



(51) МПК
C23G 1/36 (2006.01)
C23F 1/46 (2006.01)
C02F 1/04 (2006.01)
C02F 103/16 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C23G 1/36 (2020.08); C23F 1/46 (2020.08); C02F 1/04 (2020.08); C02F 2103/16 (2020.08)

(21)(22) Заявка: 2020121294, 22.06.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.06.2020

Дата регистрации:
31.12.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.06.2020

(45) Опубликовано: 31.12.2020 Бюл. № 1

Адрес для переписки:

454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных,
129, Институт экономики отраслей, бизнеса и
администрирования

(72) Автор(ы):

Капкаев Юнер Шамильевич (RU),
Бархатов Виктор Иванович (RU),
Добровольский Иван Поликарпович (RU),
Головачев Иван Валерьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Челябинский государственный
университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2634017 C2, 23.10.2017. RU
2702572 C1, 08.10.2019. RU 2703644 C1,
21.10.2019. RU 2078041 C1, 27.04.1997. KR
101762551 B1, 04.08.2017.

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ТРАВЛЕНИЯ
МЕТАЛЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к утилизации отработанных серноокислых травильных растворов металлургических и машиностроительных производств. В способе в реактор с отработанным серноокислым раствором вначале добавляют шлам хлорида кальция и после достижения pH, равного 5,0-5,5, в реактор подают пыль-уноса известняка до pH, равного 7,0-8,0, после окончания реакций полученную суспензию передают в вакуум-кристаллизатор для образования кристаллогидратов сульфата кальция и хлорида кальция. После полученную смесь подают в центрифугу для отделения указанных кристаллогидратов, а далее в комбинированную сушилку кипящего слоя, в которой кристаллогидраты измельчают до размера 10-15 мкм и одновременно сушат в

течение 15-20 мин при температуре 110-340°C для получения вяжущего, содержащего гипс с примесью кристаллогидрата хлорида кальция и железоксидного пигмента. Причем в реактор с отработанным серноокислым раствором подают шлам хлорида кальция и пыль-уноса известняка при следующем соотношении компонентов, мас. %: отработанный серноокислый раствор травления металлов 67-70, шлам хлорида кальция 20-22, пыль-уноса известняка 10-11. Изобретение обеспечивает упрощение технологической схемы переработки отработанных серноокислых растворов травления металлов, а также осуществление упомянутой переработки без применения дефицитных продуктов. 1 ил., 2 табл., 2 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C23G 1/36 (2006.01)
C23F 1/46 (2006.01)
C02F 1/04 (2006.01)
C02F 103/16 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C23G 1/36 (2020.08); C23F 1/46 (2020.08); C02F 1/04 (2020.08); C02F 2103/16 (2020.08)(21)(22) Application: **2020121294, 22.06.2020**(24) Effective date for property rights:
22.06.2020Registration date:
31.12.2020

Priority:

(22) Date of filing: **22.06.2020**(45) Date of publication: **31.12.2020 Bull. № 1**

Mail address:

**454001, g. Chelyabinsk, ul. Bratev Kashirinykh,
129, Institut ekonomiki otraslej, biznesa i
administrirovaniya**

(72) Inventor(s):

**Kapkaev Yuner Shamilevich (RU),
Barkhatov Viktor Ivanovich (RU),
Dobrovolskij Ivan Polikarpovich (RU),
Golovachev Ivan Valerevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Chelyabinskij gosudarstvennyj
universitet" (RU)**(54) **METHOD OF PROCESSING SPENT SULPHURIC ACID ETCHING SOLUTIONS**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy; machine building.

