

УДК 504.05

DOI <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2024.eco.6-57.25>

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ТРУБНОГО ВИРОБНИЦТВА

Грідяєв В.В., Манідіна Є.А.

Запорізький національний університет
вул. Університетська, 66, 69600, м. Запоріжжя
vladimir493@ukr.net, manidina@znu.edu.ua

Стічні води травильних цехів трубного виробництва є суттєвим джерелом забруднення довкілля через вміст кислот, металів та інших хімічних компонентів. Основні типи цих стоків – відпрацьовані травильні розчини та промивні слабкокислі стоки – містять іони важких металів (нікель, хром, мідь), фториди, сульфати, нітрати, ортофосфати тощо. Концентрації забруднювачів значно перевищують нормативні показники, що зумовлює необхідність їх очищення.

Досліджено ефективність нейтралізації таких стоків за допомогою 5%-го розчину гідроксиду кальцію. В ході процесу відбувається осадження металів у формі гідроксидів, а також утворення мінеральних шламів. Для підвищення ефективності осадження запропоновано використання катіоноактивного флокулянту поліакриламід та коагулянту на основі гідроксохлориду алюмінію. Встановлено, що оптимальними умовами для нейтралізації стічних вод трубного виробництва є рівень рН середовища у межах 7,8–9,6. Результати експериментального дослідження показали зниження ефективності осадження іонів металів (хрому, нікелю, заліза, міді) на 10–15% при більш високих рН середовища.

Для досягнення нормативних показників по забруднювачам запропоновано розбавлення нейтралізованих стоків технічною водою. Встановлено, що оптимальний коефіцієнт розбавлення стоків трубного виробництва становить 9–14.

Результати експериментів показали, що використання запропонованої технології дозволяє знизити концентрації забруднюючих речовин до допустимих норм. Проте деякі компоненти, зокрема важкі метали, потребують додаткових заходів очищення та постійного моніторингу рН під час процесу. У роботі також запропоновано заходи для утилізації відпрацьованих нафтопродуктів, що утворюються в шламозбірниках.

Встановлено, що технологія нейтралізації стоків трубного виробництва з використанням таких реагентів, як: 5%-го розчину гідроксиду кальцію, поліакриламід та гідроксохлориду алюмінію є ефективним рішенням лише при подальшому їх розбавленні технічною водою. *Ключові слова:* екологічна безпека, трубне виробництво, травильні розчини, промислові відходи, нейтралізація.

Research on the efficiency of waste utilization technology in pipe manufacturing. Gridiaiev V., Manidina Ye.

Wastewater from pickling shops in pipe manufacturing is a significant source of environmental pollution due to its content of acids, metals, and other chemical components. The primary types of these effluents – spent pickling solutions and weakly acidic rinse waters – contain heavy metal ions (nickel, chromium, copper), fluorides, sulfates, nitrates, orthophosphates, and more. The concentrations of these pollutants significantly exceed regulatory limits, necessitating their treatment.

The efficiency of neutralizing such effluents using a 5% calcium hydroxide solution was studied. During the process, metals precipitate in the form of hydroxides, and mineral sludge forms. To enhance the efficiency of sedimentation, the use of a cationic flocculant (polyacrylamide) and an aluminum hydroxychloride-based coagulant was proposed. It was determined that the optimal conditions for neutralizing wastewater from pipe manufacturing are achieved at a pH level within the range of 7,8–9,6. The results of the experimental study showed a 10–15% decrease in the efficiency of metal ion precipitation (chromium, nickel, iron, copper) at higher pH levels of the medium.

To comply with regulatory standards for pollutants dilution of neutralized effluents with technical water. The optimal dilution ratio for pipe manufacturing effluents was found to be 9–14.

Experimental results demonstrated that the proposed technology reduces pollutant concentrations to permissible levels. However, certain components particularly heavy metals, require additional treatment measures and continuous pH monitoring during the process. The study also proposed measures for the disposal of used oil products generated in sludge collectors.

It was established that the wastewater neutralization technology for pipe manufacturing using reagents such as a 5% calcium hydroxide solution, polyacrylamide, and aluminum hydroxychloride is effective only when followed by dilution with technical water. *Key words:* environmental safety, pipe manufacturing, pickling solutions, industrial waste, neutralization.

