicích lázní.

	c [mg/kg]		
	Lázeň č.1	Lázeň č.2	Lázeň č.3
Ag	< 1	< 1	< 1
Al	37,0	29,5	13,7
B	760	< 0,09	< 0,09
Ba	< 0,09	0,78	< 0,09
Be	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Ca	127	37,6	70,0
Cd	1,38	0,44	0,43
Co	1150	51,0	54,4
Cr	2458	5171	5274
Cu	30,1	85,2	92,8
Fe	38367	21691	22916
K	< 5	11,3	< 5
Li	< 5	< 5	< 5
Mg	11,1	12,3	4,27
Mn	256	430	381
Mo	461	119	121
Na	143	13,9	4,27
Ni	1519	2664	2689
Pb	< 1	< 1	< 1
Se	< 5	< 5	< 5
Sn	< 5	< 5	< 5
Si	320	245	217
Ti	1,38	15,2	4,44
V	59,7	22,5	22,0
Zn	7,69	13,9	10,1
P	51,9	12,5	245
S	122	13,1	22,2
W	266	7,67	8,53

Regenerační metody používané při moření vysocelegovaných ocelí.

Částečné regenerace

- retardace
- difuzní dialýza
- kapalinová extrakce
- elektrodialýza
- nanofiltrace

Totální regenerace

- termická regenerace
- nízkoteplotní, chemická regenerace (NTCHR)
- Kawasaki – kapalinová extrakce
- bipolární membrány
- Outokumpu proces

Regenerační postupy pro částečnou regeneraci:

Nejrozšířenější regenerační postupy jsou retardace a difuzní dialýza. První metoda má ve světě okolo 300 realizací a druhá 80. Ostatní metody mají max. 2 realizace, jejich rozšíření brání technologická náročnost. Retardace i DD vyžadují v předúpravě dokonalé oddělení nerozpustných

mořicích kalů (2–3 stupňová filtrace), které zanášejí iontoměniče i membrány a výrazně snižují jejich životnost.

Difuzní dialýza DD využívá iontově-selektivní membrány anexového typu. Odpadní kyselina, po odstranění pevných částic, proudí podél iontově-selektivní membrány a na opačné straně v protiproudu proudí vypírací (stripovací) voda. Volné anionty (NO_3^- , F^-) silných disociovaných kyselin prostupují membránou z koncentrovanější fáze do fáze méně koncentrované (voda), kde díky souběžnému transportu H^+ iontů a opačnému transportu OH^- iontů se vytváří regenerovaná kyselina. Membrány zabraňují svým pozitivním nábojem průchodu kationtů. Protože však nejsou dokonalé, prochází i malý podíl kovových kationtů (Me^{x+}) a část komplexů MeF_y . Pro rychlost proudění médií se uvádí 0,5 – 3 m/hod, teplota mezi 40 – 50°C a pro směšnou kyselinu obsah kovů mezi 25 – 35 g/l. Hnací silou DD je koncentrační gradient mezi roztoky, vyšší výkony vyžadují větší plochu membrán. Stupeň regenerace volných kyselin je pro HNO_3 82 – 93 % a pro HF 80 – 90 %.

Výhodou DD je poměrně dobré selektivní dělení, energeticky nenáročný proces, jednoduché a levné řízení procesu. Prostorové nároky jsou vyšší než u RTP.

Nevýhodou je vysoká cena membrán a nižší životnost membrán.

Retardační proces (RTP) – využívá rovněž iontově-selektivní vlastnosti iontoměničů.

Postup byl patentován firmou Dow-chemical v roce 1963. V současnosti zařízení dodává např. kanadský Eco-tec, německý Steuler a švédský Scanacon. Kyselý roztok se solemi kovů proudí zdola nahoru vrstvou slabě bazického anexu vhodné granulometrie. Anionty příslušné volné kyseliny se adsorbují, roztok obsahující soli kovů prochází. V okamžiku nasycení se mění absorpční fáze ve fázi vytěšňovací a desorpční.

Regenerovaná kyselina musí být, stejně jako u DD, předem zbavena mechanických nečistot a ochlazená na méně než 40°C. Stupeň regenerace volných kyselin je pro HNO_3 82 – 93 % a pro HF 80 – 90 %.

Pro představu uvádím starší provozní údaje německé Keramchemie o RTP různých, kyselých mořicích lázní (tabulka).

Tabulka 3: Příklady RTP kyselých mořicích roztoků.

