



Saving of natural and energy resources at application of thermal technologies of pickling production sewage purifying schemes during metal treatment in machine construction technologies.

А. П. НЕСЕНЧУК, В. М. КОПКО, Т. В. РЫЖОВА,
Н. Л. МАНДЕЛЬ, Р. Б. ВАЙС, Н. Г. МАЛЬКЕВИЧ, БГПА

ПРИРОДО- И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ХВОСТОВЫХ ТЕПЛОТЕХНОЛОГИЙ СХЕМ ОЧИСТКИ СТОКОВ ТРАВильНОГО ПРОИЗВОДСТВА ПРИ МЕТАЛЛООБРАБОТКЕ В МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

УДК 628.543

Учет уровня загрязнений окружающей среды — одно из наиболее важных условий сопоставимости рассматриваемых вариантов хвостовых сооружений схем очистки стоков. В настоящее время существуют две формы учета затрат, связанные с оценкой вариантов: налог за загрязнение среды и учет затрат на очистные сооружения, доводящие вредные выбросы до предельно допустимых концентраций (ПДК). В последнем случае приведенные затраты по вариантам могут быть представлены в виде:

$$\begin{aligned} Z_1 &= EK_1 + I_1 + E\sum\Delta K_1 + \sum\Delta И_1, \\ Z_2 &= EK_2 + I_2 + E\sum\Delta K_2 + \sum\Delta И_2, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\sum\Delta K$ — дополнительные капитальные вложения, необходимые для доведения выбросов до ПДК; $\sum\Delta И$ — дополнительные текущие издержки для этих же целей.

Варианты хвостовых сооружений схемы очистки стоков травильного производства при металлообработке металлопроката представлены на рис. 1—3, где показаны решения с кристаллизацией (поз. 5) и дальнейшей переработкой стока 7 в распыли-

тельном сушиле, а также с выпарной установкой (поз. 3), кристаллизацией 4, концентрированным стоком H_2SO_4 (поз. 6: H_2SO_4 — 20 г и H_2O — 15 г) и выпарной колонной (рис. 3, поз. 3).

Как видно из рисунков, варианты очистных сооружений существенно отличаются между собой как по принципу обработки исходного стока ($FeSO_4$ — 20 %, H_2SO_4 — 2 %) и используемому оборудованию, так и по виду энергоносителя.

В первом случае (рис. 1) используются электроэнергия в кристаллизаторе (поз. 5) и природ-

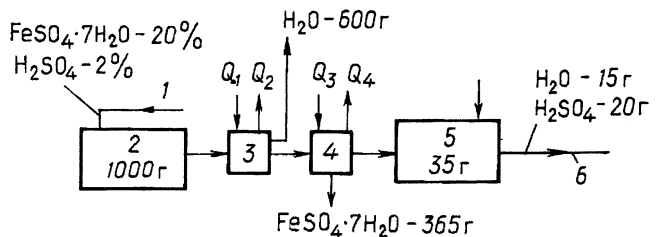


Рис. 2. Теплотехнология с выпарной установкой и кристаллизатором: 1 — рапа с травильного производства; 2 — накопительная емкость; 3 — выпарная установка; 4 — кристаллизатор; 5 — накопительная емкость концентрированного раствора серной кислоты; 6 — на утилизацию в травильные ванны после фиксации концентрации

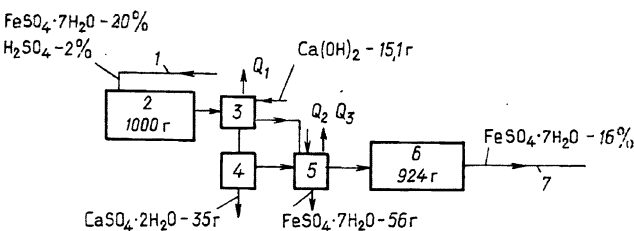


Рис. 1. Теплотехнология с кристаллизатором и распылительным сушилом: 1 — рапа с травильного производства; 2 — накопительная емкость; 3 — емкость для гашения избыточной кислоты; 4 — узел отстаивания и фильтрации; 5 — кристаллизатор гектагидрата $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; 6 — накопительная емкость раствора; 7 — на распылительное сушило