Актуальність дослідження. Стічні води травильних цехів трубного виробництва чинять негативний вплив на довкілля. Такі стоки утворюються під час обробки металу різними кислотами, зокрема азотно-плавиговою, азотною, сірчаною, фосфорною, сірчано-плавиговою сумішшю кислот тощо, при видаленні окалини та іржі з поверхні металу. Під час травлення металу утворюються два основних типи стічних вод: відпрацьовані травильні роз-

чини (ВТР) та промивні слабкокислі стоки (ПСКС) [1, 2]. Орієнтовна характеристика джерел утворення основних забруднюючих речовин, що скидаються на станцію нейтралізації з травильного відділення трубного виробництва наведена в табл. 1 (за практичними даними, промислові підприємства Дніпропетровської області).

Оскільки труби мають гальванічне покриття, то стічні води травильного відділення в своєму

Таблиця 1

**Характеристика джерел утворення основних забруднюючих речовин,
що скидаються на станцію нейтралізації з травильного відділення трубного виробництва
(дослідно-промислові випробування, 2023 р.)**

Реагенти, що застосовуються для травлення	Речовини, що утворюються під час травлення металів	Концентрація забруднюючих речовин, мг/дм ³	Нормативні значення, мг/дм ³
Плави́кова кислота Азотна кислота	Фториди	60000	13,0
	Нітрати	60000	68,35
	Нікель	12000	0,61
	Хром	3000	0,024
	Ферум	49000	28,83
	Сухий залишок	149000	1000
Сірчана кислота Соляна кислота	Сульфати	50000	331
	Хлориди	40000	119,6
	Ферум	30000	28,83
Сірчана кислота	Сульфати	50000	331
	Ферум	20500	28,28
Азотна кислота	Нітрати	140000	68,35
	Нітроген амонійний	89	0,71
	Ферум	2089,4	28,83
	Сухий залишок	30000	1000

Таблиця 2

**Результати гідрохімічного аналізу стічних вод травильної ванни з азотно-плави́ковим розчином
(дослідно-промислові випробування, 2023 р.)**

Полютант	Концентрація, мг/дм ³	
	початкова концентрація	нормативні значення
NH ₄ ⁺	24,20	0,71
Cu ²⁺	171,2	0,08
Fe ²⁺ та Fe ³⁺	70543,0	28,83
Ni ²⁺	5604,40	0,61
Cr ⁶⁺	0,001	–
Cr ³⁺	4796,60	0,024
F ⁻	61949,20	13,00
PO ₄ ³⁻	14,53	1,50
NO ₃ ⁻	36121,50	68,35
NO ₂ ⁻	479,9	0,37
SO ₄ ²⁻	2441,50	331
Cl ⁻	4431,60	119,6
pH	0,05	3 – 10
Сухий залишок	160400,00	1000
ПАР	0,228	0,27
Нафтопродукти	2,9	3,36

складі окрім іонів заліза мають також іони хрому, міді та нікелю (табл. 2, промислові підприємства Дніпропетровської області).

З вищенаведених характеристик стічних вод (табл. 1 та табл. 2) видно, що перевищення нормативів по деяким речовинам відбувається у декілька разів (рис. 1). Найбільше забруднення спостерігається за такими показниками, як: нікель, хром (III), фториди, ортофосфати, загальне залізо, мідь.

Таким чином, результати гідрохімічного аналізу стічних вод травильних відділень трубних виробництв промислових підприємств Дніпропетровської області вказують на актуальність дослідження ефективності найбільш поширених в Україні технологій їх утилізації.