SUBSTANCE: invention relates to recycling waste sulphate etching solutions of metallurgical and machine building. In the method, calcium chloride sludge is added to the reactor with spent sulphuric acid solution, and after achieving pH equal to 5.0–5.5, limestone waste dust is supplied to the reactor to pH equal to 7.0–8.0, after the reactions are completed, the obtained suspension is transferred into a vacuum crystallizer to form crystalline hydrates of calcium sulphate and calcium chloride. After that, obtained mixture is fed into centrifuge for separation of said crystalline hydrates, and then into combined drier of boiling layer, in which crystalline hydrates are milled to size of 10–15

mcM and simultaneously dried for 15–20 minutes at temperature of 110–340 °C to produce a binder containing gypsum with an admixture of crystalline calcium chloride and iron oxide pigment. In the reactor with the spent sulphuric acid solution, calcium chloride slurry and limestone waste dust are fed at the following ratio of components, wt. %: used sulphuric acid solution of metal etching 67–70, slurry of calcium chloride 20–22, limestone waste dust 10–11.

EFFECT: invention provides simplification of technological scheme of processing spent sulphuric acid etching solutions, as well as implementation of said processing without use of scarce products.

1 cl, 1 dwg, 2 tbl, 2 ex

Изобретение относится к утилизации отработанных сернокислых травильных растворов металлургических и машиностроительных производств и может быть применено в процессах водоочистки с использованием получаемых коагулянтов.

Известен способ утилизации отработанных травильных растворов, содержащих сульфаты и хлориды железа (II), которые утилизируют окислением катионов железа (II) с применением окислителя и целевым использованием переработанных растворов (Патент РФ на изобретение №2428522, МПК C23G 1/36, от 10.09.2010). В качестве окислителя применяют концентрат гипохлорита натрия, содержащий гипохлорит натрия и гидроксид натрия. Полученную суспензию обрабатывают минимальным количеством минеральной кислоты до растворения осадка, а переработанные растворы используют как коагулянты в процессах очистки воды.

Недостатками способа являются содержание в коагулянтах сложно удаляемых при очистке соединений натрия, а также применение дефицитного окислителя-гипохлорита.

Известен способ получения сульфата магния, включающий взаимодействие магнийсодержащего сырья - тонкодисперсной пыли магнезита с отработанной серной кислотой, кристаллизацию целевого продукта и сушку его (Патент РФ на изобретение №2078041, МПК C01F 5/40, 1997). В качестве отработанной серной кислоты используют травильный сернокислый раствор и на взаимодействие исходные реагенты подают в массовом соотношении магнезит: сульфат-ионы в травильном растворе (1,05-1,2):1 с последующей гидротермальной обработкой полученной суспензии при температуре 60-80°C в течение 1,5-2,0 часов.

Однако и этот способ имеет следующие недостатки:

1. низкий выход получаемых сульфата магния и пигмента;
2. высокие энергозатраты на выпарку раствора;
3. качество сульфата магния и железокислотных пигментов не соответствует требованиям для производства некоторых видов материалов.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту предлагаемому является способ переработки сернокислого травильного раствора серной кислоты с тонкодисперсным магнийсодержащим сырьем (Патент РФ на изобретение №2634017, Способ получения сульфата магния и железокислотных пигментов из отходов производств, МПК C01F 5/40, от 12.10.2017). В качестве магнийсодержащего сырья используют доломитовую пыль, образующуюся при прокаливании доломита при температуре 600-750°C. Соотношение сульфат-ионы - доломитовая пыль в травильном растворе составляет 1:1,1. Проводят гидротермальную обработку полученной суспензии, продувая раствор воздухом, кислород которого окисляет железо Fe^{+2} в Fe^{+3} . Осадок отделяют на фильтр-прессе и отмывают от водорастворимых соединений. Проводят термообработку осадка в железокислотный пигмент. Сушку и измельчение железокислотного пигмента осуществляют одновременно в комбинированной распылительной сушилке. Отделенный на фильтр-прессе фильтрат и промывную воду, содержащую сульфат магния, подают в реактор. Повышают в растворе содержание сульфат-ионов до 35-40% добавкой концентрированной серной кислоты и проводят нейтрализацию доломитовой пылью при температуре 80-100°C до pH, равного 7,0-7,5. Кристаллизацию сульфата магния проводят в кристаллизаторе.