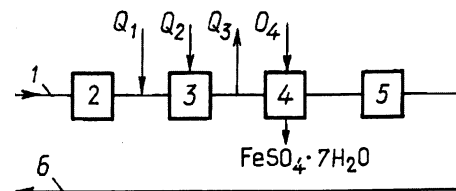


Рис. 3. Теплотехнология с выпарной колонной: 1 — рапа из травильной теплотехнологии; 2 — сборная емкость рапы (1000 г раствора; $FeSO_4$ — 20 %; H_2SO_4 — 2 %; $T = 60^\circ C$); 3 — выпаривание (удаление 600 г воды из 1000 г раствора); 4 — отделение $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ из раствора (выпадание 200 г $FeSO_4$ или 365 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$); 5 — коррекция раствора H_2SO_4 и H_2O (раствор: 20 г H_2SO_4 и 15 г H_2O); 6 — скорректированный раствор кислоты в травильную ванну

ный газ в распылительном сушиле. Схема же с выпаркой 0,6 кг воды и последующей кристаллизацией остатка предусматривает использование водяного пара давлением 0,7 — 1,13 МПа.

На рис. 3 в качестве энергоносителя используется водяной пар давлением 0,7 — 1,13 МПа.

Сравнивая эти варианты и учитывая, что в них реализованы принципиально отличные энергоносители (пар — из отборов турбин при значительном внешнем теплоиспользовании и газ, который в данном варианте такого теплоиспользования не предусматривает вовсе), нетрудно заметить, что соотношения (1) для оценки минимума приведенных затрат применить нельзя, так как варианты по условию теплоиспользования оказываются несопоставимыми. Вариант с распылительным сушилом не предусматривает утилизации тепловых отходов. Поэтому (1) должно быть изменено:

$$Z_1 = EK_1 + I_1 + \sum \Delta K_1 + \sum \Delta I_1,$$

$$Z_2 = EK_{п2} + I_{п2} + \sum \Delta K_2 + \sum \Delta I_2 + bПЗ_3 - \sum \Delta \mathcal{E}, \quad (2)$$

где K_n — капиталовложения в сравниваемый объект без учета затрат на установки по использованию ВЭР, руб.; I_n — эксплуатационные издержки без учета энергетической составляющей, руб.; b — удельный расход энергоносителя, кДж/кг; Π — годовая производительность установки, кг; Z_3 — приведенные затраты на энергоноситель, руб./кДж; $\sum \Delta \mathcal{E}$ — эффект от использования ВЭР, руб.

Составляющая $bПЗ_3$ должна оцениваться по приведенным затратам на энергоноситель, в которые входят замыкающие (производство, переработка, магистральный транспорт) и затраты на распределение энергоносителя внутри предприятия.

По вариантам рис. 1 и 2 можно записать

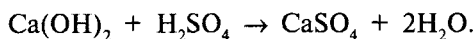
$$Q_1 = +Q_{1.1} + (+Q_{1.2} - (-Q_{1.3}) + Q_{\text{расп.суш}}), \quad (3)$$

$$Q_2 = (+Q_{2.1} + Q_{2.2}) + (+Q_{2.3} - (-Q_{2.4})), \quad (4)$$

где $Q_{1.1} + (+Q_{1.2} - (-Q_{1.3}))$ — теплота, отводимая от раствора в кристаллизаторе в интервале температур 60—5 °С холодильной машиной; $Q_{2.1} + Q_{2.2}$ — то же, но в интервале температур 103—20 °С в испарительной установке; $Q_{2.3} - (-Q_{2.4})$ — теплота, отводимая в кристаллизаторе в интервале температур 103—20 °С.