Мета роботи. Дослідження ефективності утилізації стічних вод травильних відділень трубного виробництва промислових підприємств

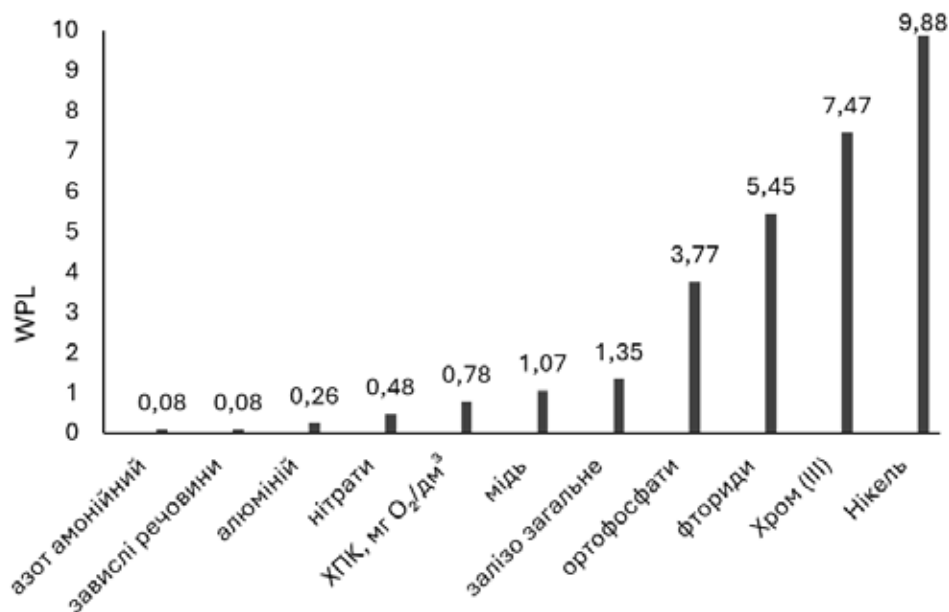


Рис. 1. Середньозважене відхилення забруднення стічних вод травильного відділення за основними речовинами від показників ГДК, WPL

Дніпропетровської області та надання рекомендацій щодо її підвищення.

Методи дослідження. В роботі були використані дані хімічних лабораторій промислових підприємств та результати власних дослідно-промислових вимірювань основних гідрохімічних показників стічних вод. Вимірювання проводилися за стандартними методиками, що діють на території України.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Наукові публікації приділяють значну увагу дослідженню ефективності очищення стічних вод, що утворюються в травильних відділеннях [2–11]. В роботах [2, 5, 7] зазначено, що замкнуті системи водообігу є найбільш перспективними і активно розвиваються в трубному виробництві. Вони бувають централізованими, коли всі види стічних вод очищуються на єдиних очисних спорудах, або децентралізованими (локальними), де очищення відбувається на місці для конкретних технологічних процесів, наприклад, при нікелюванні або хромуванні труб. Аналіз основних методів очищення ВТР і ПСКС показав, що найбільш простими та дешевшими є методи централізованої нейтралізації стічних вод трубного виробництва за допомогою вапняного молока [2, 10, 11].

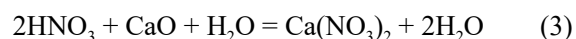
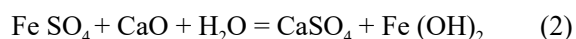
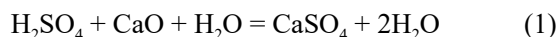
Постановка завдання. Для забезпечення ефективного очищення стічних вод трубного виробництва до санітарних норм необхідно встановити вплив параметрів суміші різних видів відпрацьованих травильних розчинів та промивних вод на ефективність процесу їхньої нейтралізації вапняним молоком, надати рекомендації щодо режимів обробки стічних вод для досягнення нормативів щодо забруднюючих речовин.

Зв'язок авторського доробку з важливими науковими та практичними завданнями.

Дослідження виконано в рамках НДР «Розробка заходів щодо захисту навколишнього середовища, забезпечення екологічної безпеки та раціонального природокористування», державний реєстраційний номер 0124U000159. Тематика дослідження є одним із наукових напрямів діяльності кафедри металургійних технологій, екології та техногенної безпеки Запорізького національного університету.

Результати дослідження. Для експериментальних досліджень, в роботі обрано існуючу схему централізованого знешкодження стоків травильних відділень трубного виробництва різних промислових підприємств Дніпропетровської області (рис. 2).

