

І. В. Шкірко, асп

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ НА ПРОЦЕС КРИСТАЛІЗАЦІЇ СУЛЬФАТУ ЗАЛІЗА З ВІДПРАЦЬОВАНОГО ТРАВІЛЬНОГО РОЗЧИНУ

*Відпрацьовані травильні розчини доцільно піддавати повній регенерації з утилізацією продуктів, які утворюються. Тому дослідження проводили з метою визначення впливу сірчаної кислоти на процес кристалізації сульфату заліза.*

### Вступ

В наш час у водойми надходить така величезна кількість стічних вод, настільки забруднених різними токсичними речовинами, що багато водойм почали деградувати.

Проблемі охорони природних вод від забруднення не приділялось протягом багатьох років достатньої уваги, внаслідок чого, з розвитком промисловості, у ряді областей України погіршилась якість води у річках, в які потрапляли неочищені промислові стічні води.

Серед промислових стічних вод, які згубно впливають на стан природних водойм та містять шкідливі забруднення, виділяють стічні води травильних і гальванічних відділень. Травильні розчини утворюються у результаті обробки поверхні металевих виробів (труб, метизних виробів та ін.) кислотами з метою їх очистки від окалини та іржі [1].

Травлення здійснюється у ваннах, які заповнені розведеними кислотами — частіше за всею сірчаною, рідше соляною і азотною кислотами або їх сумішшю. Після протрави вироби промивають водою. Промивні води і відпрацьовані травильні (технологічні) розчини повинні нейтралізуватися та очищатися від окалини, зважених речовин та ін. [2, 3].

В залежності від виду виробів, які обробляються, питома витрата стічних вод може коліватися у значних межах: від 0,4 м<sup>3</sup> на 1 т виробів (травлення прутів) до 50 м<sup>3</sup> на 1 т (травлення оцинкованих труб). В середньому витрати стічних вод травильних цехів складає 3—3,5 м<sup>3</sup> на 1 т виробів, з яких близько 85 % — промивні стоки. Склад травильних стічних вод характеризується даними, наведеними у таблицях 1, 2.

Таблиця 1

Концентрація основних забруднень стічних вод травильних відділень металургійних та метизних заводів

Завод	Склад, г/л		
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	FeSO <sub>4</sub>	Механічні забруднення, не більш
Харцизький сталедрово-канатний (ХСДКЗ)	0—1,5	0,5—8,0	0,4
Нижньодніпровський трубний завод	0,5—2,0	1,0—10	0,3
Трубопрокатний завод (м. Дніпропетровськ)	0,5—2,5	1,0—9,5	0,35
Дніпропетровський металургійний	0,5—2,0	0,5—6,0	0,2—0,3
Запорізький металургійний	0,2—2,0	0,5—6,0	0,3
Запорізький метизний	0—1,5	0,5—10	0,4
Дніпропетровський метизний	0—1,5	0,3—8,0	0,4
Дніпроспецсталь	0,2—2,0	0,5—8,0	0,3
Челябінський трубний	0,5—2,5	1,0—10	0,3
Челябінський металургійний	0,5—2,0	0,5—3,0	0,2

Таблиця 2

## Склад стічних вод від травлення чорних металів сірчаною кислотою

Показники забруднень	Стоки травильних ванн	Промивні води
Завислі речовини, г/л	0,25–0,50	0,13–0,40
Залізний купорос, г/л	100–300	0,50
Сірчана кислота, г/л	30–100	0,50
Залізо, г/л	40–76	0,10
Сульфати, г/л	90–150	0,33
Хлориди, г/л	14–86	0,01
Окиснюваність, г/л O <sub>2</sub>	–	14,0
pH	1–2	4–4,5
Температура, °C	30–80	–

Найбільша швидкість травлення отримується при 20–25 %-й концентрації розчину. Використовують також і менш концентровані розчини [3, 4].

Такі стічні води характеризуються тим, що вони містять забруднення, які неможливо видалити за допомогою фільтрування та інших методів, які звичайно використовують для очистки комунальних стоків.

Такі забруднення є дуже шкідливими, вони здатні знищити в певних умовах усяке життя у природних водах або спорудах біологічної очистки комунальних стічних вод.

