

MENETELMÄ SINKKIGALVANOINTIPROSESSIEN PEITTAUSHAPPOJEN REGENEROIMISEKSI

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään, jossa erityisesti sinkitystä edeltävässä teräksen peittauksessa käytettävä suolahappo regeneroidaan seostamalla se rikkihappoon, jolloin seosta kuumentamalla ja väkevöimällä rikkihapon suhteen suolahappo tislautuu höyryfaasiin ja peittaus-

5 hapoon lienneet metallit jäävät rikkihappoon. Lauhduttamalla tisleet voidaan suolahappo käyttää uudelleen peittaukseen. Haihdutuksessa muodostunut metallisulfaattisuola suodatetaan ja voidaan hyödyntää sinkin valmistusprosessissa.

10 Teräksen sinkitysprosessissa sinkitystä edeltää kappaleiden huolellinen puhdistus. Peittausvaiheessa on tarkoitus poistaa teräksen pinnalta ruoste ja kaikki metalliset epäpuhtaudet. Peittaus suoritetaan yleisimmin suolahappokylvyssä, jonka väkevyys on alueella 3 - 7 %. Kylpy vanhenee metallipitoisuuksien lisääntyessä ja kun rautapitoisuus nousee yli

15 100 g/l on peittaushappo vaihdettava.

Peittauksessa voidaan käyttää myös rikkihappoa, mutta sen käyttö on vähäisempää. Pääsyyinä tähän on se, että kylpy täytyy lämmittää lämpötilaan 50 - 70^o C. Lämmitys nostaa sekä laite- että käyttökustannuksia.

20 Annetun asetuksen mukaan käytetyt peittaushapot luetaan Suomessa ongelmajätteiksi. Tähän saakka pienehköt sinkityslaitokset ovat hävittäneet käytetyt hapot lipeä- tai kalkkineutraloinnilla, jonka jälkeen sakka on viety kaatopaikoille poikkeusluvin. Nyt luvat on peruutettu,

25 joten ainoaksi vaihtoehdoksi jää happojen regenerointi.

Ennestään tunnetaan esim. patenttihakemusjulkaisuissa DE 1 546 164 ja DE 1 771 054 kuvatut menetelmät, joissa käytetty peittaushappo hajotetaan termisesti happipitoisilla kaasuilla metallioksideiksi ja suolahapoksi

30 pyörrekerrosuunissa. Menetelmän haittoina ovat kalliit investointi- ja käyttökustannukset pyörrekerrosuunissa. Menetelmän haittoina ovat kalliit investointi- ja käyttökustannukset pyörrekerrosuunin korkeista lämpötiloista johtuen. Näissä olosuhteissa kloridi sitoutuu helposti hapoon lienneihin metalleihin ja tämä alentaa suolahapon saantia.

35

Ongelmana on lisäksi sinkin hyödynnettävyys.

Yleisestä kemiasta on tunnettua, että rikkihappo vahvempana happona vapauttaa kemiallisesti heikompa suolahappoa kloridisuoloista. Käytännössä reaktiot jäävät kuitenkin normaalilämpötilassa ja -paineessa sulfaattien ja kloridien erotuksen kannalta epätäydellisiksi usean metallin suolan konsentroiduissa monikomponenttiseoksissa, jollaisia esim. regeneroitavat peittaushapot ovat, reaktiokineettisten syiden, liuosten viskositeetin ja ionien vuorovaikutuksen (kompleksoitumisen) vuoksi. Siten edellä mainittua kemiallista periaatetta ei ole voitu hyödyntää sinkkigalvanointiprosessien peittaushappojen regeneroimiseksi, koska seoksesta erotettava sulfaattituote sisältäisi liian paljon kloridia, jotta se voitaisiin hyödyntää esim. sinkkimetallin valmistusprosessissa, jossa kloridi on erittäin haitallinen prosessimyrkky, vaan tällainen tuote muodostaisi uuden ongelmajätteen.

