

# Regeneracija in nevtralizacija izrabljenih kislin v HV Bela v Železarni Jesenice

UDK: 621.747.56  
ASM/SLA: L12g

Bogdan Ravnik

## UVOD

V tehnološkem procesu hladne valjarne uporabljamo dve kontinuirni lužilni liniji. Lužilna linija 1 je namenjena za luženje ogljičnih in silicijevih jekel, lužilna linija 2 pa za luženje nerjavnih jekel.

Za luženje ogljičnih in silicijevih jekel uporabljamo kot lužilno sredstvo klorovodikovo kislino. Poleg elektrolitskega luženja nerjavnih jekel, ki predstavlja zaprt sistem in ni nevarnosti za okolico, uporabljamo za končno luženje nerjavnih jekel tudi solitrno ( $\text{HNO}_3$ ) in fluorovodikovo ( $\text{HF}$ ) kislino.

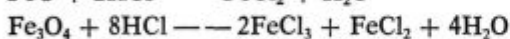
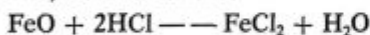
Pri luženju, to je pri kemičnem odstranjevanju škake, v prvi vrsti železovih oksidov, se našteje kisline izrabijo. Izrabljene kisline moramo spremeniti v obliko, ki je za okolico neškodljiva, ali pa jih moramo regenerirati, da jih lahko ponovno uporabimo v procesu.

Za to sta namenjeni v HV Bela dve napravi. Prva je naprava za regeneracijo klorovodikove kisline, ki tvori z lužilno linijo za ogljična in silicijeva jekla zaključen sistem. Izrabljena kislina prihaja v regeneracijo, se tu regenerira in se vrača nazaj v proces. Klorovodikova kislina na ta način ne predstavlja nobene nevarnosti za okolico.

Nasprotno pa fluorovodikove in solitrne kisline ne regeneriramo, ampak ju potem, ko nista več uporabni v procesu, nevtraliziramo. V nevtralizacijskih napravah dobimo produkte, ki niso škodljivi okolici.

## TEHNOLOŠKI PROCES V NAPRAVI ZA REGENERACIJO IZRABLJENE HCL

Pri luženju s klorovodikovo kislino se železovi oksidi ločijo s površine luženca in se pri ustrezni porabi solne kisline pretvorijo v železov klorid. Kemična reakcija nastajanja klorida iz železovih oksidov, vezanih na površini luženca in solne kisline, bi bila takale:

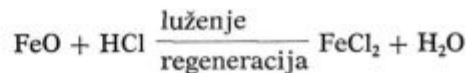


Pri luženju poteka tudi reakcija redukcije železovega triklorida z atomarnim vodikom



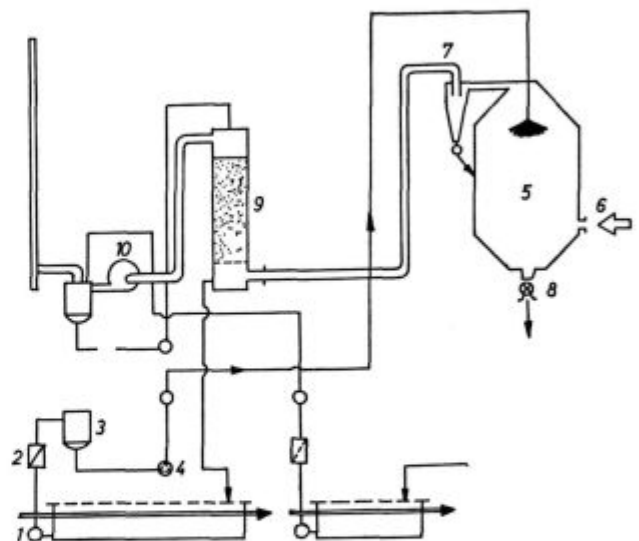
Koncentracija železovega klorida v luženju raste, prosta kislina pa proporcionalno pada. Pri višji koncentraciji železovega klorida lužina postane neuporabna. Da bi odstranili prirastek železovega klorida iz lužilne kisline, pošljemo temu prirastku ustrezni del skozi regeneracijo. Maksimalna vsebnost železa v lužilni kislini, ki jo pošiljamo v regeneracijo, sme znašati 130 gramov na liter. V regeneraciji se pretvori na železov klorid vezana solna kislina v prosto kislino, ki jo črpamo nazaj v lužilnico. Istočasno se železo izloči kot železov oksid, tako da ostane v lužilni kopeli stalna koncentracija kisline in železa.

