

УДК 661.8

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Ламзина И.В., Тарасов А.П., Желтобрюхов В.Ф.

Волгоградский государственный технический университет

Ведущая отрасль территориально-производственного комплекса России - машиностроение. Предприятия этой отрасли сбрасывают загрязнения в виде использованных органических растворителей, токсичных соединений металлов с отработанными гальваническими и травильными растворами, смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) и эмульсий. Для указанных жидкостей необходимо создавать сложные системы очистки с регенерацией наиболее ценных компонентов. Сброс гальванических и травильных растворов может привести к накоплению тяжелых металлов в биоорганизмах прибрежной зоны и к поступлению их по трофическим цепям в организм человека. Для предотвращения загрязнений разработана схема нейтрализации кислых стоков, сопровождающаяся снижением класса опасности травильного раствора до IV класса с возможностью размещения на полигонах длительного хранения ТПО.

**Ключевые слова:** гальванические растворы, сточные воды, металлургическая промышленность, травление, сульфат железа, переработка отходов.

**DOI:** <https://doi.org/10.22281/2413-9920-2016-02-04-09-15>

Рассматривая сложившуюся ситуацию существующих и действующих производств металлургической и нефтехимической отраслей промышленности страны с точки зрения формирования загрязняющих выбросов, можно сказать, что указанные предприятия являются источниками формирования огромного количества сточных вод, в том числе, получаемых при нейтрализации травильных растворов металлургической отрасли. Учитывая, что участки по нейтрализации и утилизации травильных растворов и продуктов нейтрализации являются «не профильным активом» действующих предприятий, то их технологическому обеспечению и обновлению не уделяется должного внимания. Это приводит к моральной и материальной деградации технологии и, как результат, повышение формирования количеств вывозимых в отвалы загрязнителей, увеличивая антропогенную нагрузку на окружающую среду. В ряде случаев предприятия рассматривают вопрос аутсорсинга указанных процессов, что является перспективным с точки зрения организации новых высокотехнологичных предприятий указанного профиля.

Рассмотрим металлургические предприятия как источник сырья для вновь создаваемого производства на примере действующего металлургического комбината ЗАО «Красный Октябрь» (г. Волгоград), используя данные по действующему технологическому процессу с целью рассмотрения вопроса извлечения из травильных растворов ценного продукта, снижения формирующихся выбросов и возможности извлечения доходов от полученной продукции.

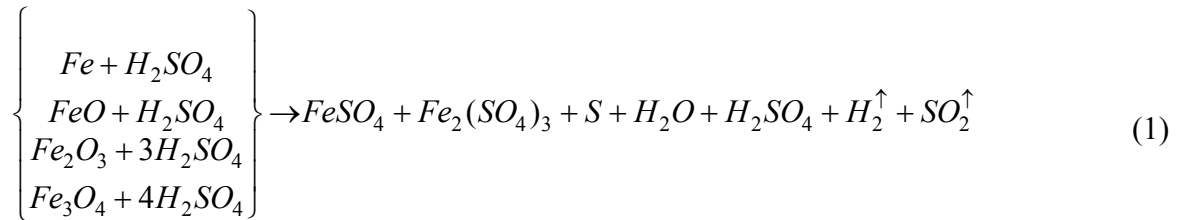
Предлагаемый результат планируется достичь путем проведения инженеринговой проработки процесса и его оптимизации с целью получения высококонцентрированного сырья для производства строительных материалов, пропиток различного назначения, неорганических красителей, удобрений и т.д.

В металлургии растворы кислот в значительных количествах применяют для очистки от окалины или для получения требуемого вида поверхности металлических полуфабрикатов, т.е. для травления металлов [1].

Ежегодно получают большие количества травильных растворов, содержащих 15% сульфата железа. Это один из основных источников получения сульфата железа.