Недостатками указанного способа являются сложная технологическая схема переработки отходов, использование концентрированной серной кислоты, высокий расход дефицитной доломитовой пыли.

Технической проблемой в настоящее время является сложность разработки безотходного эффективного способа переработки отработанного сернокислого раствора

травления металлов с получением вяжущего, пригодного для изготовления высокого качества строительных материалов наружного применения.

Техническим результатом предлагаемого решения является упрощение технологической схемы способа и исключение использования дефицитных материалов.

5 Поставленный технический результат достигается тем, что в способе переработки отработанных сернокислых растворов травления металлов, включающем подачу сернокислого раствора в реактор и ввод в него щелочного реагента, получение суспензии из указанной смеси, отделение осадка и получение из него товарных продуктов, согласно предлагаемому решению, в реактор вместе с сернокислым раствором подают шлам
10 хлорида кальция и пыль-уноса известняка при следующем соотношении компонентов, масс. %:

15	Отработанный сернокислый раствор травления металлов	67-70
	шлам хлорида кальция	20-22
	пыль-уноса известняка	10-11

При этом в реактор с сернокислым раствором вначале добавляют шлам хлорида кальция и после достижения рН, равного 5,0-5,5, в реактор подают пыль-уноса известняка до рН, равного 7,0-8,0, после окончания реакций суспензию передают в вакуум-кристаллизатор, где образуются кристаллогидраты сульфата кальция и
20 кристаллогидраты хлорида кальция, а после кристаллизации полученную смесь подают в центрифугу и отделяют на ней указанные кристаллогидраты, после чего их подают в комбинированную сушилку «кипящего слоя», где ведут измельчение кристаллогидратов до размера 10-15 мкм и одновременную сушку в течение 15-20 мин при температуре 110-340°C, при этом получая вяжущее, содержащее гипс с примесью
25 кристаллогидрата хлорида кальция и железоксидного пигмента.

Отработанный сернокислый раствор травления металлов, содержащий масс. %: 4-5 H₂SO₄ и 18-20 Fe₂SO₄, перерабатывается Златоустовским металлургическим заводом нейтрализацией известковым молочком с образованием гипсосодержащей суспензии, отделения от нее избыточной влаги с получением низкого качества гипсосодержащего
30 шлама.

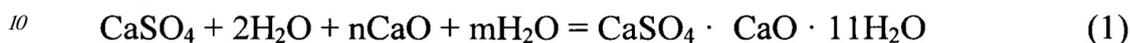
Шлам хлорида кальция, содержащий, масс. %: CaCl₂ 82-83 и примеси оксида алюминия, получаемый нейтрализацией растворов травления металлов известковым
35 молоком ОАО ММК. Шлам частично используется как добавка к бетонной смеси.

Пыль-уноса известняка, содержащая, масс. %: CaO-74,2; SiO₂-1,8; MgO-2,8; CaCO₃-21,2. Пыль-уноса вырабатывается Златоустовским металлургическим заводом и частично используется для нейтрализации сточных вод.

Выбор указанных выше отходов для достижения поставленного технического результата объясняется не только их высокой активностью, но они, входя в состав образующихся продуктов, в том числе и гипса, значительно повышают прочность изделий,
40 что подтверждается приведенными ниже данными.

Природный гипс имеет невысокую прочность на сжатие 2-16 МПа и она повышается при тепловой обработке в автоклаве в среде насыщенного пара при давлении 0,15-0,3 МПа. Вместо автоклава возможно использовать в качестве тепловой среды водных
45 растворов некоторые соли (хлористый кальций, известь). Добавка извести (CaO) также активизирует химическое взаимодействие гипса с водой, повышая прочность изделий, получаемых на его основе на сжатие на 10-20 МПа (Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С., Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1979, с. 358).