• Složky lázně (g/l)	• Lázeň	• Regenerát	• Odpadní voda
• HNO_3	• 125	• 115	• 5-10
• HF	• 30	• 25-28	• 3-5
• Kovy (Fe, Cr, Ni)	• 30	• 13	• 15
•	•	•	•
• H_2SO_4	• 130	• 120-125	• 5-10
• Fe	• 60	• 28	• 32
•	•	•	•
• H_2SO_4	• 180	• 170-175	• 5-10
• Al	• 10	• 5	• 5
•	•	•	•
• H_2SO_4	• 130	• 120-125	• 5-10
• Cu	• 25	• 10	• 14
•	•	•	•
• H_2SO_4	• 150	• 130-140	• 10-15
• HNO_3	• 50	• 35-45	• 5-10
• Zn	• 50	• 19	• 29

Srovnání DD a RTP

DD a RTP jsou nejrozšířenější způsoby částečné regenerace směsných kyselin. Podle informací společnosti Eco-tech (2002) je RTP proces rozšířen podstatně více než DD. Od r. 1978 společnost instalovala přes 70 zařízení ve 30 zemích. Množství zařízení dodaných s DD odhaduje na méně než 10. Podle starších informací (Rituper, 1993) instalovala Keramchemie 30 zařízení RTP a 5 DD.

Švédská firma Scanacon je největším dodavatelem RTP zařízení, přesnou produkci neznáme, odhadujeme množství dodaných RTP na 150 - 200. Dodávali jsme jejich zařízení v rámci naší dodávky mořírny firmě Sandvik.

Následně uvádím některé údaje z výzkumného materiálu firmy Steuler z r. 2007, který mapoval 14 mořírny nerezavějících ocelí v Německu a Švédsku (tabulka 4), z nichž 2 využívaly DD, 6 RTP a 1 blíže nespecifikovanou regeneraci. Z linek odpadalo celkem 14 m³/hod (111 000 m³/rok) směsné kyseliny a 11 m³/hod (87 000 m³/rok), tedy 79 % odpadních kyselin bylo regenerováno. Další 2 tabulky uvádějí výsledky provozních analýz pro DD (tabulka 5) a RTP (tabulka 6).

Tabulka 4: Přehled odpadů mořírny nerezavějících ocelí v Německu a Švédsku

Č.	Země	Závod	Výrobek	Objem odpadní kyseliny	Druh regenerace	Fe (g/l)	Si (g/l)	Cr (g/l)	Cu (g/l)	Ni (g/l)	Mo (g/l)	Mn (g/l)	Mořící Lázeň	Koncentrace
1	D	TKN 1a	teplý pás	3 m ³ /h	DD+ED	26-38	0,3-0,4	0,5-0,9	0,14	0,4-0,7	0,27-0,29	0,36-0,4	HF HNO ₃	
2	D	TKN 1b	studený pás	1 m ³ /h	DD+ED	20-37	0,3-0,4	0,3-0,7	0,096	0,3-0,4	0,27-0,4	0,34-0,48	HF HNO ₃	
3	D	TKN 2			retardace								HF HNO ₃	
4	D	TKN 3a		0,7 m ³ /h		21-28		5-7		3,5-5			HF HNO ₃	
5	D	TKN 3b		0,4 m ³ /h		14-21		3,5-5,5		2,5-3,5			HF HNO ₃	
6	D	TKN 3c	teplý pás	1,1 m ³ /h		35		9		6			HF HNO ₃	
7	D	TKN 3d	teplý pás	0,9 m ³ /h		17-32		4,5-8		3-5,5			HF HNO ₃	
8	D	EWS Hagen	drát		retardace								HF HNO ₃	
9	S	Outokumpu Schw eden 1	studený pás teplý pás	3-5 m ³ /h	před regenerací	30		8		4	0,5		HF HNO ₃	3-6 hm.% 12-18 hm.%
10	S	Outokumpu Schw eden 2	studený pás teplý pás	1-3 m ³ /h	před regenerací	30		8		4	0,5		HF HNO ₃	3-6 hm.% 12-18 hm.%
11	S	Outokumpu Schw eden 3	studený pás teplý pás	0-1 m ³ /h	retardace +ED	25		6		3	0,5		HF HNO ₃	0-2 hm.%
12	S	Outokumpu Schw eden 4	studený pás teplý pás	0-1 m ³ /h	před regenerací	30		8		4	0,5		HF HNO ₃	3-6 hm.% 12-18 hm.%
13	S	Fagersta		780 m ³ /h		50-60							HF HNO ₃	menší než 10 g/l
14	S	Sandvik			linka s/bez regenerace	30-40							HF HNO ₃	