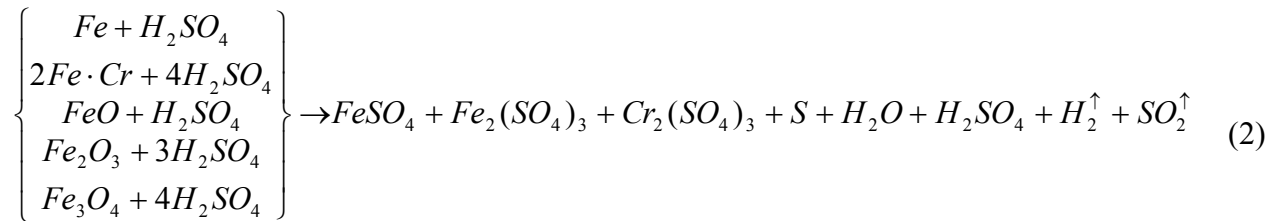
Рассмотрим основные процессы образования продуктов, требующих утилизации.

*Реакции, протекающие при травлении углеродистых сталей концентрированной серной кислотой в автоклавах травления:*



Из представленных процессов видно, что при травлении сталей концентрированной серной кислотой помимо сульфатов железа образуются сера, водород, оксид серы (IV) и вода. Газообразные продукты должны отходить от автоклавов через газовые линии. Таким образом, в отходящей после травления уже разбавленной серной кислоте присутствуют смесь сульфатов железа и сера.

*Реакции, протекающие при травлении нержавеющей (легированных) сталей концентрированной серной кислотой в автоклавах травления:*



Из представленных процессов видно, что при травлении концентрированными кислотами нержавеющей (легированных) легированных труб помимо сульфатов железа образуются сульфат хрома (III), сера, водород, оксид серы (IV) и вода. Газообразные продукты также должны отходить от автоклава через газовые линии. Таким образом, в отходящей после травления разбавленной серной кислоте присутствуют смесь сульфатов железа, сульфат хрома (III) и сера.

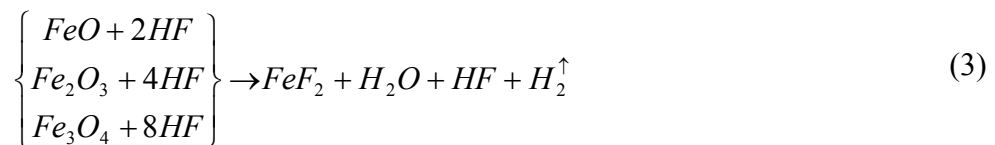
Концентрированная серная кислота в технологических концентрациях должна окислять образующуюся серу до оксида серы (IV). Однако учитывать возможность ее присутствия в поступающих на нейтрализацию растворах на начальном этапе анализа необходимо.

В технологическом процессе предусмотрена стадия выведения образующихся сульфатов железа из травильного раствора методом выкристаллизовывания, последующего сбора, отстаивания и складирования с дальнейшей реализацией. Вероятнее всего сульфаты хрома, образующиеся при травлении легированных труб, также должны выделяться после кристаллизации вместе с сульфатами железа. Возможно здесь же осаждается и сера.

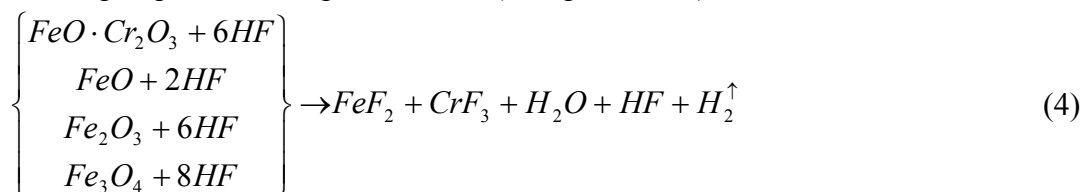
*Реакции, протекающие при травлении сталей плавиковой кислотой.*

Учитывая, что для снятия стеклосмазки травление как углеродистых, так и нержавеющей (легированных) сталей производится смесью концентрированных серной и плавиковой кислот, необходимо учитывать и процессы взаимодействия плавиковой кислоты с материалами сталей [2].