Proces luženja in regeneriranja lahko prikazemo s približno natančnostjo:



Če beremo enačbo z leve proti desni, ustreza luženju, v nasprotni smeri pa prikazuje regeneracijo.

Lužilna kislina, ki prihaja v regeneracijo, vsebuje v glavnem vodo, prosto klorovodikovo kislino



Slika 1  
Shematski prikaz regeneracijske naprave

Fig. 1  
Scheme of the acid recovery

no in raztopljen železov klorid. Kislina se prečrpava preko filtra (št. 2), kjer se odstranijo vsi trdni delci in umazanija, v rezervoar za izrabljeno kislino (3). Od tu dovaja črpalka (4) lužilno kislino k razpršilnim šobam lužilne peči ali reaktorja (5). Reaktor je zgrajen iz varjene konstrukcije, znotraj obzidan z ognjeodpornim materialom in zunaj izoliran. Reaktor je kurjen direktno z butan-propanom. Tri zgorevalne komore so nameščene tangencialno, tako da se zgorevni plini pretakajo v eni ravnini direktno v reaktor. (6)

Razpršilne šobe razpršijo lužilno kislino v fine kapljice, ki se na poti skozi reaktor segrejejo najprej na temperaturo vrelišča in izparijo. Delci železovega klorida, ki ostanejo potem, ko je izizhlapela tekočina, padajo protitočno proti vročim zgorevalnim plinom v spodnji del reaktorja in se pri temperaturah 500 do 800°C v prisotnosti kisika spražijo v železov oksid in plin HCl.



Glavni del železovega oksida se useda na dno reaktorja, manjši del pa odnesejo s seboj pražilni plini. Ta oksid se vsede v izločevalcih prahu (7), ki sta grajena kot ciklona. Železov oksid se zbira v koničnem delu ciklona in se kontinuirno vrača nazaj v reaktor. V reaktorju nastali železov oksid se potem pnevmatsko transportira s pomočjo dozirne naprave (8) v kontejner ali v vreče. Tako pridobljeni železov oksid z nasipno težo 0,5 kg/l je zelo čist, vendar je to odvisno predvsem od spremeljajočih elementov v jeklu.

Plinasti produkti praženja vsebujejo tiste količine vode in proste kisline, ki jih je vsebovala lužilna kislina. Vsebujejo pa tudi prvotno na železo vezani in sedaj prosti HCl plin. Pražilni plin uvajamo spodaj v absorpcijsko kolono (9). Absorpcijska kolona sestoji iz več jeklenih posod, ki so na notranji strani gumirane. Spodnja posoda, v katero prihajajo vroči pražilni plini, je toplotno izolirana. Na izolacijski obzidavi je nameščena palična rešetka, ki nosi polnilno nasutje Raschi-govih obročk.

V absorpcijski koloni pride na površini polnilnega nasutja do izmenjave toplote in snovi med pražilnimi plini in absorpcijsko vodo. Od zgoraj navzdol prši voda, v protitoku pa prihajajo pražilni plini. Navzdol pronicujoča absorpcijska voda absorbira vso količino plinaste HCl in na dnu absorpcijske kolone izstopa kot regenerirana kislina s cca 200 g/l HCl, ki jo vodimo nazaj v lužilnico. Z ustreznim doziranjem škropljenja reguliramo medsebojno delovanje med toploto in izmenjavo snovi in s tem vplivamo na vsebnost solne kisline v regenerirani kislini. Plini, ki izhajajo iz glave kolone, so skoraj brez plina HCl.

Namesto čiste vode uporabljamo kot absorpcijsko vodo splakovalno vodo iz lužilne linije 1. V lužilni liniji se trak, ki prihaja iz lužilnih kadi, spere ostankov kisline v krtačnem spiralniku. Nastalo kislo vodo vodimo v absorpcijsko kolono.