Режими обробки стічних вод. Згідно з рис. 2, для нейтралізації стоків трубного виробництва застосовується 5 %-й розчин гідроксиду кальцію, приготовленого на основі негашеного вапна, з вмістом активного CaO не менше 80 %. Відпрацьовані травильні розчини та промивні слабкокислі стоки транспортуються до загальної станції нейтралізації підземними комунікаційними мережами за допомогою насосного обладнання. Принципова схема надходження стоків на станцію нейтралізації наведена на рис. 3. На станції нейтралізації відбувається контактування вапняного молока зі стічними водами від різних травильних ванн. Процес нейтралізації таких стоків протікає за наступними реакціями:



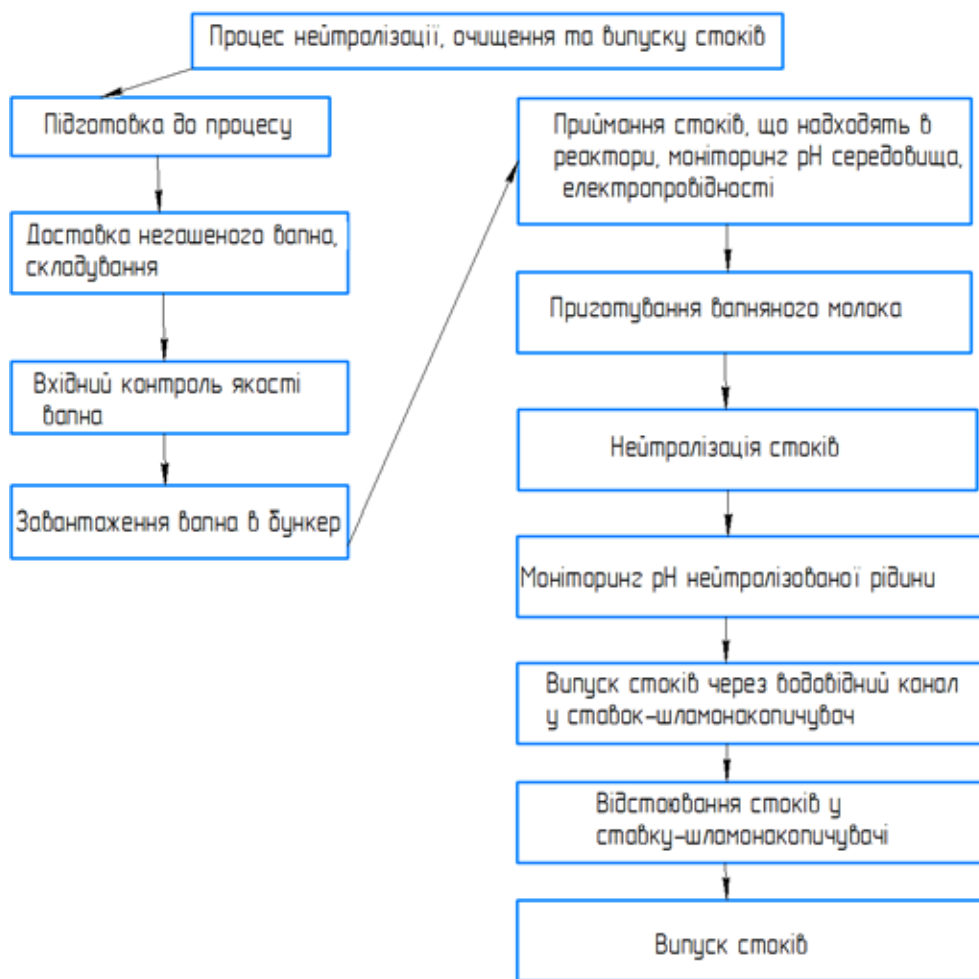
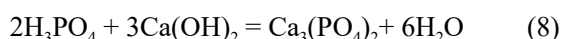
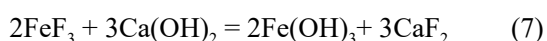
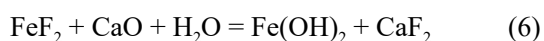
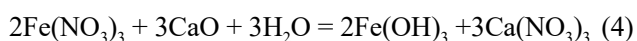


Рис. 2. Послідовність процесів нейтралізації та випуску стоків



Перемішування стоків з вапняним молоком відбувається за допомогою подачі повітря. Відомо, що під час взаємодії ВТР і ПСКС з вапняним молоком відбувається осадження металів у формі гідроксидів з подальшим утворенням мінеральних шламів [1, 2, 10, 11]. Але для покращення осадження гідроксидів заліза, солей важких металів та зважених частинок в роботі пропонується застосовувати розчин флокулянту катіоноактивного поліакриламід. Розчин флокулянту готується з концентрацією 0,2 % по сухій речовині в поліетиленовій ємності. Час розчинення флокулянту в поліетиленовій ємності залежить від температури води і, за результатами експериментальних досліджень, становить від 1,5 год при температурі +25 °С і до 5 год при температурі +10 °С.