Процессы при травлении углеродистых сталей плавиковой кислотой



Процессы при травлении нержавеющей (легированных) сталей плавиковой кислотой

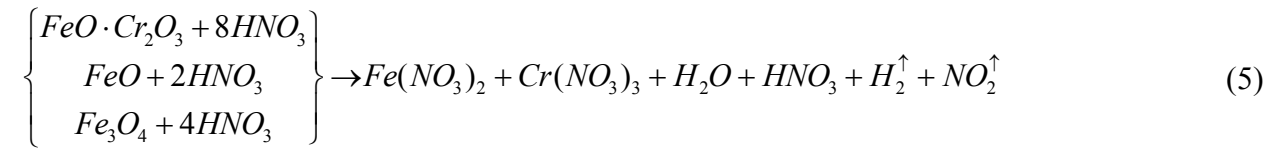


Образующиеся фториды железа и хрома практически нерастворимы в воде и кислотах, однако растворимы в плавиковой кислоте (раствор HF в воде), поэтому необходимо учитывать их присутствие в травильных растворах. По своим свойствам это практически инертные соединения. Однако эти соединения обязательно будут участвовать в процессах нейтрализации, формируя дополнительные количества твердых побочных продуктов травления сталей.

Учитывая технологическую схему процесса, в котором для травления и тех и других видов сталей используется одна и та же смесь серной и плавиковых кислот, продукты реакции (1)-(4), за исключением газообразных, должны содержаться в растворах, поступающих на нейтрализацию.

*Дополнительное травление и пассивация нержавеющей (легированных) сталей смесью концентрированных азотной и плавиковой кислот.*

Химические процессы травления материала сталей азотной кислотой можно представить следующими схемами [2]:

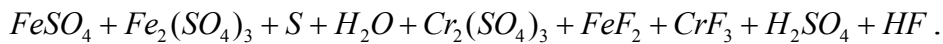


Из схемы (5) видно, что в травильном растворе должны содержаться нитраты железа и хрома. Учитывая, что травление нержавеющей сталей ведется смесью азотной и плавиковой кислот, необходимо учитывать и продукты, образующиеся по схеме (4).

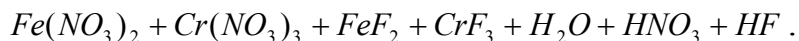
*Промывные растворы.*

Помимо этого в технологии травления присутствуют стадии промежуточных промывок. Поэтому аналогичный компонентный состав будут содержать технологические промывные воды, образующиеся при промывке сталей после травления по схемам (1)-(5). В отличие от крепких растворов, концентрации содержащихся веществ будут значительно меньшими.

Учитывая все вышесказанное, можно сформировать ориентировочный компонентный состав [2] поступающих на нейтрализацию крепких растворов смесей серной и плавиковой кислот. Фактически это смесь солей и кислот представленных ниже:



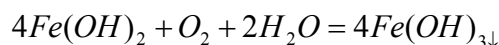
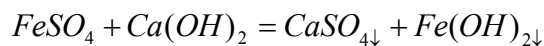
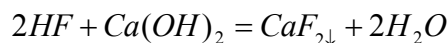
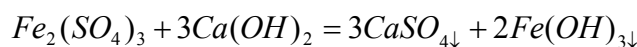
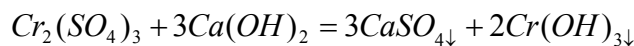
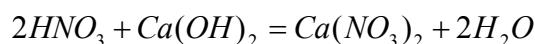
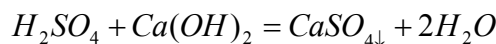
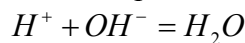
Отработанные травильные растворы смеси азотной и плавиковой кислот будет иметь следующий качественный состав:

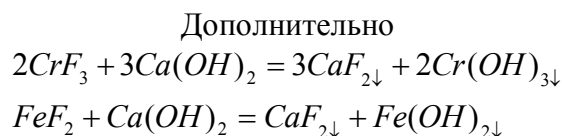


Таким образом, проведенный анализ показывает, что в травильных растворах, поступающих на нейтрализацию, помимо серной, плавиковой и азотной кислот содержатся сульфаты, фториды и нитраты железа и хрома, а также сера.