Tabulka 5: Regenerace směsné kyseliny DD

	Objem	Volná kyselina (celkem)	Vázané kovy	Volná HF	Volná HNO ₃	Celkové dusičnany
	(l/h)	(mol/l)	(g/l)	(g/l)	(g/l)	(g/l)
Kyselinový filtrát	2800-2900	3,8-4,2	35-40	58-62	105-115	212-230
Difuzát	2750-2850	2,5-3,0	2,5-3,5	16-20	100-135	130-160
Dialyzát	2900-3100	0,5-1,0	28-32	20-26	0	50-60

• **Tabulka 6: Regenerace směsné kyseliny RTP**

	Objem	Volná kyselina (celkem)	Vázané kovy	Volná HF	Volná HNO ₃	Celkové dusičnany
	(l/h)	(mol/l)	(g/l)	(g/l)	(g/l)	(g/l)
Kyselinový filtrát	310-350	2,3-3,7	32-45	20-41	80-100	180-190
Zpětný produkt	310-350	2,3-3,2	11-16	11-26	110-120	140-160
Odpadní roztok	320-370	0,4-0,9	25-38	14-25		50-70

Extrakce z kapaliny do kapaliny

Je založena na dělení rozpuštěných látek mezi dvě nemísitelná rozpouštědla. Kyselina dusičná a fluorovodíková tvoří s tributylfosfátem adukty, rozpustné ve směsi uhlovodíků. Přídavkem kyseliny sírové lze pak extrahovat kovové soli a přidáním vody ke zbylému aduktu se směs rozdělí na tributylfosfát a regenerovanou kyselinu.

Stupeň regenerace pro HNO₃ se udává 80 – 95 % a pro HF 50 – 65 %. Postup pracuje s přebytkem koncentrované kyseliny sírové, jako nevýhoda se uvádí velké množství neutralizačního kalu (fluorid a síran vápenatý). Uváděna pouze jedna realizace.

Úplná (totální) regenerace

Jde o proces, kterým se z odpadní mořicí kyseliny získávají veškeré kyseliny (volné i vázané). To je významné jak pro drahou HF, tak pro minimalizaci dusičnanů v odpadních vodách.

Principiálně rozlišujeme dva typy totálních regenerací:

- termickou, vysokoteplotní a
- chemickou, nízkoteplotní.

U **termické – vysokoteplotní regenerace** se pyrohydrolyzou při 450⁰ C termicky rozloží odpadní kyseliny a uvolněné (volné a vázané) kyseliny se absorbují. Oxidy kovů se převedou pražením na oxidy, použitelné jako metalurgická surovina. Stupeň regenerace kyselin je vysoký, technologickou nevýhodou jsou oxidy dusíku vzniklé za vyšších teplot, nejsou zcela absorbovatelné. Proces byl vyvíjen 40 let a je korozně velmi náročný. Nevýhodou je stálá teplota zařízení, obrovské energetické nároky a nutnost návazné likvidace oxidů dusíku. Postup nevyžaduje závěrečnou neutralizaci, není vhodný pro menší zařízení, kterých je ale většina.

Termickou regeneraci nabízí pod názvem PYROMARS (PYROlytical Mixed Acid Recovery System) pouze rakouská firma Andritz. Navazuje na dřívější zkušenosti s vysokoteplotní regenerací kyseliny solné při moření uhlíkatých ocelí firmy Ruthner. Veškeré dusičnany vstupující do procesu jsou regenerovány na kyselinu dusičnou (70–80 %) a odcházející NO_x (20–30 %), které musí být převedeny na dusík. Účinnost regenerace pro HF a kovy (Fe, Cr, Ni) se uvádí skoro 99 %.

Andritz uvádí 14 realizací, 3 v Evropě, zbytek v Asii. Uváděná množství regenerované kyseliny se pohybují u realizovaných zařízení mezi 3 až 30 m³/hod, pro ekonomickou návratnost se udává min. 300 l/hod. Např. v ocelárně Tisco (Čína) se zpracovává hodinově 30 m³ kyseliny a regeneruje se kyselina ze 7 mořících pásů a drátů.