В связи с этим, в промышленных условиях для повышения прочности природного гипса его обрабатывают в запарочных аппаратах (паровых котлах) при температуре 140-190°C и давлении 1,3 атм. в течение 1,0-1,5 часов, получая при этом 15% гипса первого сорта прочностью 55 МПа и 25% - второго сорта прочностью 40 МПа (Энциклопедия (краткая химическая). М.: «Советская энциклопедия», 1964, Т. 3, с. 66). При добавке к сульфату кальция извести (CaO), повышении температуры до 140°C и дисперсности возрастает качество гипса и прочность изделий, что объясняется образованием более прочной гипсосодержащей структуры, образуемой по приведенным ниже реакциям (1 и 2):



Предлагаемый способ переработки отработанного сернокислого раствора травления металлов проводится в приведенных ниже трех стадиях.

На первой стадии проводят взаимодействие в реакторе серной кислоты раствора со шламом хлорида кальция при pH, равном 5,0-5,5, и температуре 80-90°C по реакции (3) с образованием суспензии, содержащей сульфат кальция и соляную кислоту.



После окончания реакции в этом же реакторе проводят нейтрализацию суспензии оксидом кальция пыли известняка до pH, равного 7,0-8,0, при этом в суспензии повышается температура до 90-100°C и протекают реакции (4 и 5) с образованием сульфата и хлорида кальция и гидроксида железа.



После окончания реакций суспензию передают на вторую стадию в вакуум кристаллизатор-затвор, в котором при температуре ниже 60°C по реакции (6) образуется кристаллогидрат сульфата кальция-гипс, а при температуре ниже 30,2°C - кристаллогидрат хлорида кальция по реакции (7).



Характеристика и условия их образования приведены в табл. 1 (Краткая химическая энциклопедия. -М. Советская энциклопедия, 1964, Т. 3, с. 1028).

Химический состав выделяемых при охлаждении раствора кристаллогидратов в условия их образования.

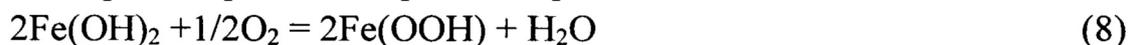
Таблица 1

Наименование соли	Формула кристаллогидрата	Содержание соли в кристаллизаторе, %	Начало кристаллизации, °С	Пределы кристаллизации, °С
Хлорид кальция	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	56,7	30,2	-25-30,2
	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	47,6	20,0	-20-56,6
	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	57,8	56,0	56,0-170,0
	$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	75,0	175,5	175,5-260,0
Сульфат кальция	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	76,0	60	60-70
	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	85,7	13	13-100

После окончания кристаллизации смесь подают в центрифугу, в которой от нее отделяют указанные кристаллогидраты и подают их на третью стадию в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой проводят измельчение

кристаллогидратов до размера частиц 15-19 мкм и одновременно сушку смеси в течение 15-20 мин. при температуре 110-340°C. При этом по реакциям (10) получается вяжущее, содержащее гипс с примесью кристаллогидрата хлорида кальция и железоксидного пигмента, цвет которого зависит от температуры обработки: желтый при температуре

110°C, черный - при 200°C и красный - при 340°C.



Вяжущее, получаемое в сушилке, содержащее гипс с примесью указанных выше кристаллогидратов и пигментов имеет прочность 65-75 МПа и пригодно для изготовления строительных материалов наружного применения, например, облицовочных плит или панелей.

Снижение содержания сернокислого раствора от травления металлов в реакторе менее 67 масс. % снизит количество гипса в вяжущем, а увеличение его количества более 70 масс. % повысит расход привозного шлама хлорида кальция.

При содержании шлама хлорида кальция менее 20 масс. % не будет связана вся серная кислота в растворе и рН будет ниже 5,0, а повышение содержания его более 22 масс. % повысит расход шлама хлорида кальция, что не экономично из-за доставки его из других предприятий.