Nyt kehitetyn menetelmän mukaisesti saadaan käytetyn peittaushapon sekä vapaa että kaikkiin metalleihin sitoutunut suolahappo kokonaan uudelleen käyttöön käytännöllisesti katsoen metallivapaana. Keksinnön mukaiselle menetelmälle on oleellista myös se seikka, että menetelmässä muodostuva metallisulfaattikidesuola ($\text{Fe}(\text{Zn})\text{SO}_4$) on vapaa kloridista, mikä mahdollistaa suolan käytön sinkkimetallin valmistusprosessissa. Näin menetelmä tekee sinkityslaitosten peittausprosessin täysin jätteenömäksi. Lisäksi teräksestä lienneet epäpuhtaudet ja kylpyliuoksen muut epäpuhtaudet kuten kalsium, kalium ja natrium yms. eivät pääse rikastumaan regeneroituun suolahappoon. Keksinnön olennaiset piirteet käyvät esille oheisista vaatimuksista.

Keksinnön mukainen menetelmä tarjoaa myös mahdollisuuden käsitellä kuumasinkitysprosessissa muodostuva juoksutusjäte jatkokäsittelykelpoiseksi tuotteeksi samanaikaisesti peittaushapon regeneroinnin kanssa. Juoksutteella estetään peitatun pinnan hapettuminen ja aine toimii juoksutteena myös varsinaisessa kastossa (hot dip). Muodostuva jäte on ammonium-, sinkki- ja rautapitoinen lievästi hapan kloridisuolaliuos. Syötettäessä juoksutetta keksinnön mukaiseen regenerointimenetelmään muodostuu uppohaihdutusvaiheessa metallisulfaattisuolan lisäksi ammoniumsulfaattia ja juoksutteen kloridit saadaan talteen suolahappona yhdes-

sä metalliklorideista vapautuvan suolahapon kanssa. Uppohaihdutukseen syötettävän juoksutteen määrä on yleensä vähäinen regeneroitavan peittaushapon määrään verrattuna.

5 Kloridivapaa sulfaattisakka voidaan edullisesti syöttää sinkkiprosessin alkupäähän, joko raudan erotukseen tai sitä edeltävään vaiheeseen riippuen sakan metalli-happosuhteesta. Tällöin myös juoksutteen sisältämä ammonium saadaan hyödynnettyä esim. jarosiittisaostuksessa. Jarosiitin kemiallinen kaava on $\text{Me}(\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$, jossa Me on esim. NH_4 , K tai 10 Na. Vaihtoehtoisesti happopitoinen sulfaattisakka voidaan käsitellä hydrolyyttisesti autoklaavissa ennen sinkkiprosessia, jolloin rauta saostuu oksidina tai emäksisenä suolana samalla vapauttaen metalliin sitoutuneen hapon.

15 Keksinnön mukainen menetelmä voi olla panosprosessi tai jatkuvatoiminen prosessi, valinta riippuu lähinnä regeneroitavan peittaushapon määrästä.

20 Keksintöä selostetaan seuraavassa lähemmin viitaten kuvaan 1, joka esittää menetelmän virtauskaaviota.

Käytetty peittaushappo, joka sisältää suolahappoa tavallisesti 30 - 70 g/l, sekä rautaa 50 - 100 g/l, sinkkiä 20 - 40 g/l ja vähäisiä määriä 25 muita teräksen valmistukseen käytettäviä metalleja, syötetään haihduttimeen yhdessä sulfaattisakkojen erotuksesta palautettavan rikkihapon kanssa. Haihdutus suoritetaan edullisesti ns. uppohaihduttimessa, jossa kuumia kaasuja johdetaan suoraan liuokseen. Myös juoksutejäte syötetään tähän vaiheeseen. Koska juoksutteen määrä on pieni peittaushapon määrään verrattuna, eikä sitä tarvitse siten syöttää jatkuvasti, vaikka 30 muu prosessi olisi jatkuva, on juoksutteen syöttö merkitty katkoviivalla. Haihduttimessa seos kuumennetaan lämpötilaan $140 - 160^\circ \text{C}$, edullisesti lämpötilaan $145 - 150^\circ \text{C}$, jolloin H_2SO_4 -väkevyys on 70 - 80 %, edullisesti 75 - 78 % johtuen siitä, että kuumennuskaasut toimivat kantokaasuina. Kantokaasut nostavat suolahapon ja veden höyrynpainetta ja siten on mahdollista päästä esim. rikkihappoväkevyyksiin 35 75 - 80 % jo em. lämpötiloissa.

