

Экологические и экономические аспекты процесса травления коррозионностойкой стали

Новый технологический процесс травления FeO_4 считается наилучшим из возможных вариантов технологии для вновь сооружаемых и модернизируемых действующих линий отжига и травления проката из коррозионностойких сталей. По сравнению с традиционной технологией новый процесс позволяет полностью избежать образования Cr(VI) и, соответственно, исключить сопутствующие установки для конверсии и нейтрализации стоков. Кроме того, уменьшается на 90 % образование NO_x , а содержание нитратов в сточных водах снижается на 40 %. Меньший расход энергии и сильно загрязняющих окружающую среду дорогостоящих кислот HF и HNO_3 также позволяют минимизировать капиталовложения и эксплуатационные расходы.

Введение

Травление — это технологический процесс, который проводят с целью удаления оксидов с поверхности металла и для выявления чистой металлической поверхности, что имеет большое значение при производстве продукции из коррозионностойкой стали. Процесс травления, который проводят обычно после операций отжига, является переходным между участками горячей и холодной обработки [1]. Травление выполняют в одной или нескольких емкостях, в которых происходят различные реакции. Травление является одной из наиболее сильно загрязняющих окружающую среду операций и одним из самых дорогостоящих химических процессов в черной металлургии.

Наиболее широко распространенный технологический процесс включает электрохимические и химические реакции, целью которых является удаление окалины и слоя металла, обедненного хромом, который образуется на поверхности полосы при высокотемпературном отжиге. Для горячей и холоднокатаной полос в рулонах обычно применяют многоступенчатый процесс обработки в различных кислотах. Данные химикаты оказывают сильное негативное воздействие на окружающую среду из-за наличия весьма агрессивных кислот и опасных компонентов, содержащих Cr(VI) и NO_x .

На протяжении последних лет компания Tenova активно проводила исследовательские работы, направленные на развитие новых технологий травления с использованием реагентов с меньшим эффектом загрязнения окружающей среды и которые позволили бы снизить текущие производственные расходы, связанные с этим процессом. После нескольких лет интенсивных исследований в лабораториях компании CSM был успешно разработан новый процесс травления и испытан на пилотной установке. Новый процесс отличается не только меньшим загрязнением окружающей среды, но и значительно более низкими

производственными расходами благодаря резкому сокращению расхода дорогостоящих кислот (таких, как HF и HNO_3). К другим преимуществам процесса относится сокращение расхода энергии и топлива, что связано со значительным уменьшением объема переработки отходов. Общий экономический эффект на операции травления в непрерывных линиях отжига и травления холоднокатаной полосы в рулонах составляет от 4 до 6 евро на 1 т готовой продукции.

Традиционный процесс травления коррозионностойкой стали

В линиях непрерывного отжига и травления операция травления коррозионностойкой стали после обработки в отжигательной печи осуществляется путем проведения ряда химических реакций с целью растворения оксидов металлов и обедненного хромом поверхностного слоя стали, которые образовались в ходе высокотемпературных технологических операций (горячей прокатки, непрерывного отжига, охлаждения).

После механической дробеструйной очистки рулоны горячекатаной полосы обычно обрабатывают в травильной ванне с серной кислотой (H_2SO_4) при высокой температуре (до 100 °C), после чего следует химическое травление в смеси кислот ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$ или в смеси без азотной кислоты). Традиционная последовательность операций при травлении рулонов горячекатаной полосы в линии непрерывного отжига и травления следующая:

1. Обработка в серной кислоте (H_2SO_4).
2. Очистка щетками.
3. Обработка в смеси кислот ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$).
4. Очистка щетками и промывка.