При снижении содержания пыли-уноса известняка менее 10 масс. % не будет полностью нейтрализован раствор и рН в нем будет ниже 7,0, а повышение ее содержания более 11 масс. % повысит рН суспензии выше 8,0, что снизит качество вяжущего.

Измельчение кристаллогидратов в сушилке «кипящего слоя» до размера менее 10 мкм значительно увеличивает время измельчения, а измельчение их до размера более 15 мкм ухудшает укрупненность пигментов.

Снижение температуры сушки менее 110°C увеличивает время сушки и расход энергии, а увеличение температуры сушки более 340°C приводит к перерасходу энергии и снижению качества пигмента («пережог»).

Предлагаемый способ переработки отработанного раствора травления металлов проиллюстрирован технологической схемой.

На указанной схеме обозначены:

1 - емкость отработанного сернокислого раствора травления металлов;

2 - бункер шлама хлорида кальция;

3- бункер пыли-уноса известняка;

4 - реактор;

5 - промежуточная емкость;

6 - шламовый насос;

7 - вакуум кристаллизатор;

8 - центрифуга;

9 - емкость для затворения гипса;

10 - сушилка «кипящего слоя»;

11 - бункер вяжущего.

Способ переработки отработанного раствора травления металлов осуществляется следующим образом.

В реактор 4 подают отработанный сернокислый раствор из емкости 1 и в него же из бункера 2 подают расчетное количество шлам хлорида кальция до рН, равного 5,0-5,5. При этом в реакторе протекает реакция (3) и повышается температура до 80-90°C.

После окончания реакции в этот же реактор подают из бункера 3 пыль-уноса известняка до рН, равного 7,0-8,0. При этом в реакторе повышается температура до 90-100°C и протекают реакции (4 и 5) с образованием сульфата и хлорида кальция и гидроксида железа. После окончания реакции суспензию переливают в промежуточную емкость 5 и из нее шламовым насосом 6 подают в вакуум кристаллизатор 7, в котором при температуре ниже 60°C образуется кристаллогидрат сульфата кальция-гипс, а при температуре ниже 30,2°C - кристаллогидрат хлорида кальция. После окончания процесса кристаллизации суспензии передают в центрифугу 8, которая отделяет избыточную воду (фильтрат). Фильтрат накапливают в емкости 9 и используют для затворения гипса при изготовлении строительных изделий, а смесь кристаллогидратов передают в комбинированную сушилку «кипящего слоя» 10, в которой она измельчается до частиц 10-15 мкм и одновременно сушится при температуре 110-340°C в течение 15-20 минут. При этом получается вяжущее, содержащее гипс с примесью кристаллогидрата хлорида кальция и пигмента.

В сушилке одновременно происходит образование одного из трех цветов железооксидных пигментов (желтого, черного или красного). Получаемое при таких условиях вяжущее собирают в емкость 11. Вяжущее имеет прочность 65-75 МПа и пригодно для изготовления строительных материалов наружного применения, например, облицовочных плит или панелей.

Высокая эффективность предлагаемого способа подтверждается приведенными ниже данными наработанных двух образцов вяжущего.

Опыт №1. В лабораторный реактор налили 1 л (1260 г) отработанного сернокислого раствора травления металла, содержащего 5% серной кислоты и 20% сульфата железа, и при работающей мешалке в реактор постепенно, не допуская сильного вспенивания суспензии, добавили 411 г шлама хлорида кальция. При этом в растворе повысилась температура до 90°C и протекала реакция (3) с образованием 122,4 г сульфата кальция и 63,9 г соляной кислоты.