Rikkihappo vapauttaa metalleihin sitoutuneet kloridit suolahappona, joka yleensä tislautuu peittaushapossa jäljelläolven vapaan suolahapon kanssa. Reaktio on luonnollisesti sitä nopeampi, mitä korkeampia lämpötila ja H_2SO_4 -väkevyydet ovat, mutta on huomioitava, että lämpötilan noustessa myös rikkihapon osapaine nousee. Poistokaasut lauhdutetaan edullisesti venturipesurissa ja lauhteet, puhdas suolahappo ja vesi, palautetaan peittaukseen.

Seoksen kuumennus voidaan hoitaa myös sähköllä sijoittamalla vaihtovirtavastukset joko suoraan liuokseen tai kuumentamalla reaktoria. Tällöin toimintalämpötila on kuitenkin korkeampi, 200 - 220^o C, koska liuokseen ei johdeta kantokaasuna toimivia kuumennuskaasuja.

Jos rikkihapon väkevöinti suoritettaisiin alennetussa paineessa, esim. pakkokiertoisessa tyhjöhaiduttimessa, seoksen toimintalämpötila rikkihapon väkevyyssalueella 70 - 75 % olisi 80 - 90^o C, mikä on liian matala seoksen viskositeetin alentamiseksi ja kompleksien purkamiseksi.

Haihdutuksesta kloridivapaa metallisulfaatti-rikkihappoliete johdetaan suodatukseen, josta saatu suodos palautetaan takaisin haihdutukseen. Haihdutukseen lisätään make-up rikkihappoa, jonka määrä yhdessä sulfaattisakan jäännösrikkihapon kanssa on vähintään ekvivalentti peittaushapon sisältämiin metalleihin nähden. Kloridivapaa sulfaattisakka syötetään metallisen sinkin valmistusprosessiin, jossa myös sakan jäännösrikkihappo voidaan hyödyntää.

Esimerkki

Tutkimuksia varten rakennettiin kartiopohjainen uppohaihdutin, jonka nestetilavuus oli 20 l. Rikkihapon väkevöintiin ja suolahapon tislaukseen tarvittavia kuumia kaasuja, joiden lämpötila oli noin 800 - 900^o C, tuotettiin polttamalla nestekaasua polttokammiossa, jonka tilavuus oli noin 1 l. Laitteistossa saatiin olosuhteet vakioitua siten, että käytettyä peittaushappoa syötettiin haihduttimeen pinnankorkeuden mukaan ja kuumaa rikkihappo-sulfaattilietettä poistettiin suodatukseen haihduttimen pohjasta lämpötilan mukaan. Tislautunut suolahappo pestiin haihduttimen poistokaasuista venturipesurin epäsuorasti jäähdytettyyn

- pesunesteeseen. Poltossa käytetystä ilmakertoimesta riippuen H_2SO_4 -väkevyys 75 - 78 % saavutettiin lämpötilassa 145 - 150^o C, sillä uppo-haihduttimessa H_2SO_4 :n kiehumispiste siirtyy alemmaksi palamiskaasujen toimiessa kantokaasuina. Tutkimuksessa käytettiin syöttöliuksena erään
- 5 kuumasinkityslaitoksen käytettyä pesuhappoa, jonka analyysi oli:
FE 82 g/l, Zn 34 g/l ja vapaa HCl 37 g/l.
Regeneroidun suolahapon analyysiksi saatiin:
HCl 170 g/l, metallit alle 1 g/l.
Imusuotimella suodatetun sulfaattisakan analyysiksi saatiin:
- 10 Fe 9,6 %, Zn 3,8 %, H_2SO_4 41 % ja Cl alle 0,1 % (analyysitarkkuus).