V celotni regeneraciji vzdržujemo med obratovanjem podtlak s pomočjo ventilatorja (10), ki sesa pražilne pline iz reaktorja skozi absorpcijsko kolono in jih pritiska skozi dimnik v okolico. Da dosežemo, da so dimni plini, ki izhajajo v okolico, resnično brez HCl plina, je ventilator grajen za mokro pranje plinov. Pred ventilator brizgamo svežo vodo, ki jo lahko vodimo nazaj v absorpcijsko kolono ali nevtralizacijo.

Iz vsega tega vidimo, da je klorovodikova kislina in vsa kislina vezana na regeneracijske naprave, ki z lužilno linijo tvorijo zaprt sistem in ni nobene nevarnosti, da bi pri normalnem obratovanju prišlo do zastrupljanja okolja.

## NAPRAVE ZA NEVTRALIZACIJO

Naprave, ki naj jih izključno narekuje zaščita okolja, so nevtralizacijske naprave. Tu se nevtralizirajo vse odpadne vode in kisline, ki nastajajo pri obratovanju hladne valjarne:

a) splakovalna voda, ki se uporablja pri spiranju luženih trakov na lužilni liniji 1 (kisle reakcije)

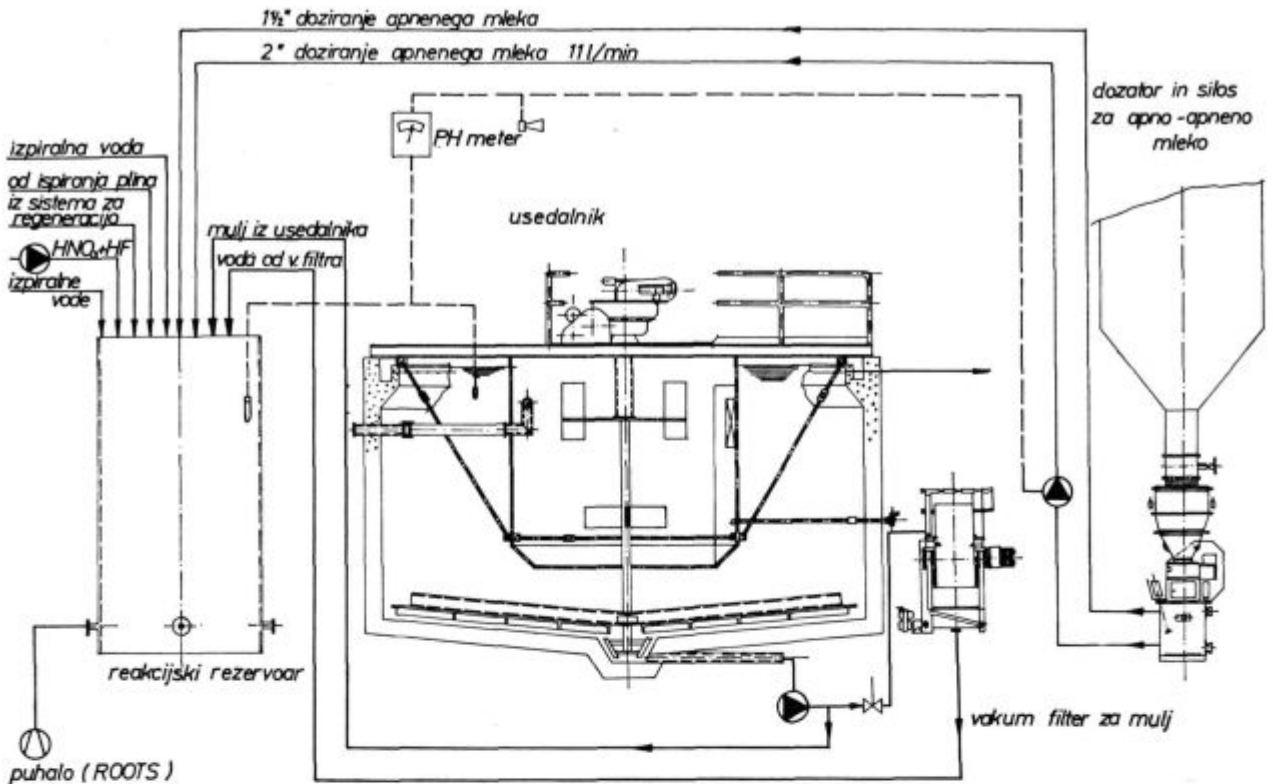
b) splakovalna voda, ki se uporablja pri spiranju luženih trakov na lužilni liniji 2 (kisle reakcije)