После окончания реакции в реактор добавили (также медленно) 207 г пыли-уноса известняка до рН, равном 7,0-8,0. При этом в реакторе повысилась температура до 110°C и протекали реакции (3 и 5). Затем суспензию погрузили в вакуум кристаллизатор, в котором поддерживали температуру ниже 30°C. После охлаждения на пресс-фильтре от суспензии отделили осадок, переместили его в платиновый стакан и поместили его в лабораторную сушилку «кипящего слоя» и провели термообработку при температуре 110°C в течение 15 минут. После охлаждения полученное вяжущее проанализировали и взвесили. Получили вяжущее желтого цвета весом 1654 г, содержащее 636 г гипса, 811 г кристаллогидратов хлоридов кальция, 207 г оксида железа и 224 г фильтрата. Вяжущее имеет прочность 75 МПа.

Опыт №2. В лабораторный реактор налили 1 л (1210 г) отработанного сернокислого раствора травления металла, содержащего 3% серной кислоты и 18% сульфата железа, и при работающей мешалке в реактор постепенно, не допуская сильного вспенивания суспензии, добавили 345 г шлама хлорида кальция. При этом в реакторе повысилась температура до 80°C и протекала реакция (3) с образованием 102,6 г сульфата кальция и 53,6 г соляной кислоты.

После окончания реакции в реактор добавили (также медленно) 174 г пыли-уноса известняка до рН, равному 7,0-8,0. При этом в реакторе повысилась температура до 100°C и протекали реакции (3 и 5). Затем суспензию поместили в вакуум кристаллизатор, в котором поддерживали температуру ниже 30°C. После охлаждения на пресс-фильтре от суспензии отделили осадок, переместили его в платиновый стакан и поместили в

лабораторную сушилку «кипящего слоя». Провели термообработку при температуре 100°C в течение 10 минут. После охлаждения полученное вяжущее проанализировали и взвесили. Получили вяжущее желтого цвета весом 1384 г, содержащее 534 г гипса, 681 г кристаллогидратов хлоридов кальция и 169 г оксида железа и 345 г фильтрата.

5 Вяжущее имеет прочность 65 МПа.

Балансовые результаты проведенных опытов приведены в таблице.

Таблица 2

№ опыта	Взято отходов, г			Получено, г и качество вяжущего		
	Раствора	CaCl ₂	CaO	Вяжущего	фильтрата	прочность, Мпа
1	1260	411	207	1654	224	75
2	1210	345	174	1384	336	65

15 Предлагаемый способ найдет применение в утилизации отработанных серноокислых травильных растворов металлургических и машиностроительных производств и может быть использовано в процессах водоочистки с использованием получаемых коагулянтов.

(57) Формула изобретения

20 Способ переработки отработанного серноокислого раствора травления металлов, включающий подачу отработанного серноокислого раствора в реактор и добавление в него щелочного реагента, получение суспензии из указанной смеси, отделение осадка и получение из него продукта, отличающийся тем, что в реактор вместе с отработанным серноокислым раствором подают шлам хлорида кальция и пыль-уноса известняка при следующем соотношении компонентов, мас. %:

25	отработанный серноокислый раствор	
	травления металлов	67-70
	шлам хлорида кальция	20-22
	пыль-уноса известняка	10-11,

30 при этом в реактор с отработанным серноокислым раствором вначале добавляют шлам хлорида кальция и после достижения рН, равного 5,0-5,5, в реактор подают пыль-уноса известняка до рН, равного 7,0-8,0, после окончания реакций суспензию передают в вакуум-кристаллизатор, в котором образуются кристаллогидраты сульфата кальция и хлорида кальция, а после кристаллизации полученную смесь подают в центрифугу и отделяют на ней указанные кристаллогидраты, после чего их подают в

35 комбинированную сушилку кипящего слоя, в которой ведут измельчение кристаллогидратов до размера 10-15 мкм и одновременную сушку в течение 15-20 мин при температуре 110-340 °С, при которых получают продукт в виде вяжущего, содержащего гипс с примесью кристаллогидрата хлорида кальция и железистого пигмента.

40

45