Під час дослідно-промислових випробувань було встановлено, що після введення флокулянту

час витримки від завершення його подачі до зливу нейтралізованих стоків з реактора має складати 10–15 хв.

Розчин флокулянту в південний реактор (рис. 3) подається відцентровим насосом одночасно зі зливом відпрацьованих травильних розчинів та їх нейтралізацією, за показаннями рН-метра. Встановлено, що початок додавання флокулянту необхідно проводити лише при підвищенні рН більше ніж 7 одиниць і закінчувати після того, як показання на рН-метрі піднімуться вище 10.

Після нейтралізації ВТР і ПСКС вапняним молоком стоки підлягають обробці коагулянт. Щоб викликати коагуляцію домішок речовин, у воду було введено хімічний реагент – «Полвак».

Режим обробки нейтралізованих вод коагулянт у різні періоди року встановлено на основі даних фізико-хімічного аналізу, дослідження технологічних параметрів процесу та практичного досвіду обробки стічних вод травильних відділень [1, 2].

Приготування робочого розчину коагулянту на станції нейтралізації здійснюється в розчинному баку шляхом розведення товарного коагулянту потоком технічної води з перемішування вмісту в баку

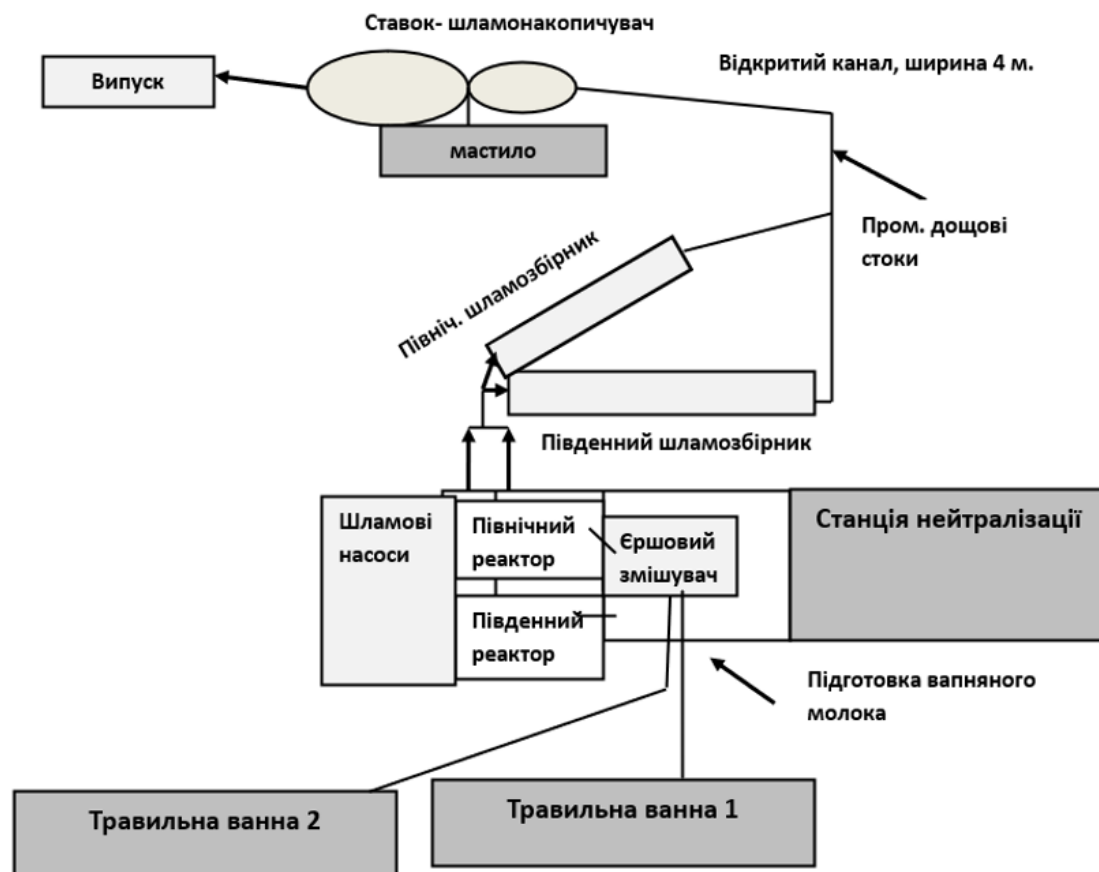


Рис. 3. Схема нейтралізації та випуску стоків трубного виробництва

Таблиця 3

Результати нейтралізації відпрацьованих травильних розчинів (азотна кислота)

Травильний розчин	Речовини, що утворюються під час травлення металів	Концентрація після нейтралізації, мг/дм ³	ГДК, мг/дм ³
Азотна кислота	Нітрати	418	68,35
	Нітроген амонійний	19,7	0,71
	Ферум	1,7	28,83
	Сухий залишок	25295	1000