В настоящее время переработка отходящих составов травильных растворов производится взаимодействием в них содержащихся веществ с гидроксидом кальция.

В результате химических реакций обмена и нейтрализации образуются в основном устойчивые осадки, которые после фильтрации вывозятся на полигоны длительного хранения. Схемы реакций нейтрализации представлены ниже [2].





Из представленных схем видно, что по существующей технологии практически все продукты нейтрализации – осадки. Учитывая, что нейтрализация и ионный обмен протекает одновременно, то продуктом процесса является смесь твердых соединений, которую не представляется возможным разделить, и она подлежит захоронению.

Учитывая все указанные химические процессы, а также ориентируясь на производственные мощности, нами проработан и составлен материальный баланс процесса утилизации травильных растворов. Сведенный материальный баланс процесса (без учета хромовой составляющей) представлен в табл. 1.

Таблица 1

Ориентировочный материальный баланс существующей технологии утилизации отработанных травильных растворов

| Исходные  | кг     | моль     | %        | Продукты                 | кг     | моль     | %      |
|---|--------|----------|----------|--------------------------|--------|----------|--------|
| Отработанный серно-плавиковый раствор, в том числе: | 5400.0 |          |          | Шлам после нейтрализации | 2834.8 |          |        |
| - серная кислота                                    | 700.0  | 7142.9   | 6.110682 | в том числе:             |        |          |        |
| - сульфат железа                                    | 814.7  | 5365.3   | 7.112135 | - сульфат кальция        | 1225.0 | 9002.1   | 10.69% |
| - фтористоводородная кислота                        | 150.0  | 7500.0   | 1.309432 | (Ш) - гидроксид железа   | 573.5  | 5368.5   | 5.01%  |
| - вода  | 3735.3 | 207513.9 | 32.60704 | - фторид кальция         | 292.5  | 3746.2   | 2.55%  |
|   |        |          |          | - нерастворимый остаток  | 743.8  |          | 6.49%  |
| Известковое молоко, всего, в том числе              | 6012.5 |          |          |                          |        |          |        |
| гидроксид кальция                                   | 1202.5 | 21066.9  | 10.49728 | Вода                     | 8620.6 | 478922.8 | 75.25% |
| вода  | 4066.3 | 225902.8 | 35.49651 |                          |        |          |        |
| нерастворимый осадок                                | 743.8  |          | 6.4926   |                          |        |          |        |
| кислород  | 42.9   |          | 0.374323 |                          |        |          |        |
| Итого   | 11455  | 474492   | 100      | Итого                    | 11455  |          | 100%   |

Из представленных данных видно, что при переработке 5,4 тонн травильного раствора образуется 2,84 тонны твердых промышленных отходов, подлежащих захоронению и длительному хранению на полигонах ТПО.

Учитывая цели проводимых исследований и основную задачу – изыскание возможности изменения процессов утилизации травильных растворов с целью получения коммерческой продукции, нами проведен инжиниринговый анализ существующего процесса, выделены основные недостатки реально существующего процесса и сформулировано следующее:

1. Реализованный процесс нейтрализации травильных растворов металлургических производств соответствует экологическим задачам – снижение класса опасности травильного раствора до IV класса с возможностью размещения на полигонах длительного хранения ТПО.

2. Реализованные технологические процессы являются морально устаревшими и не отвечают современным реалиям. Фактически реализованные технологические процессы захоронения ТПО являются отложенными задачами предприятий по их дальнейшей переработке, требующие дополнительных капитальных вложений.