Расчет энергозатрат относим к 1 кг раствора, содержащего 20 мас. % $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 2 мас. % H_2SO_4 , остальное — вода. Начальная температура раствора в емкости 2 (рис.1 и 2) — 60 °С.

Масса извести, необходимой для гашения в исходном растворе H_2SO_4 (рис.1), составит



Из закона эквивалентов имеем

$$m_1/m_2 = m\mathcal{E}_1/m\mathcal{E}_2,$$

$$m_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = m_{\text{H}_2\text{SO}_4} m\mathcal{E}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} / m\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 20 \cdot 37/49 = 15,1 \text{ г/кг}.$$

Определим массу кристаллогидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выпадающую в осадок на поз. 4 (рис.1):

$$m_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \cdot 86/37 = 35 \text{ г/кг}.$$

Тепловой эффект при гашении H_2SO_4 (кристаллизация $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) — 3,5 кДж/моль. Тогда теплота гашения кислоты составит величину

$$Q_{1.1} = 3,5 \cdot 35/172 = 0,71 \text{ кДж/кг}.$$

Теплота $Q_{1.1}$ в кристаллизаторе представится в виде энергозатрат, падающих на холодильную машину.

Тепловой эффект кристаллизации $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:

$$Q_{1.2} = 56 \cdot 18,9/278 = 3,81 \text{ кДж/кг},$$

где 18,9 мольная теплота кристаллизации $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, кДж/моль.

Энергозатраты, связанные с понятием $Q_{1.2}$, также падают на холодильную машину кристаллизатора.

И, наконец, находим $Q_{1.3}$ (охлаждение раствора от 60 до 5 °С):

$$Q_{1.3} = (m_1 c_{p1} + m_2 c_{p2}) \Delta T = (780 \cdot 4,18 + 200 \cdot 0,65) \cdot 55 = 186,5 \text{ кДж/кг}.$$

Энергозатраты $Q_{\text{расп.суш}}$ в расчете на 1 кг исходного раствора (поз. 1, рис.1):

$$Q_{\text{расп.суш}} = 3000[0,924 - (924 \cdot 16/100)/1000] = 2328 \text{ кДж/кг}.$$

Суммарные энергозатраты в соответствии с рис. 1 и выражением (3) составят

$$\sum Q_1 = 2519 \text{ кДж/кг}.$$

Определяем суммарные энергозатраты тепло-технологии (рис. 2).

Рассчитаем массу $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и H_2SO_4 , входящую на 1 кг раствора:

$$200/152 = 1,32 \text{ и } 20/98 = 0,2.$$

Тогда

$$m_1 = 1,32/0,8 = 1,65 \text{ и } m_2 = 0,2/0,98 = 0,2.$$

Для раствора

$$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 1,65 + 0,2 = 1,85 \text{ моль/кг}.$$

Температура кипения исходного раствора в выпарной установке — 102 °С. Растворимость $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при 102 °С равна 29 % [1, 2].

Для получения такой концентрации из 20 % раствора следует выпарить 0,31 кг H_2O . После выпаривания останется 0,69 кг раствора (0,2 кг гектагидрата, 0,02 кг кислоты и остальное — вода).

Температура кипения остатка — 103 °С [1, 2].

Рассчитаем энергозатраты $Q_{2.1} + Q_{2.2}$ в выпарной установке (нагрев от 60 до 103 °С):

$$Q_{2.1} = (m_1 c_{p1} + m_2 c_{p2} + m_3 c_{p3}) = (200 \cdot 0,65 + 780 \cdot 4,18 + 20 \cdot 1,42) \cdot 43 = 197 \text{ кДж/кг},$$

$$Q_{2,2} = \lambda_{исп} m = 2,225 \cdot 600 = 1335 \text{ кДж/кг.}$$

В выпарной установке энергозатраты составляют $197 + 1335 = 1532 \text{ кДж/кг.}$

После удаления из раствора 0,6 кг воды выпадает 0,2 кг FeSO_4 или 0,365 кг $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Полагая, что молярная теплота кристаллизации $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ находится на уровне 18,9 кДж/моль, получаем

$$Q_{2,3} = 365 \cdot 18,9/278 = 24,8 \text{ кДж/кг.}$$

Как и в первом случае, теплота кристаллизации $Q_{2,3}$ отводится от системы холодильной машиной.