Для холоднокатаной полосы в рулонах традиционный процесс травления предусматривает использование сернокислого натрия (Na_2SO_4) для электролитической обработки, после чего следует травление в смеси кислот

Стефано Мартинес, Пьерлуиджи Курлетто, компания **Tenova Strip Processing**, Генуя, Италия; Стефано Лупери, Люка Латтанци, компания **Centro Sviluppato Materiali S.p.A.**, Рим, Италия

Контакт: www.tenova.com
Эл. почта: stefano.martines@tenova.com

($\text{HNO}_3 + \text{HF}$), аналогичное этой операции при обработке горячекатаных рулонов, но с другой рецептурой раствора. Традиционная последовательность операций при травлении рулонов холоднокатаной полосы в линии непрерывного отжига и травления следующая:

1. Электролитическая обработка (Na_2SO_4).
2. Очистка щетками.
3. Обработка в смеси кислот ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$).
4. Очистка щетками и промывка.

При отжиге холоднокатаной стальной полосы образуется компактная окалина с более высоким содержанием хрома, чем базовый металл, поэтому электролитическая обработка в растворе сернокислого натрия (Na_2SO_4) проводится для превращения оксидов хрома в растворимые хроматы. Раствор, составленный из смеси кислот, может быстро удалить оставшуюся окалину, легко растворяя обедненный хромом слой металла.

В обоих случаях процесс травления, традиционно применяемый во всем мире, основан главным образом на использовании в травильных растворах дорогостоящих и опасных для окружающей среды плавиковой (HF) и азотной кислот (HNO_3). Отработанные растворы и пары, образующиеся в процессе травления, очень вредны для здоровья людей. Для удовлетворения все более жестких природоохранных нормативов и сведения к минимуму угроз для здоровья людей необходимы соответствующие установки для сложной комплексной обработки паров и стоков [2].

В нейтральном электролитическом процессе удаления окалины, обычно применяемом в линиях непрерывной обработки холоднокатаной полосы, хром растворяется с переводом его в форму растворимых шестивалентных хроматов Cr(VI) . Раствор из ванны должен постоянно сливаться и обрабатываться соответствующими химикатами для превращения Cr(VI) в Cr(III) и после нейтрализации — для выделения металлов (главным образом, Fe и Cr) в виде гидроксидов. Подобным образом и воду, использованную для промывки полосы после электролитической обработки, следует постоянно собирать и обрабатывать для исключения присутствия Cr(VI) .

Смеси с шестивалентным хроматом Cr(VI) считаются токсичными и классифицируются как генотоксичные канцерогены; кроме того, они могут воздействовать на органы дыхания, почки, печень, кожу и зрение.

разработан компаниями Tenova и CSM [3] с целью решения задачи значительного уменьшения риска загрязнения окружающей среды и предотвращения опасностей для здоровья операторов. Одновременно сокращаются

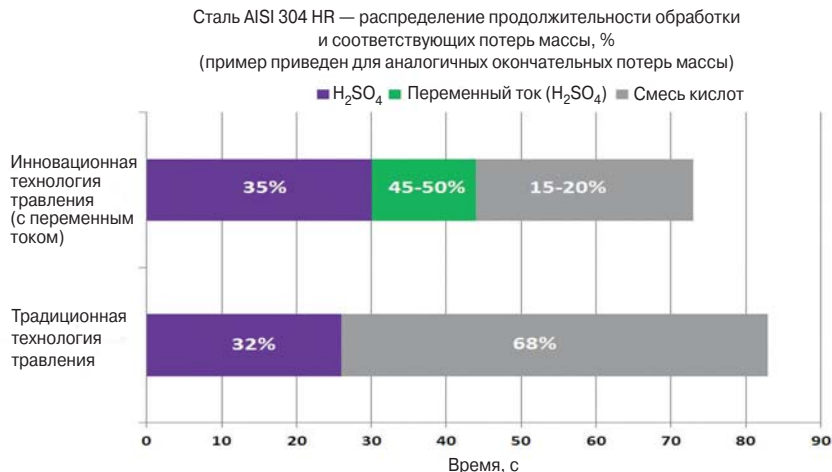


Рис. 1. Сравнительные показатели травления горячекатаной полосы в рулонах из стали марки AISI 304 (продолжительность травления и потери массы, присутствие каждой технологии)



Рис. 2. Сравнительные показатели травления холоднокатаной полосы в рулонах из стали марки AISI 304 (продолжительность травления и потери массы, присутствие каждой технологии)

В таких цехах особое внимание уделяют периодической промывке и профилактическим операциям, чтобы избежать прямого контакта операторов с растворами, загрязненными Cr(VI) . Точно так же следует позаботиться о том, чтобы все сточные воды поступали в установку для обработки стоков, в которой Cr(VI) превращается в значительно менее опасный Cr(III) .