Nízkoteplotní, chemická regenerace (NTCHR) je postupem, který využívá skutečnosti, že kyseliny dusičná i fluorovodíková jsou těkavé a přídavkem méně těkavé kyseliny sírové lze kyseliny vázané na kovy uvolnit. Volné kyseliny a voda se částečně odpaří při cca 80⁰ C ve vypařovací koloně a zahuštěný roztok se následně rozloží v rozkladném reaktoru, kde dojde ke

konečnému rozkladu solí kovů a odpaření těkavých kyselin do proudu vzduchu. Teplo k rozkladu je dodáváno výměníkem tepla s mikrovlnným ohřevem, ukončení reakce je indikováno teplotou roztoku na výstupu z výměníku. Vývoj technologie, návrh zařízení, konstrukce a výroba, testování a ověřování proběhlo v rámci předchozích projektů ve spolupráci EKOMORu a VÚAnCh.

Vysokého stupně regenerace je dosaženo unikátním řešením ohřevu zahuštěné směsi mikrovlnným ohřevem ve speciálním reaktoru a vhodným materiálovým řešením zařízení.

Celkový stupeň regenerace činí pro HNO_3 90 – 95 % a pro HF 76 - 90 %. U HF je stupeň regenerace závislý na obsahu kovů a přebytku kyseliny sírové.

Při porovnání účinnosti používaných postupů (Tabulka 7) vidíme, že efektivita NTCHR je dvojnásobná ve srovnání s postupy částečné regenerace. Kyselina k regeneraci nevyžaduje filtraci roztoku, nevádí nerozpuštěné oxidy kovů a mechanické nečistoty. Regenerace je univerzální pro všechny rozpuštěné kovy.

Nevznikají oxidy dusíku a investiční náklady zařízení pro NTCHR jsou srovnatelné s cenou retardace a DD.

Výkony navazující neutralizace jsou poloviční, NTCHR produkuje 20 x méně dusičnanů ve vodách po neutralizaci, přičemž do moření vrací 2x více mořících kyselin. NTCHR produkuje více neutralizačního kalu, který lze zařadit do kategorie O (ostatní).

Kovy zůstávají ve formě síranů v odpadním roztoku a jeho objem je cca 40%-ní ve srovnání s objemem odpadní kyseliny. Síranový roztok se zbytkovými fluoridy lze neutralizovat vápenným mlékem a minimalizovat solnost odpadních vod.

Unikátní může být skutečnost, že NTCHR lze zařadit za stávající postupy částečné regenerace anebo předřadit stávajícím neutralizacím.

Hodnocení regenerací:

Tabulka 7: Porovnání regenerací

Porovnání hlavních regeneračních postupů pro směsné kyseliny

	Retardace	DD	Andritz	NTCHR
Princip regenerace	zpětné získávání volných kyselin	zpětné získávání volných kyselin	totální termická regenerace	totální nízkoteplotní regenerace
Regenerát	volná HNO_3 a HF	volná HNO_3 a HF	celková HNO_3 a HF	celková HNO_3 a HF
Celkový stupeň regenerace	HNO_3 41 - 47 % HF 40 - 45 %	HNO_3 41 - 47 % HF 40 - 45 %	HNO_3 70 - 80 % % HF 98 - 99 % %	HNO_3 90 - 92,5 % HF 76 - 90 %
Odpadní produkty	roztok kovových soli (NO_3^- , F ⁻)	roztok kovových soli (NO_3^- , F ⁻)	pevné kovové oxidy	roztok kovových soli (SO_4^{2-})
Objem kyselin k regeneraci [l/hod.]	> 40	> 60	> 300	> 20
Provozní náklady	střední	nízké	velmi vysoké	střední
Investiční náklady	střední	střední	velmi vysoké	střední
Odhad počtu zařízení ve světě	300 - 350	50 - 80	14	pilotní jednotka (50l/hod.)

1. částečná regenerace:

- regeneruje pouze volnou kyselinu, snižuje celkovou spotřebu kyselin o méně než 50 %;
- anionty kyselin vázaných v solích přecházejí do vodotečí (NO_3^- , Cl⁻);
- vyšší účinnost pro roztoky s vyšším obsahem volných kyselin;

- zvýšená spotřeba vody, vysoká citlivost na obsažené pevné látky;
- ekologicky méně výhodná;
- umožňují automatické řízení mořicího procesu;
- nutná navazující zpracování odpadů (neutralizace, likvidace).

2. úplná, termická (totální)

- regenerují volnou i vázanou kyselinu;
- rozpustné anionty kyselin obvykle nepřecházejí do vodotečí (NO_3^-);
- použití termických procesů mohou limitovat obsahy některých kovů;
- termické procesy minimalizují produkci odpadních vod;
- investiční a provozní náklady jsou velmi vysoké;
- ekonomicky nepoužitelné pro malé linky;
- zatím nejlepším ekologickým řešením.