за допомогою мішалки. Експериментально встановлено, що температура води під час приготування робочих розчинів коагулянту практичного значення не має.

При введенні в нейтралізовані слабкокислі стоки коагулянту має бути забезпечене повне змішування його з усією масою стоків. Визначено, що оптимальний час змішування реагенту із стоками становить 6–8 хв.

В результаті дослідно-промислових досліджень було встановлено, що після подачі коагулянту для завершення процесу утворення пластівців потрібно від 20 до 45 хв. Після цієї стадії суміш зливається в шламозбірник. Далі нейтралізовані стоки самопливом через перелив у проміжну ємність надходять у промислову каналізацію та на шламозбірник (рис. 3).

Дослідження ефективності нейтралізації та надання рекомендацій. Результати очищення стічних вод шляхом їхньої нейтралізації за запропонованою схемою наведені в табл. 3. З результатів видно, що не за всіма речовинами відбувається очищення до санітарних норм.

В результаті дослідно-промислових досліджень було проаналізовано вплив водневого показника середовища на ефективність видалення важких металів зі стоків трубного виробництва (рис. 4).

За результатами дослідно-промислових випробувань (рис. 4) було встановлено, що оптимальні значення рН при нейтралізації стоків трубного виробництва знаходиться в межах 7,8–9,6. Саме за такими значеннями рН спостерігається найбільша ефективність очищення стічних вод трубного виробництва за основними показниками, такими як вміст нікелю,

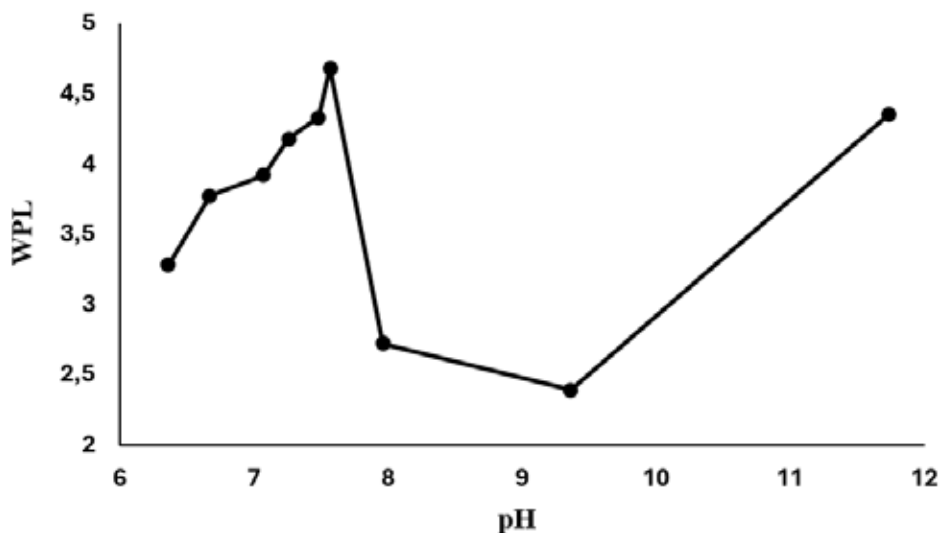


Рис. 4. Залежність параметра WPL (середнє значення за 6 елементами) від водневого показника стоків