Иновационный процесс травления eSO_4

Новый процесс травления eSO_4 (патент находится в стадии оформления)

текущие расходы на производственный процесс и на обработку промышленных стоков. В основу процесса травления eSO_4 заложены следующие технологические операции.

Горячекатаные рулоны. Травлению предшествует механическое удаление окалины на дробеметной установке. После этого полоса из коррозионно-стойкой стали подвергается следующим последовательным операциям:

1. Обработка серной кислотой (H_2SO_4) в ванне оптимизированной длины с высокой турбулентностью раствора.
2. Электролитическое травление в серной кислоте (H_2SO_4) с подачей

переменного тока для полного удаления оксидов металлов и растворения значительной части поверхностного слоя металла, обедненного хромом.

3. Очистка щетками.

4. Заключительное травление и пассивация в смеси кислот ($\text{HF} + \text{HNO}_3$) или в кислотной смеси без азотной кислоты.

1. Очистка щетками и промывка.

Смесь кислотных растворов непрерывно подвергают регенерации путем повторного окисления HNO_2 до HNO_3 , для чего ее обрабатывают кислородом в реоксидационной установке, или (в случае применения смеси без азотной кислоты) при реоксидации ионы Fe переводятся в форму Fe(III).

стабилизации продуктов реакции и значительно усиливающего кинетику растворения слоя окалина.

Так как переменный ток интенсифицирует удаление окалина и растворение обедненного хромом поверхностного слоя стали, то основная часть потерь массы происходит в серноокислотной ванне (рис. 1). В результате ванна со смесью кислот ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$) освобождается от основной травильной нагрузки, минимизируется расход кислоты, а также потери раствора и содержание NO_x в парах, отнесенные к единице площади поверхности.

Сокращение расходов оценивают в 1,5–2 евро на 1 т обработанной стали.

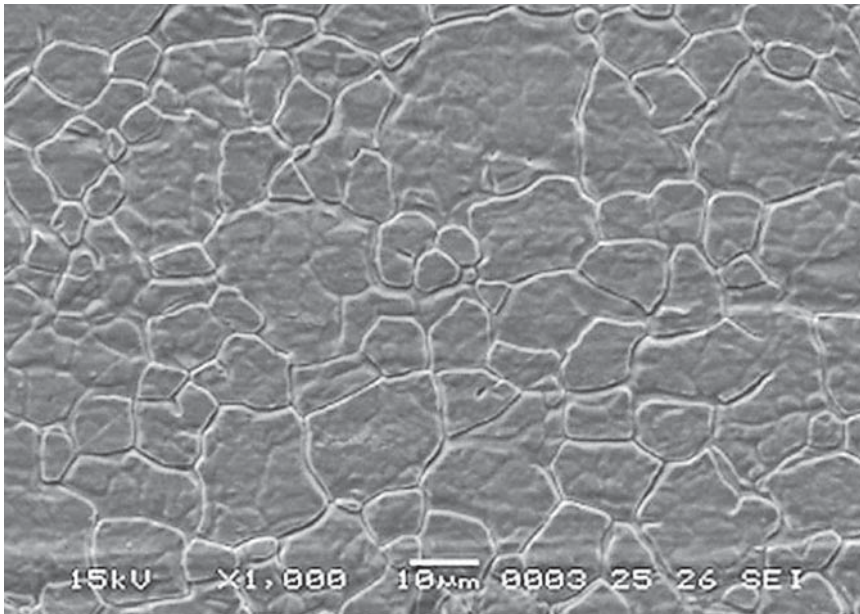


Рис. 3. Вид протравленной поверхности (шероховатость Ra 0,12–0,34 мкм); снимок с растрового электронного микроскопа