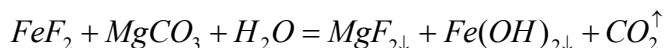
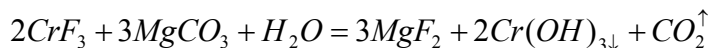
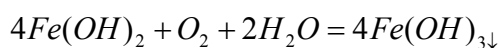
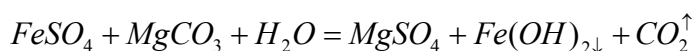
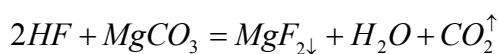
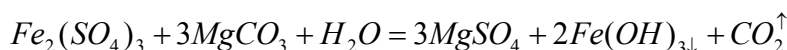
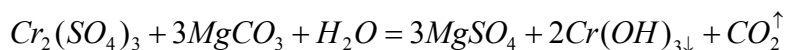
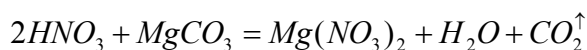
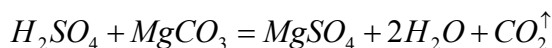
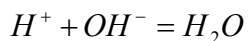
3. При соответствующей замене реагентной базы нейтрализации травильных растворов и технологической проработке новых процессов возможна организация технологии, позволяющей снизить антропогенную нагрузку на окружающую среду путем получения из травильных растворов металлургических производств коммерческой продукции.

На основании сделанных заключений с целью решения поставленной задачи предлагается заменить реагент нейтрализации  $Ca(OH)_2$  на  $MgCO_3$ . В результате изменения процессов нейтрализации и ионного обмена большая часть образующихся веществ переходят в водорастворимую форму – сульфат магния. Получаемый сульфат магния является коммерческим продуктом, в том числе он является незаменимым удобрением, компонентом для полу-

чения вяжущих для строительной индустрии и может быть реализован как коммерческий продукт.

Оставшиеся осадки представляют собой смесь гидроксидов железа и хрома, которые также являются коммерческими продуктами и могут быть реализованы или, при дополнительной доработке, использованы в соответствующих металлургических процессах.

Предполагаемые химические процессы, протекающие при нейтрализации травильных растворов металлургических производств с использованием нового нейтрализующего вещества, представлены ниже.



Анализ представленных процессов свидетельствует, что помимо выше рассмотренных продуктов имеет место образование фторидов магния, являющихся нерастворимыми инертными веществами, которые могут быть использованы в качестве наполнителей для строительных материалов.

Образующийся в результате предлагаемого процесса с использованием карбоната магния оксид углерода (IV) также является коммерческим продуктом. При существующем развитии производства его компримирование до жидкой угольной кислоты не составляет технологической проблемы. Продукт может быть использован в основном производстве, либо реализован на рынке в виде компримированной баллонной угольной кислоты. Также может быть он реализован в виде так называемого «сухого льда».

Таким образом, при правильной технологической организации процесса нейтрализации травильных растворов из 5,4 тонн травильного раствора можно получить 1,5 тонны сульфата магния, 1,0 тонну угольной кислоты, 1,55 тонн твердых продуктов, содержащих гидроксид железа и фторид магния.

Учитывая предлагаемые выше процессы нейтрализации травильных растворах, нами была разработана технологическая схема процесса, представляющая собой блочную схему с возможностью территориальной посадки на предполагаемых площадях завода.

Предлагаемая схема предусматривает предварительное осаждение из получаемого травильного раствора сульфата железа методом захлаживания исходного раствора. Далее очищенный от избытка сульфата железа раствор через рекуперационные теплообменники поступает либо на склад на хранение, либо на аппарат нейтрализации с мешалкой. Одновременно в рубашку аппарата нейтрализации подается нагрев. Нагрев осуществляется паром от парогенератора. После загрузки травильного раствора в аппарат нейтрализации и его нагрева в него дозируется предварительно подготовленное магниезиальное молоко до достижения числа рН 6-7. Для дополнительного перемешивания в низ аппарата нейтрализации подается углекислый газ. Отходящий от аппарата нейтрализации углекислый газ вместе с образующимся газом поступает в газгольдер для накопления и дальнейшего компримирования до угольной кислоты и заполнения баллонов. Содержимое аппарата нейтрализации – горячая смесь жидкого раствора сульфата магния и образующихся осадков гидроксида железа и фто-

рида магния - поступает на фильтр-пресс для фильтрации от твердых продуктов и далее на выкристаллизовывание шестиводного ( $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ) и семиводного ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ), которые выделяются методом центрифугирования. Кристаллические сульфаты магния поступают на упаковку и отстаивание, а концентрированный раствор - на расфасовку в емкости.