c) spiralna voda iz čistilca kislinskih par (alkalne reakcije). Vse kislinske pare se predhodno nevtralizirajo v čistilcu kislinskih par z natrijevim lugom (NaOH)

d) izrabljeni lužilni kislini — HNO<sub>3</sub> in HF

Vse odpadne vode in kisline se zbirajo v reakcijskem rezervoarju, kjer poteče tudi reakcija nevtralizacije. Kot nevtralizacijsko sredstvo se uporablja apneno mleko. Priprava apnenega mleka je izvedena tako, da suho vskladiščeno apno prehaja s transporterjem v dozirno napravo. Ta je izvedena tako, da je možno poljubno nastavljeni koncentracijo apnenega mleka. Iz dozirne naprave apno prehaja v posodo za pripravo apnenega mleka, ki je opremljena z mešalom in priključkom vode. Dozirna črpalka črpa apneno mleko v reakcijski rezervoar, kjer poteče nevtralizacija ob intenzivnem mešanju in prepihanju s komprimiranim zrakom. Pri tem se oborijo netopni hidroksidi kovin, v glavnem železov hidroksid. Pri nevtralizaciji fluorovodikove kisline pa nam izpade tudi kalcijev fluorid. Po reakciji mešanico prečrpavamo v usedalnik, kjer se ločijo usedljivi delci od vode. Usedalnik je naprava, ki zaradi svoje specifične konstrukcije in kontroliranega toka mešanice pospešuje usedanje. Možen je tudi dodatek flokulantov.

Srednji del usedalnika je takozvani mešalni cilindri, v katerem se mešanici dodajajo flokulanti. V tem delu se prične rast flokul, ki zaradi svoje teže potonejo. Iz mešalnika cilindra gre mešanica navzdol proti dnu usedalnika in se nato



Slika 2  
 Shema nevtralizacijske naprave  
 Fig. 2  
 Recovery set-ups (equipment for the acid recovery)

zaradi povečanega prereza z zmanjšano hitrostjo tok vode usmeri proti površini. V tej coni se prične proces usedanja tako, da se mulj zbira na dnu, kjer se s pomočjo grabelj zbere v srednjem konusnem delu, odkoder ga s črpalko odvajamo na sušenje. Po celem zgornjem obodu usedalnika je prelivno korito za zbiranje prečiščene vode, ki je od tu speljana v okolje.

Mulj, ki ga dobimo z dna usedalnika, vsebuje precejšnje količine vode. Ta mulj bi predstavljal zaradi svoje voluminoznosti problem za odvoz. Zaradi tega je predvidena naprava za sušenje mulja v obliki vakuumskega filtra.

V korito filtra doteka s pomočjo črpalke konstantna količina mulja. V koritu se vrti boben, ki je razdeljen na segmente-režime. Boben je po svojem obodu v smislu tlačnih režimov razdeljen v cono visokega in nizkega vakuuma, cono izpiranja in cono preprihovanja. V enem krogu vsak segment preide vse tlačne režime. Del, ki je v koritu, je najprej pod nizkim vakuumom, ko pa se začne vzdigovati iz korita, preide v režim visokega vakuuma. Tu se izloči največ vode. Naslednji režim je preprihovanje. Takrat se plast posušenega mulja, ki se je nabrala na filtrni tkanini, odlepi od podlage in se v naslednjem toku s pomočjo strgala odstrani v kontejner. Nato sledi izpiranje platna s čisto vodo in proces se ponovi. Na ta način je omogočeno kontinuirno sušenje mulja,

vsa voda se ponovno vrača na začetek nevtralizacijskega procesa, ker ni dovolj čista, da bi jo spuščali v okolje.