Найбільш часто зустрічаються такі забруднення: неорганічні кислоти та їх солі (у стічних водах процесу травлення металів), луги, поверхнево активні речовини (при знежиренні) і неорганічні солі важких металів (при гальванотехнічних процесах) [1].

Це обумовлює необхідність глибокої обробки цих стоків з метою їх знешкодження, очищення, кондиціонування та повторного використання. Тому ці розчини, доцільно піддавати повній регенерації з утилізацією продуктів, які утворюються.

Проблема переробки травильних розчинів дуже актуальна багато років та є екологічно необхідним заходом. Сьогодні велика увага приділяється скороченню викидів шкідливих речовин у навколишнє середовище та заміні старого устаткування на більш сучасне. Все це дозволить зменшити кількість кислотомістних елементів у стоках, а значить і скоротити шкідливий вплив на навколишнє середовище [1, 2].

### Загальна частина

В процесі гарячої обробки, сталевих виробів та виробів з інших металів під впливом високих температур на їх поверхні утворюється окалина (шар окислів), яка у сучасній практиці видаляється методом травлення у 20 %-му розчині сірчаної кислоти.

Під час травлення металевих виробів (труб, прутів та ін.) сірчаною кислотою, основним продуктом хімічної реакції є сірчаноокисле залізо у вигляді гідратів, яке разом із сірчаною кислотою утворює головну частину забруднень, що знаходяться у розчиненому стані у стічних водах [5].

Тому проблема забруднення та скорочення природних водних ресурсів обумовила необхідність пошуку нових, ефективніших методів обробки стічних вод.

У процесі травлення відпрацьований розчин поступово вичерпується, збагачується солями заліза, і тому через визначений проміжок часу його необхідно видалити та замінити новим. Відпрацьовані травильні розчини містять 260–310 г/л солей заліза і незначну кількість (30–100 г/л) вільної сірчаної кислоти.

Тому скидання у каналізаційну систему відпрацьованих травильних розчинів не тільки шкодить екосистемам водоймищ і погіршує стан довкілля, але й приносить збитки через втрату цінних продуктів — сірчаної кислоти та залізного купоросу.

Одним з аспектів цієї проблеми є глибока переробка сировини, створення безвідходних виробництв та використання відходів промисловості у вигляді вторинних ресурсів [6, 7]. За наявності великої кількості стічних вод доцільна регенерація з них сульфату заліза та кислоти. Регенерований залізний купорос має широке коло споживачів, а маточний розчин, в якому залишається сірчана кислота, можна використовувати для приготування свіжого травильного розчину.

Наявні методи очищення травильних стічних вод спричиняють значні труднощі у їх використанні, оскільки на багатьох підприємствах або взагалі відсутній вузол регенерації відпрацьованих трави-

льних розчинів (стоки неочищеними скидаються у каналізацію, причому підприємствами сплачуються екологічні штрафи, але це не вирішує проблеми), або існують енергоємні регенераційні установки з використанням парових ежекторів, які потребують великих матеріальних витрат. Саме тому виникає необхідність створення дешевих і ефективних установок регенерації травильних стоків для виділення з них сульфату заліза.

### Метод та об'єкт дослідження

Відпрацьовані травильні розчини характеризуються складним хімічним складом і широким інтервалом концентрацій різних компонентів, що обумовлює використання різних методів їх знешкочення та регенерації.

Тому в зв'язку з високою агресивністю, токсичністю і значною вартістю кислот, які містяться у відпрацьованих травильних розчинах, доцільно піддавати їх повній регенерації з утилізацією продуктів, які утворюються.

Дослідження проводили з метою визначення впливу сірчаної кислоти та води на процес кристалізації сульфату заліза з травильного розчину.

Як об'єкт дослідження використовували відпрацьований травильний розчин, отриманий на одному з металургійних підприємств України.

В даній роботі досліджувався процес кристалізації залізного купоросу (сульфату заліза) з відпрацьованого сірчано-кислотного травильного розчину з різними температурами та різними концентраціями сірчаної кислоти.

### Основний матеріал дослідження

Для проведення експерименту використовували пробу відпрацьованого травильного розчину підприємства ВАТ «Маріупольський металургійний комбінат імені Ілліча» [8].