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä teräksen sinkkigalvanointiprosessien peittaushappona käytetyn suolahapon regeneroimiseksi, t u n n e t t u siitä, että käytetty peittaushappo, jossa osa haposta on sitoutunut metalleihin, regeneroidaan seostamalla peittaushappo rikkihappoon, jolloin kuumentamalla seosta lämpötilaan $140 - 160^{\circ} \text{C}$ kuumennuskaasujen avulla ja väkevöimällä sitä rikkihapon suhteen alueelle $70 - 80 \%$ saatetaan peittaushappoon lienneet metallikloridit kuten sinkki ja rauta reagoimaan vastaaviksi metallisulfaateiksi ja liuoksessa oleva vapaa sekä klorideista vapautuva suolahappo tislautumaan höyryfaasiin; tislautuneet poistokaasut lauhdutetaan ja puhdas suolahappo ja vesi palautetaan peittaukseen, liuokseen syntynyt kloridivapaa rautaa ja sinkkiä sisältävä sulfaattisuola erotetaan rikkihaposta ja hyödynnetään sinkin valmistuksessa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että seos kuumennetaan lämpötilaan $145 - 150^{\circ} \text{C}$.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että regenerointivaiheeseen johdetaan juoksutetta, jolloin juoksutteeseen lienneet ammonium- ja metallikloridit saatetaan reagoimaan vastaaviksi sulfaateiksi ja juoksutteessa oleva vapaa ja klorideista vapautuva suolahappo ja vesi saatetaan tislautumaan höyryfaasiin; syntyneet sulfaatit erotetaan rikkihappoliuoksesta ja johdetaan sinkin valmistusprosessiin.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ammonium- ja metallisuolat johdetaan sinkin valmistukseen ja ammoniumsulfaatti saatetaan reagoimaan ammoniumjarosiitiksi.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että rikkihapon väkevyys regeneroinnissa on alueella $75 - 78 \%$.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että syntyvä kloridivapaa metallisulfaatti on rautasinkkisulfaatti.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että syntyvä kloridivapaa sulfaatti on kalsiumia, kaliumia ja natriumia sisältävä rautasinkkisulfaatti.
8. Patenttivaatimusten 1 ja 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että syntyvä kloridivapaa sulfaatti on ammoniumia sisältävä rautasinkkisulfaatti.
9. Patenttivaatimusten 8 ja 9 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että syntyvä kloridivapaa sulfaatti on ammoniumia, kalsiumia, kaliumia ja natriumia sisältävä rautasinkkisulfaatti.
10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että tisle lauhdutetaan venturipesurissa.
11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että regenerointivaiheeseen lisätään make-up rikkihappoa, jonka määrä yhdessä sulfaattisakan jäännösriikkihapon kanssa on vähintään ekvivalentti peittaushapon sisältämiin metalleihin nähden.

PATENTKRAV

1. Förfarande för regenerering av saltsyra som används som betsyra vid zinkgalvaniseringsprocesser av stål, k ä n n e t e c k n a t av att den begagnade betsyran i vilken en del av syran är bunden i metaller regenereras genom att blanda betsyran med svavelsyra, varvid de i betsyran upplösta metallkloriderna, såsom zink och järn, bringas genom att upphetta blandningen till $140-160^{\circ}$ C med upphettningsgaser och koncentrera denna med avseende på svavelsyra till intervallet 70-80 % att reagera till motsvarande metallsulfater och den fria saltsyran i lösningen samt den saltsyra som frigörs av kloriderna bringas att destillera i ångfas; de destillerade avgaserna kondenseras och den fria svavelsyran och vattnet recirkuleras till betningen, det i lösningen bildade kloridfria, järn och zink innehållande sulfatsaltet separeras från svavelsyran och utnyttjas vid framställning av zink.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att blandningen upphettas till en temperatur av $145-150^{\circ}$ C.
3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att flussmedel tillförs regenereringssteget, varvid i flussmedlet upplösta ammonium- och metallklorider bringas att reagera till motsvarande sulfater och i flussmedlet ingående fri och från kloriderna frigjord saltsyra och vatten bringas att destillera i ångfas; de bildade sulfaterna separeras från svavelsyralösningen och tillförs framställningsprocessen för zink.
4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t av att ammonium- och metallsalterna leds till framställningsprocessen för zink och ammoniumsulfatet bringas att reagera till ammoniumjarosit.

5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a t av att svavelsyrans koncentration i regenereringen
ligger inom området 75-78 %.

6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a t av att det bildade kloridfria metallsulfatet är
järnzinksulfat.

7. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a t av att det bildade kloridfria sulfatet är järnzink-
sulfat innehållande kalcium, kalium och natrium.

8. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a t av att det bildade kloridfria sulfatet är järnzink-
sulfat som innehåller aluminium.

9. Förfarande enligt patentkravet 8 och 9, k ä n n e -
t e c k n a t av att det bildade kloridfria sulfatet är
järnzinkulfat innehållande ammonium, kalcium, kalium och
natrium.

10. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a t av att destillatet kondenseras i en venturiskrubber.

11. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a t av att i regenereringssteget tillförs make-up-svavel-
syra vars halt tillsammans med sulfatfällningens restsvavel-
syra är minst ekvivalent till halten av metaller i betsyran.

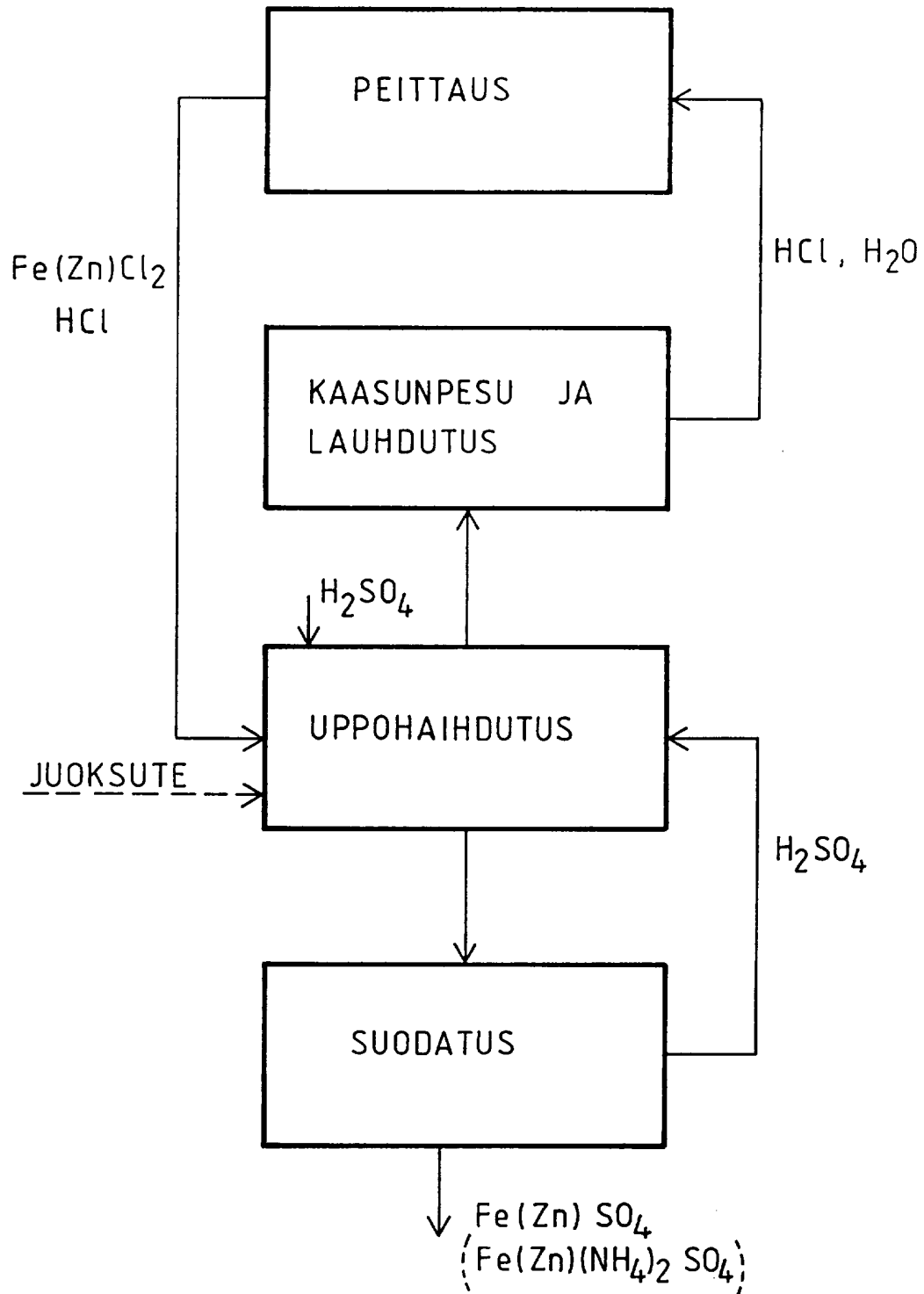


FIG. 1.