Основной инновационной особенностью предложенного процесса травления является применение новой ванны для электролитического травления с переменным током (бустера переменного тока), которая специально спроектирована в расчете на удаление плотной окалина при эффективном использовании энергии переменного тока. Ток подводят к полосе с помощью ряда контактных сеток, соединенных с источником переменного тока. По сравнению с традиционным электролитическим травлением, при котором используют постоянный ток, присущая процессу смена полярности обеспечивает сохранение переходного режима поляризации, препятствующего

При сравнении инновационной и традиционной технологий травления учитывали такие факторы, как стоимость реагентов (при наличии установок для ректификации происходит извлечение кислоты из стоков и ее утилизация в обоих вариантах технологии), расходы на нейтрализацию, восстановление NO_x и электроэнергию. Если в составе цеха имеется установка для регенерации кислот, то соответствующие инвестиции и эксплуатационные расходы (на природный газ и аммиак для восстановления NO_x) резко сокращаются. На практике установка для нейтрализации, спроектированная для одной линии с традиционной технологией, может быть

использована для трех линий, работающих по инновационному проекту.

Холоднокатаные рулоны. В противоположность традиционной технологии, электролитическое травление также проводят в H_2SO_4 , но после подачи постоянного тока к полосе подводят переменный ток (в зависимости от марки стали) для разложения оксидов хрома в окалине и растворения обедненного хромом поверхностного слоя металла (до 60 % стандартных потерь металла). Последовательность операций в этом технологическом процессе следующая:

1. Электролитическое травление (H_2SO_4) с постоянным током.

2. Бустер (H_2SO_4) с переменным током.

3. Смесь кислот.

4. Очистка щетками и промывка.

Для чистового травления и пассивации используют смесь кислот ($\text{HF} + \text{HNO}_3$ или смесь без азотной кислоты). В этом случае также отработанный раствор смеси кислот непрерывно регенерируют, переводя HNO_2 в HNO_3 , используя установку для реоксидации кислородом или (в случае применения кислотной смеси без азотной кислоты) реоксидацию ионов Fe с переводом их в Fe (III).

При обработке холоднокатаных рулонов основная инновация технологического процесса заключается в электролитическом травлении полосы в новой ванне с использованием переменного тока (бустера переменного тока). Ванна спроектирована для усиления эффекта травления и удаления окалина с поверхности полосы и оборудована рядом контактных сеток, через которые подводится переменный ток. Как упоминалось ранее, в линиях непрерывной обработки горячекатаных рулонов применение переменного тока значительно повышает эффективность удаления окалина и растворения обедненного хромом поверхностного слоя металла. В этом случае большая часть потерь массы происходит в серноокислотном растворе (H_2SO_4), значительно уменьшается нагрузка на травильную ванну со смесью кислот ($\text{HF} + \text{HNO}_3$). В результате расход химикатов и потери со стоками уменьшаются (рис. 2).

При использовании новой технологии травления общее сокращение расходов на обработку холоднокатаной

Пневматические конвейерные, дозировочные и инжекционные системы

- Индивидуальные и экономически эффективные технические решения и системы
- Развитие специальных производственных технологий по требованиям заказчиков
- Технология многоточечного вдувания MPI^{Pat.} для вспенивания шлака
- Технология вдувания сверху TIP^{Pat.} для установок печь-ковш и ковшей для науглероживания или легирования без использования огнеупорной фурмы
- Технология десульфурации для стали и чугуна
- Комплексные услуги от проектирования до ввода в эксплуатацию
- Длительный срок службы = меньшее техническое обслуживание = повышенная производительность, т. е. гибкая труба с огнеупорной футеровкой