В даній роботі досліджувався процес кристалізації залізного купоросу з відпрацьованого сірчано-кислотного травильного розчину.

Сутність експерименту полягає в визначенні кількості залізного купоросу, який випав у вигляді кристалів  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  при охолодженні проби до різних температур.

Концентрація сірчаної кислоти у початковій пробі складала 25 %.

Для проведення досліду готували п'ять проб розчину об'ємом по 100 мл, які містять відповідно 80, 85, 90, 95, 100 % травильного розчину і 20, 15, 10, 5, 0 % попередньо доданої води. Розчин охолоджували до 10, 0,  $-10$  °С. Потім проби поміщали в холодильну установку і охолоджували до 10, 0,  $-10$  °С. Після доведення проб розчину до кожної з вище зазначених температур, його відфільтровували. Отриманий осад висушували в сушильній шафі і зважували на аналітичних терезах.

Результати проведення експерименту наведені у таблиці 3.

Таблиця 3

Кількість виділеної солі  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  з травильного розчину в присутності кислоти при охолодженні

№ досліджу	Об'єм трав. розчину, мл	Об'єм води, мл	Маса осаду, г		
			10 °С	0 °С	-10 °С
1	80	20	—	0,560	3,402
2	85	15	—	1,439	3,995
3	90	10	—	3,372	5,681
4	95	5	—	5,144	8,423
5	100	—	1,547	9,045	11,600

З таблиці видно, що при охолодженні проб до 10 °С випадання кристалів залізного купоросу спостерігали тільки у пробі, до якої попередньо не додавали воду. При охолодженні ж до 0 і до  $-10$  °С, виділення солі відбувалося у всіх пробах у зворотню пропорційній залежності від об'ємів доданої води. Найбільша кількість осаду виділилась з проби, до складу якої входив тільки відпрацьований травильний розчин та найбільша кількість кислоти.

Як впливає з таблиці 3, при дослідженні в лабораторних умовах вдалося досягти 11 %-го виходу залізного купоросу при охолодженні травильного розчину до  $-10$  °С.

Таким чином, можна сказати, що процес кристалізації залежить від кількості кислоти, води та температури.

Оптимальні температури для отримання залізного купоросу із відпрацьованих травильних розчинів коливається у межах від 0 до  $-10^{\circ}\text{C}$ .

### Висновки

Отже, відходами на металургійних, метизних, трубопрокатних і машинобудівних заводах є відпрацьовані травильні розчини, які містять до 10 % сірчаної кислоти і до 25 % залізного купоросу, тому неприпустимо скидання відпрацьованих розчинів у водоймища, а доцільно їх регенерувати з вилученням цінних компонентів (сірчаної кислоти та залізного купоросу).

Для того, щоб частково або повністю виключити скидання відпрацьованих травильних розчинів у природні води, потрібно створити замкнуті системи водоспоживання. Тому необхідні чіткі вимоги до якості води для різних потреб та нормативи її витрат. Усе вищезазначене дасть можливість підвищити рівень екологічної безпеки підприємств України.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бучило Э. Очистка сточных вод травильных и гальванических отделений. — М.: «Металлургия», 1974. — 200 с.
2. Ульянов В. П., Булавин В. И., Ульянов И. В. Научно-производственный журнал // Экология и промышленность. — 2004. — № 1. — С. 30—32.
3. Ульянов В. П., Жилина Н. И., Злобин А. Г. и др.. Термическая регенерация отработанных травильных растворов // Черная металлургия: Бюл. НТИ. — 1983. — № 17. — С. 38—46.
4. Смирнов Д. Н., Генкин В. Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. — М.: Металлургия. 1999. — 196 с.
5. Шабалин А. Ф. Очистка и использование сточных вод на предприятиях черной металлургии. — М.: «Металлургия», 1968. — 340 с.
6. Паперный С. Е. Вакуум-кристаллизационные купоросные установки. — М.: «Металлургия», 1967. — 405 с.
7. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Ч. 2. Л., Госхимиздат, 1961. — 156 с.
8. Технологическая инструкция ОАО «Мариупольский металлургический комбинат имени Ильича», Мариуполь, 2002. — 28 с.

**Шкірко Ірина Володимирівна** — аспірант кафедри технології неорганічних речовин.

Дніпродзержинський державний технічний університет