Твердые отфильтрованные смеси фторидов магния и гидроксидов железа (III), имеющих IV и V класс опасности, направляются либо в отвал на захоронение, либо на дальнейшую переработку.

С развитием металлургии и металлообработки до современных масштабов проблема утилизации отбросных травильных растворов стала очень острой. Удаление больших количеств кислых жидкостей в естественные водоемы невозможно. Очистка сточных травильных растворов нейтрализацией их известью представляет большие трудности вследствие образования объемистых трудно отстаивающихся осадков. Анализируя существующие недостатки традиционной технологии, была предложена технология нейтрализации карбонатом магния, что приведет к получению разделяемых продуктов и даст возможность уменьшить количество отходов, идущих на захоронение.

### Список литературы

1. Добровольский, И.П. Перспективные направления переработки солянокислых отработанных травильных растворов с получением бишофита, пигментов и коагулянтов / И.П. Добровольский, А.Б. Селихов // Вестник Челябинского государственного университета. – 2008. – №17. – С. 28-31.
2. Химия промышленных сточных вод / Под. ред. А. Рубина. – М.: Химия, 1983. – 360 с.

### Сведения об авторах

Ламзина Ирина Владимировна - аспирант кафедры промышленной экологии и безопасности жизнедеятельности ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», *lamzina\_irina@inbox.ru*.

Тарасов Алексей Петрович - аспирант кафедры промышленной экологии и безопасности жизнедеятельности ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», *tarasovcom@mail.ru*.

Желтобрюхов Владимир Федорович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой промышленной экологии и безопасности жизнедеятельности ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», *pebg@vstu.ru*.

## DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR THE PROCESS OF NEUTRALIZATION OF PICKLING SOLUTION OF METALLURGICAL PRODUCTION

Lamzina I.V., Tarasov A.P., Zheltobryukhov V.F.

Volgograd State Technical University

The leading branch of territorial-production complex of Russia - mechanical engineering. Companies of the industry throw dirt in the form of used organic solvents, toxic compounds of metals with waste galvanic and etching solutions, cutting fluids (coolant) and emulsions. you need to create complex regeneration treatment system of the most valuable components for these liquids. Reset electroplating and etching solutions can lead to the accumulation of heavy metals in the bio-organisms of the coastal zone and to enter them through the food chain to humans. To prevent contamination, a scheme neutralizing acid waste, accompanied by a reduction in the hazard class of the etching solution to IV class with the ability to accommodate long-term storage solid industrial waste in landfills.

**Keywords:** *electroplating solutions, sewage, metallurgy, etching, ferric sulfate, recycling.*

**DOI:** <https://doi.org/10.22281/2413-9920-2016-02-04-09-15>

### References

1. Dobrovolskiy I.P. Perspective directions of recycling of waste hydrochloric acid pickling solutions to produce a bischofite, pigments and coagulants. *Chelyabinsk State University*, 2008, No. 17, pp. 28-31.
2. *Khimiya promyshlennykh stochnykh vod* [Chemistry of industrial wastewater]. Moscow, Chemistry, 1983. 360 p.

### Authors' information

Irina V. Lamzina - postgraduate student, Department of industrial ecology and life safety at "Volgograd State Technical University, [lamzina\\_irina@inbox.ru](mailto:lamzina_irina@inbox.ru).

Aleksey P. Tarasov - postgraduate student, Department of industrial ecology and life safety at "Volgograd State Technical University, [tarasovcom@mail.ru](mailto:tarasovcom@mail.ru).

Vladimir F. Zheltobryukhov – Doctor of Technical Sciences, professor, Head of Department of industrial ecology and life safety at "Volgograd State Technical University, [pebg@vstu.ru](mailto:pebg@vstu.ru).

Дата публикации  
(Date of publication)  
25.12.2016