STEIN
INJECTION-TECHNOLOGY

STEIN Industrie-Anlagen
Hagener Straße 20 - 24
D-58285 Gevelsberg
Germany

Телефон: +49 / (0) 2332 / 9206-0
Телефакс: +49 / (0) 2332 / 62015
Эл. почта: stein@sit-2000.com
Интернет: www.sit-2000.com



Реклама

ТЕХНОЛОГИЯ БЕЗ КОМПРОМИССА

JASPER

Setting The Standards For Highest Efficiency In Thermal Processing*

*Устанавливая стандарты для наивысшей эффективности в термообработке

EcoMelter®, производительность 105 т/сут,
емкость 35 т, регенератор PulsReg® Medusa

JASPER
Gesellschaft für Energiewirtschaft und Kybernetik mbH
D-59590 Geseke / Germany / www.jasper-gmbh.de
Tel.: +49 2942 9747 0 / info@jasper-gmbh.de

Реклама

полосы в рулонах составляет от 4 до 6 евро/т, а общий уровень расходов на травление коррозионностойкой стали лежит в пределах от 9 до 12 евро/т в случаях применения традиционной технологии (показатели варьируются в зависимости от местного уровня цен на электроэнергию, реагенты, конверсию хрома, регенерацию кислоты, предотвращение загрязнения воздушной среды и нейтрализацию растворов).

Серная кислота против сернокислого натрия

Значимый вклад в создание инновационного технологического процесса, дружественного окружающей среде, вносит применение сернокислотной ванны (H_2SO_4), работающей в заданном температурном интервале для каждой марки стали, вместо традиционной ванны с сернокислым натрием (Na_2SO_4) для электролитической обработки.

При использовании серной кислоты в процессе электрохимической обработки, ионы Cr(VI) (в виде хроматов), сформировавшиеся при электролитическом растворении окалина, сразу же преобразуются в Cr(III) благодаря химической реакции с ионами Fe(II), которые образуются при растворении стальной основы. Таким образом, ионы Cr(VI) исключаются из процесса в самом его начале.

Инновационная технология компании Tenova с использованием электролитической ванны (находится в процессе патентования) и соответствующая система рециркуляции растворов в ванне разработаны с использованием, в частности, методов объемной расчетной гидродинамики. При этом решали задачу точного достижения заданных гидродинамических параметров в электролитических ячейках, гарантирующих отвод газов и предотвращающих возникновение участков поверхности металла с пониженной травильной активностью и соответствующими локализациями электрического тока. В реальных условиях между контактными сетками для подвода электрического тока, где происходит процесс электрохимической обработки, в соответствии с эффектом Джоуля, выделяется тепло, а образующиеся при электролизе воды H_2 и O_2 быстро удаляются. Более

того, благодаря постоянному обновлению раствора на поверхности полосы новые травильные ванны гарантируют повышение эффективности травления и улучшение качества поверхности стали, особенно для сталей ферритного класса.

Кроме того, этот инновационный электрохимический процесс и конструкция электролитических ячеек позволяют улучшить такие показатели качества поверхности полосы, как шероховатость и чистота поверхности, по сравнению с традиционной технологией. Одновременно уменьшаются угрозы для здоровья операторов и реализуются природоохранные преимущества, описанные выше. Как показано на рис. 3, на образцах, протравленных по технологии esO^4 , не наблюдается ни остатков оксидов, ни перетрава.

Еще одним важнейшим преимуществом технологии esO^4 при обработке холоднокатаной полосы является значительное (на 40 %) сокращение потребления электрической энергии, что можно объяснить следующими причинами:

- меньшее электрическое сопротивление H_2SO_4 по сравнению с Na_2SO_4 позволяет проводить процесс при более низком напряжении, получая в итоге ту же силу тока;
- особенности конструкции электролитической ячейки и расположение погружных роликов позволяют добиться заметного сокращения потерь тока в ячейке между электродами, присоединенными к разным полюсам;
- более высокая эффективность травления при использовании переменного тока по сравнению с постоянным, так как в первом случае электроды работают в постоянном режиме, а во втором — в рабочем цикле электродов имеется холостое время.