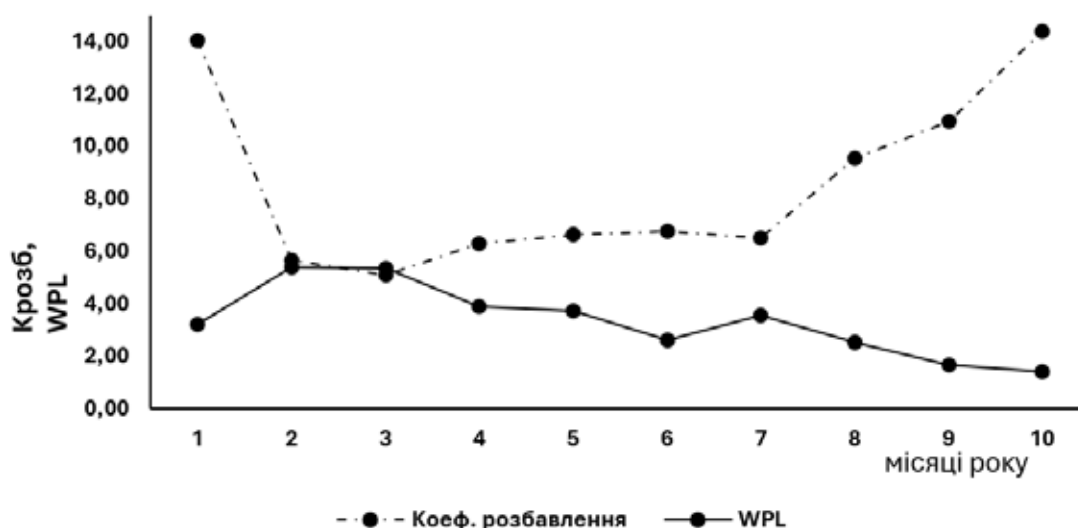


Рис. 5. Залежність параметра WPL (середнє значення за 6 елементами) від коефіцієнта розбавлення стоків

хрому (III), фторидів, ортофосфатів, загального заліза та міді. Результати експериментального дослідження показали зниження ефективності осадження іонів металів (хрому, нікелю, заліза, міді) на 10–15% при більш високих рН середовища.

Таким чином, результати дослідів показали недостатню ефективність очищення стічних вод трубного виробництва за вищенаведеними забруднювачами ($WPL > 1$). Це обумовлено тим, що ефективне знешкодження кожного з цих забруднювачів відбувається при різних значеннях рН. Тому, при реалізації очищення стічних вод, що мають такий склад, постає питання жорсткого контролю та регулювання рН середовища під час ведення процесу їх нейтралізації, а також підбір більш ефективного коагулянту процесу.

Отже, при реалізації запропонованого способу очищення стічних вод трубного виробництва не було досягнуто значення показника $WPL = 1$. Для зниження кінцевої концентрації основних забруднювачів було запропоновано такі води перед скиданням попередньо розбавляти технічною водою.

В результаті проведених теоретичних та експериментальних досліджень були встановлені витрати технічної води для розбавлення таких стоків за різними місяцями року (рис. 5). Одержані дані, свідчать про зменшені вмісту шкідливих речовин в стоках, які скидаються у відкриту водойму, до нормативних значень при значеннях коефіцієнта розбавлення таких стоків в межах від 9 до 14.

Оскільки під час експлуатації ставка-шламонакопичувача відбувається постійне осадження зважених

частинок забруднюючих речовин (комплексів нерозчинних солей, гідроксидів), то при певному їх накопиченні відбувається замулювання дна залишками рослинності, ґрунту, шламом. Тому для підтримки ставка в такому технічному стані, який забезпечував би максимальне (проектне) очищення стічних вод і не призводив би до винесення осажденного осаду назад у стічні води потоком цієї води, необхідно передбачити роботи з поглиблення (очищення) дна до проектних позначок. Для транспортування шламу зі ставка рекомендовано використовувати меліоративний земснаряд.