Celotna nevtralizacijska naprava je krmiljena s pomočjo krmilnih sond. Na dveh merilnih mestih sta nameščeni merilni sonde s kombiniranimi sondami, kar pomeni, da sta v enem ohišju skupaj referenčna in primerjalna elektroda. Eno merilno mesto je v reakcijskem bazenu, drugo pa na izstopu iz usedalnika. Obe vrednosti pH izmerimo, signal ojačamo in z njim krmilimo dozirno črpalko za apneno mleko. To pomeni, da imamo v reakcijskem rezervoarju in v usedalniku vedno željeni pH.

## ZAKLJUČEK

Kot smo videli, se kisline, ki nastopajo v tehnološkem procesu hladne valjarne Bela, in vse kisle vode, ki pri tem nastanejo, obdelajo tako, da dobimo produkte, ki ne škodujejo okolju. Klorovodikova kislina tvori popolnoma zaprt sistem, ker se izrabljena klorovodikova kislina regenerira in se vrača nazaj v proces. Le majhen del solno kislil vod vodimo v nevtralizacijo. Ostali dve kislini,  $\text{HNO}_3$  in  $\text{HF}$ , pa se po uporabi nevtralizirata. Vidimo, da iz hladne valjarne Bela nekontrolirano ne izteka nobena kislina ali kislina voda.

## ZUSAMMENFASSUNG

Im Kaltbandwalzwerk Bela entstehen im technologischen Verfahren Abfallsäuren, bestehend aus Salpeter und Flußsäure, und salzsauere Waschwasser. Nach den Umweltschutzvorschriften müssen alle Abfallsäuren in eine für die Umwelt unschädliche Form umgewandelt werden. Die Abfallsäuren und Waschwasser werden in der Neutralisationsanlage mit Kalkmilch neutralisiert. Die entstehend Hydroxide werden abgeschieden. Das Wasser welches in die Umgebung abfließt, enthält keine feste Teilchen und ist im vorgeschriebenem pH Bereich.

Das Beizverfahren wo Salzsäure angewendet wird, ist so ausgeführt, dass die gesamte Säure im geschlossenen Kreislauf gefahren wird. Die ausgenutzte Salzsäure mit einem hohen Eisenkloridanteil wird nicht verworfen, sondern regeneriert und im Prozess wieder verwendet. Die Regenerationsprodukte sind für die Umgebung nicht schädlich.

Das Betreiben von Beizanlagen im Kaltbandwalzwerk wird so reguliert, dass aus dem Kaltbandwalzwerk in die Umgebung keine Säuren oder saure Wasser unkontrolliert ausfließen können.

## SUMMARY

In the Bela cold rolling plant waste nitric and hydrofluoric acids and hydrochloric washing waters results from the technological process. Environmental protection demands that all the acids are to be transformed into species harmless for environment. Acids and washing waters are neutralized by lime milk in the neutralising set-ups. The formed metallic hydroxides are removed, so the water which flows off has no solid particles and its pH is controlled in the desired interval.

The technological process which includes the use of hydrochloric acid is so designed that all the acid is inside a closed system. The waste hydrochloric acid with high iron is not rejected but it is recovered and again used in the process. The wastes of recovery are not harmful for the environment.

The use of acid media in the Bela cold rolling plant is so regulated that no acid or acidic water flows off uncontrolled.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В холоднопрокатном стане Bela образуются при технологическом процессе непригодные кислоты  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HF}$ , а также промывная вода подкисленная с соляной кислотой. Защита окружающей среды нам предписывает, что все эти три кислоты необходимо преобразовать в состояние безвредное для среды. Нейтрализация кислот и промывной воды выполняется с известковым молоком в нейтрализационных чанах. Образующие гидроксиды металлов устраняют и жидкость, которая удаляется в окружающую среду и её pH в соответствии с требованием.

Технологический процесс, который включает употребление

хлористоводородной кислоты выполнен таким образом, что эта кислота находится вполне в замкнутой системе. Использованная хлористоводородная кислота, с высоким содержанием хлорида железа не отбрасывается, а регенерируется и возвращается снова в процесс. Вследствии обезвреживания продукты регенерации для окружающей среды безопасны.

Употребление кислот в холоднопрокатном стане Bela регулируется таким образом, что в окружающую среду вытекание никакой неконтролируемой кислоты или подкисленной воды невозможно.