Прямым следствием уменьшенной травильной нагрузки на ванну со смесью кислот являются дополнительные существенные преимущества новой технологии:

- снижение расхода свежих кислот ($HF + HNO_3$), а если в цехе имеется регенерационная установка, то требуется меньшее количество природного газа для регенерации отработанных кислот;

— снижение расхода энергии и химикатов (мочевины или аммиака), необходимых для обработки дымовых выбросов, которые содержат NO_x в случаях, когда применяется традиционный селективный способ каталитического восстановления для обеспечения выбросов без NO_x .

Можно исключить селективное каталитическое восстановление, применяя систему удаления NO_x из дымовых выбросов, основанную на уже отмеченных установках кислородной реоксидации кислот. Этим системам присущи меньшие расходы на ремонт и техническое обслуживание, они могут превращать большую часть нестабильной HNO_2 , образующейся при реакциях травления, в HNO_3 . В этом случае система окончательной газоочистки успешно справляется с удалением остаточного NO_x и фильтрованием паров плавиковой (HF) и серной (H_2SO_4) кислот.

Выводы

У производителей продукции из стали обычно имеются два основных повода для беспокойства. Первый связан с минимизацией выбросов в окружающую среду таких загрязнений, которые наносят ей ущерб, но также могут оказаться вредными для здоровья рабочих и жителей близлежащих районов. Второй повод относится к ограничению текущих производственных расходов при одновременном увеличении производительности оборудования и, в случае возможности, при повышении качества продукции. Таким образом, целью является повышение экономической эффективности в условиях все более жесткой конкуренции на рынке. Благодаря использованию бустера переменного тока в качестве ванны для электролитического травления новый технологический процесс esO^4 полностью оправдывает эти ожидания.

По сравнению с традиционной технологией новый процесс травления esO^4 отличается следующими преимуществами:

- полное предотвращение формирования Cr(VI), что позволяет исключить из состава оборудования требуемые в других случаях

- установки для конверсионной обработки и нейтрализации стоков;
- восстановление до 90 % образующихся NO_x и порядка 40 % нитратов в сточных водах;
- снижение расхода наиболее загрязняющих окружающую среду и дорогостоящих кислот ($\text{HF} + \text{HNO}_3$) на 40–70 %;
- сокращение общего расхода электроэнергии в травильном отделении для обработки холоднокатаной полосы в рулонах на 40 %.
- возможность уменьшения капиталовложений и текущих эксплуатационных расходов на регенерацию, обработку и удаление отработанных кислот и других стоков.

Новый технологический процесс травления eSO_4 можно считать лучшей технологией, реализуемой в настоящее время на вновь сооружаемых линиях непрерывного отжига и травления коррозионностойких сталей, а также на модернизируемых действующих линиях. ■

Библиографический список

- [1] Henriet, D.: Surface treatments for stainless steel state of the art – developments and trends, Ed. R. Nauche, EC-DGXII, EUR 17248 EN (1995).
- [2] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Ferrous Metals Processing Industry, European Commission, December 2001.
- [3] CSM Patent EP1307609.



**Я - пыль!
Трудноуловимая и вездесущая.**



Мы можем справиться с любой пылью!

Пыль окалина, образующаяся при прокатке стального листа, улавливается при помощи специальных приточно-вытяжных зонтов и направляется в центральный фильтр.

- Повышение качества продукции
- Соответствие индивидуальным требованиям
- Строгое соблюдение экологических норм



реклама

Мы заставим воздух работать на Вас.

- Тягодутьевые машины и промышленные вентиляторы
- Обеспыливание технологических газов
- Установки для очистки технологических газов
- Технологии вторичного топлива
- Ленточные сушильные установки
- Установки вытяжки пара



info@venti-oelde.de
www.venti-oelde.ru

Реклама