Ще один вид відходів, який збирається у ставку-шламонакопичувачі зі стічних вод трубного виробництва є відпрацьовані нафтопродукти (рис. 3). Для уловлення нафтопродуктів необхідно облаштувати ставок-шламонакопичувач загороджувальним пристроєм з нафтосорбуючим боном, скімером та майданчиком для обслуговування. Зібрані нафтопродукти від скімера за допомогою гнучкого трубопроводу необхідно відводити

в накопичувальну ємність і далі по мірі накопичування вивозити на утилізацію.

Висновки. Отже, запропонована технологія (режими роботи) нейтралізації ВТР і ПСКС дозволяє знизити концентрації забруднюючих речовин, що містяться в стоках трубного виробництва, до гранично допустимих значень до випуску у відкриту водойму. Визначено, що:

- у відпрацьованих травильних розчинах та промивних водах перевищення нормативів по деяким речовинам відбувається у декілька разів;
- максимально ефективно осадження металів (хром, нікель, залізо, мідь) відбувається в реакції нейтралізації при рН 7,8–9,6;
- оптимальний коефіцієнт розбавлення стоків становить 9–14 одиниць;
- для зменшення коефіцієнта розбавлення стічних вод, а отже і зменшення використання свіжої технічної води, необхідно провести додаткові лабораторні дослідження впливу різних видів коагулянтів на ефективність очищення стоків.

Література

1. Большанина С. Б., Гурець Г.М., Балабуха Д.С., Міляева Д.В. Очищення стічних вод гальванічних виробництв сорбційними методами. *Екологічна безпека*. 2014. Вип. 1. С. 114-118.
2. Виробництво систем очистки стічних вод та їх повторне використання. URL: <https://ete.net.ua/ochyshhennya-stichnyh-vod-galvanichnogo-v/> (дата звернення: 20.10.2024).
3. Сакалова Г.В. Очищення стічних вод від іонів хрому природними сорбентами. Технологічні аспекти. *Вісник Хмельницького національного університету*. 2018. № 6(2). С. 103-114.
4. Regel-Rosocka M. A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. 177(1-3): 57-69. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.043.
5. Devi A., Singhal ., Gupta R., Panzade . A study on treatment methods of spent pickling liquor generated by pickling process of steel. *International Journal of Environmental Research and Development*. 2014. 11(1): 1-15. doi: 10.1007/s10098-014-0726-7.
6. Wang, H., Li, C., Zhang, Y., & Wang, S. Treatment of spent pickling solutions by diffusion dialysis using anion-exchange membrane Neosepta-AFN. *Membranes*. 2023. 13(1): 9. URL: <https://doi.org/10.3390/membranes13010009>.
7. Liu, F., Zhang, Y., & Tang, Q. Efficient recycling and utilization strategy for steel spent pickling solution. *Coatings*. 2024. 14(7): 784. URL: <https://doi.org/10.3390/coatings14070784>.
8. Манідіна Є. А., Кожемякін Г. Б., Поляков К. К. Технологія переробки сірчаноокислих відпрацьованих травильних розчинів з одержанням товарного продукту. *Актуальні питання сталого науково-технічного та соціально-економічного розвитку регіонів України* : матеріали І Всеукр. наук.-практ. конф. здобувачів вищ. освіти, аспірантів та молодих вчен., м. Запоріжжя, 19–21 жовт. 2021 р. Запоріжжя, 2021. С. 495-496.
9. Манідіна Є. А., Белоконь К. В., Воденнікова О. С., Рижков В. Г., Троїцька О. О. Утилізація соляноокислих відпрацьованих травильних розчинів прокатного виробництва. *Вісник Криворізького національного університету* : збірник наукових праць. 2021. № 52. С. 35-39.
10. Епоян С.М., Пашкова С.П., Дерка Н.В. Нейтралізація і стабілізація сірчаноокислих стічних вод промислових підприємств. *Науковий вісник будівництва*. Т. 86, № 4, 2016. С. 242-245.
11. Айрапетян Т.С. Водне господарство промислових підприємств : навчальний посібник. Харків : Харківська національна академія міського господарства, 2010. 280 с.