Охлаждение раствора в кристаллизаторе от 103 до 20 °С рассчитываем по формуле

$$Q_{2,4} = (m_1 c_{p1} + m_2 c_{p2} + m_3 c_{p3}) \Delta T = (200 \cdot 0,65 + 180 \cdot 4,18 + 20 \cdot 1,42) \cdot 83 = 75,6 \text{ кДж/кг.}$$

Составляющая $Q_{2,4}$ также должна быть отнесена к энергозатратам.

Суммарные энергозатраты по варианту рис. 2 составят

$$\Sigma Q_2 = 197 + 1335 + 24,8 + 75,6 = 1632,4 \text{ кДж/кг.}$$

Сопоставляя между собой ΣQ_1 и ΣQ_2 и учитывая, что во втором варианте в качестве энергоносителя используется водяной пар, а также с учетом величины $\Sigma \Delta T$ из формулы (2), с позиций энергоёмкости процессов теплотехнология с выпарной установкой предпочтительнее.

Необходимость захоронения отходов травильного производства и отсутствие предназначенных для этой цели полигонов выдвигают задачу утилизации кристаллогидрата $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, что связано с выпариванием раствора (рис. 3). Выпаривание же в свою очередь наряду со многими другими проблемами поднимает проблему энергозатрат и их оценки.

Данные по теплоте растворения гектогидрата $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ отсутствуют, что создает предпосылки к термодинамическому анализу, направленному на установление зависимости растворимости FeSO_4 , которая показана на рис. 4 [1, 2]. Из рисунка видно, что, несмотря на разброс данных, их можно представить некоторой усредненной закономерностью. Вид кривой практически соответствует существующему представлению [3], учитывающему два состояния кристаллогидрата FeSO_4 : $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, в то время, как по данным [2], нужно учитывать по крайней мере три таких состояния: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (до 56,7 °С), $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (в интервале 56,7—64 °С) и $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (свыше 64 °С). Это согласуется с координационными числами Fe^{+2} , равными в основном 4 и 6, так как, несмотря на относительно небольшую величину молекул H_2O , в жидком состоянии ее диаметр в зависимости от температуры (интервал 0—80 °С) составляет 2,90—3,05 Å, электростатические силы дают вклад в энергию взаимодействия на порядок ниже, чем в области непосредственного действия поля иона (для молекул с диамет-

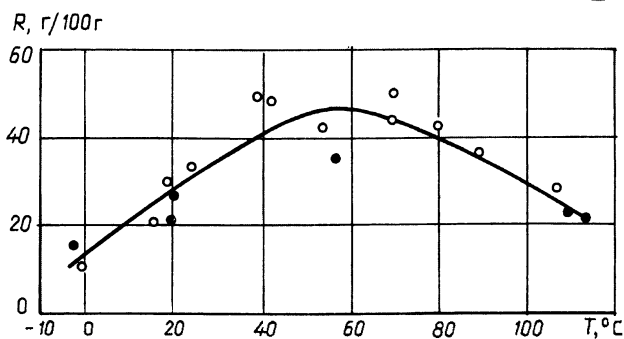


Рис. 4. Кривая растворимости кристаллогидрата $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: • — растворимость по данным [1]; ◦ — растворимость по данным [2]

ром менее 6Å). Следовательно, исходя из координационного числа 4 нужно ожидать, что из семи по крайней мере три молекулы H_2O в гектогидрате FeSO_4 внесут незначительный вклад в энергию образования гектогидрата [2]:

$$\Delta H_{298}^0 = -3014 \text{ кДж/моль.}$$

Это достаточно хорошо согласуется с температурной зависимостью растворимости FeSO_4 (рис.4) и распадом гектогидрата на три молекулы H_2O и молекулу $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при $T = 56,7 \text{ °C.}$

Сравнивая величину энергии образования $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, равную 3014 кДж/моль, с величиной гидратации 3074 кДж/моль [4], полученной по данным гидратации иона Fe^{+2} 1955 кДж/(г·моль) и иона SO_4^{-2} 1109 кДж/(г·моль), легко заметить, что величины этих энергий достаточно близки.

Следовательно, при растворении $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ можно ожидать теплового эффекта, близкого к нулю, а при выпаривании до 64 °С учитывать лишь массу воды, избыточную по отношению к концентрации $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, и теплоту испарения воды. Тепловой же эффект гидратации на стадии выпаривания при температуре ниже 64 °С учитывать не следует.

Расчетная схема энергозатрат теплотехнологии выпаривания показана на рис. 3, где энергозатраты представлены величиной ΣQ_3 на 1 кг исходного раствора:

$$\Sigma Q_3 = Q_1 + Q_2 - Q_3 + Q_4.$$

Температура кипения раствора ($\text{FeSO}_4 - 20 \%$ и $\text{H}_2\text{SO}_4 - 2 \%$):

$$T_s = T_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta T = 100 + \Delta T,$$

где $\Delta T = im_{\text{раств}} E$ ($i=0,52$; $E=1+\alpha(k-1)=1+1(2-1)=2$).

Число молей будет:

$$v_{\text{FeSO}_4} = 200/152 = 1,32 \text{ моль/кг,}$$

$$v_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 20/98 = 0,2 \text{ моль/кг.}$$

Соответственно имеем для массы:

$$m_{\text{FeSO}_4} = 1,32/0,8 = 1,65, \quad m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,2/0,98 = 0,2,$$

$$m_{\text{раств}} = 1,65 + 0,2 = 1,85.$$

Окончательно $T_s = 102^\circ\text{C}$.

Из рис. 1 видно, что растворимость при этой температуре равна 29 %. Для получения равновесной концентрации из 20 % раствора нужно выпарить 0,31 кг воды. В остатке будет 0,2 кг воды и 0,02 кг серной кислоты.

Температура кипения оставшейся части составит:

$$\Delta T = 0,52 \cdot 3 \cdot 2 = 3,1^\circ\text{C}; T_s = 103,1^\circ\text{C}.$$

Рассчитаем Q_1 (интервал $60\text{--}103^\circ\text{C}$) и Q_2 (испарение 0,6 кг воды):

$$Q_1 = (200 \cdot 0,65 + 780 \cdot 4,186 + 20 \cdot 1,42) \cdot 43 = 147 \text{ кДж/кг},$$

$$Q_2 = \lambda_{\text{исп}} m, Q_2 = 2,225 \cdot 600 = 1335 \text{ кДж/кг}.$$

Из раствора после удаления 0,6 кг воды должно выпасть 0,2 кг FeSO_4 или 0,365 кг $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4).

Теплоту кристаллизации $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ определяем так:

$$Q_3 = 365 \cdot 18,9/278 = 24,8 \text{ кДж/кг}.$$

При охлаждении смеси в интервале $103\text{--}20^\circ\text{C}$ выделится теплота (она относится к затратам энергии):

$$Q_4 = (200 \cdot 0,65 + 180 \cdot 4,186 + 20 \cdot 1,42) \cdot 83 = 75,6 \text{ кДж/кг}.$$

Тогда энергозатраты на 1 кг исходного раствора составят

$$\Sigma Q_3 = 1458 \text{ кДж/кг}.$$

При этом из раствора выпадет 0,365 кг $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, а остальная часть представляется в виде 20 г серной кислоты и 15 г воды. Остаточная кислота может быть скорректирована конденсатом воды и вновь подана в травильную ванну. Остальная часть конденсата направляется в теплотехнологии в качестве промывочной воды.

Литература

1. Пирри Дж. Справ. инженера-химика. М.: Химия, 1969. Т. 1. С. 61.
2. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 136.
3. Полинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974.
4. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1959.