



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 891802

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 26.04.79 (21) 2759772/22-02

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 23.12.81. Бюллетень № 47

Дата опубликования описания 23.12.81

(51) М. Кл.³

С 23 G 1/36

(53) УДК 621.794.
.48(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Б.И.Смирнов, В.Х.Прохоров, К.С.Зацепин, Г.Н.Чернуха,
В.А.Юрин и А.А.Маркус

(71) Заявитель

Всесоюзный научно-исследовательский институт
по строительству магистральных трубопроводов

(54) СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ЩЕЛОЧНЫХ
РАСТВОРОВ ДЛЯ ТРАВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

1

Изобретение относится к способам регенерации отработанных травильных растворов, а именно щелочных алюминатных растворов, образующихся при изготовлении и обработке конструкций, изделий и деталей из алюминиевых сплавов методами химического (размерного, контурного, легкого травления на предприятиях машиностроительной, авиационной и других отраслей промышленности).

Наиболее близким к предлагаемому изобретению является способ регенерации отработанных растворов для травления алюминиевых сплавов, заключающийся в том, что в нагретый до 87-100°C раствор вводят при перемешивании окись кальция, образующийся при этом осадок гидроалюмината кальция удаляют из раствора фильтрованием [1].

Недостатками способов является то, что перерабатывается только один производственный отход - отработанный

2

травильный раствор, весьма ограничена область составов регенерируемых растворов - метод каустификации может быть рекомендован только для растворов, содержащих алюминий в количестве менее 45 г/л. Кроме того, содержащийся в регенерируемых растворах алюминий выделяется не полностью - его концентрация может быть снижена только до 25 г/л, а в результате регенерации образуется объемистый осадок гидроалюмината кальция коллоидной дисперсности, трудно декантируемый и фильтруемый и трудно отмываемый, вследствие адсорбции большого количества щелочи и алюминия из раствора, вследствие чего снижается эффективность процесса.

Цель изобретения - повышение эффективности процесса.

Поставленная цель достигается способом, заключающимся в том, что в нагретый раствор вводят при перемешивании окись кальция, образующий-

ся при этом осадок гидроалюмината кальция удаляют из раствора фильтрованием, окись кальция вводят в виде карбидного шлама, представляющего собой отходы ацетиленового производства, а раствор нагревают до 60-80°C.

Осуществление процесса производят в стальной емкости, оборудованной нагревательным устройством и мешалкой. В емкость (реактор) подают из ванны травления определенное количество отработанного щелочного алюминатного раствора с известным содержанием Al_2O_3 . При постоянном перемешивании и нагревании в раствор постепенно вводят из отстойника расчетное количество карбидного шлама (влажность в пределах 50-70%). Расчет нужного количества ($кг/м^3$) карбидного шлама производят по формуле

$$W = 1,7 \cdot \frac{A}{C} \cdot 100$$

где A - содержание Al_2O_3 в отработанном растворе, $кг/м^3$,

C - содержание активной CaO в карбидном шламе, %.

Перемешивание осуществляют при 60-80°C до полного удаления алюминия из раствора и образования стабильной трехкальцевой формы гидроалюмината (ГАК), что контролируют химическими анализами. Продолжительность этого процесса составляет 2-4 ч, в зависимости от концентрации исходного травильного раствора и активности карбидного шлама.

Регенерированный раствор отделяют от осадка путем сепарации или вакуум-фильтрации и направляют в емкость (сборник) для концентрированного раствора щелочи для последующей повторной подачи в ванны травления.

ГАК промывают на фильтре водопроводной водой (2-3-х кратным объемом по отношению к объему осадка) и образующийся разбавленный раствор щелочи подают в ванны легкого травления, обезжиривания или на концентрирование. Промытый ГАК направляют в распылительную сушилку для сушки или низкотемпературного обжига, а затем на склад готовой продукции.

Сушка ГАК при фонтанном распылении суспензии осуществляется во взвешенном состоянии при 120-300°C, что дает возможность получать техни-

ческий продукт определенного гранулометрического состава.

При низкотемпературном обжиге ГАК в результате дегидратации этой формулы при 350-400°C образуется алюминат кальция, обладающий в отличие от ГАК, вяжущими свойствами. Указанный продукт удовлетворяет (при соблюдении перечисленных условий) техническим требованиям на "Алюминат кальция технический" - для переработки в специальные цементы, а в ряде случаев может применяться как готовое вяжущее.

Применяемый карбидный шлам, имеющий структуру грубодисперсных частиц с развитой внутренней пористостью, позволяет, не замедляя скорости взаимодействия, получать легко отделяемый и промываемый осадок ГАК. Вследствие подобия структуры, образующегося ГАКа исходной форме частиц карбидного шлама, процессы промывки и фильтрации не вызывают затруднений, а остаточное содержание щелочи в ГАКе при двукратной водной промывке составляет менее 3-5%. В сочетании с применением распылительных сушилок это дает возможность получать алюминат кальция в форме, пригодной для его последующей переработки.

Особенности структуры карбидного шлама дают возможность вводить его расчетное количество в отработанные травильные растворы без ограничения их состава и концентрации по алюминию и щелочи и, соответственно, осуществлять полное связывание алюминия в растворе при сохранении высокой скорости процесса.

Таким образом, образуются два технических продукта - регенерированный раствор щелочи и технический алюминат кальция.

Испытания способа проводили в лабораторных и заводских условиях с применением отработанных растворов ванн химического травления алюминиевых сплавов и карбидного шлама - отхода ацетиленового производства.

Пример. Отработанный раствор ванны химического фрезерования алюминиевых сплавов и карбидный шлам. Состав раствора, г/л: Al_2O_3 165,9, $NaOH_{общ}$ 247,7, $NaOH_{своб}$ 112,9, плотность 1,306 г/см³. Состав карбидного шлама, вес. %: $Ca(OH)_2$ 42, вода

50, CaCO_3 , легирующие элементы и примеси 8, CaO ^{активн} 32.

При перемешивании 120 л раствора и 82 л карбидного шлама при 70–80°C поглощение алюминия завершается в течение 34 ч. По данным анализа, гидроалюминат кальция практически полностью переходит за это время в стабильную трехкальциевую форму.

После фильтрации получено 132 л раствора щелочи с концентрацией NaOH 181 г/л и 90 кг сухого осадка ГАК.

После двухкратной водной промывки получено при фильтрации около 100 л раствора щелочи с концентрацией NaOH 44 г/л.

Состав высушенного осадка после промывки составляет 87% ГАК, 11,5% карбидного шлама, (1,2% CaO ^{своб}) и 1,5% щелочи (адсорбированной).

После обжига при 400°C ГАК переходит в алюминат кальция полугидрат, имеющий структуру C_2A_7 .

Получаемые по предлагаемому способу регенерированные щелочные растворы могут быть использованы в процессах химического фрезерования алюминиевых сплавов в машиностроительной, авиационной и других отраслях промышленности. Технический алюминат кальция может быть использован при изготовлении ряда специальных цементов, например глиноземистого, расширяющегося и огнеупорного, преимущественно при изготовлении вяжущего в жидких самотвердеющих смесях для литейных форм. В 1 м³ отработанного раствора может содержаться до 200 кг едкого натра и до 150 кг глинозема – дефицитных дорогостоящих продуктов.

Карбидный шлам, образующийся в качестве отхода при получении ацетилена также не находит применения и сбрасывается в отвалы, требуя захоронения в местах, согласованных с органами санитарного надзора и загрязняя таким образом почву.

Использование карбидного шлама дает значительный экономический эффект. Удастся вводить карбидный шлам, не замедляя общей скорости процесса, в наиболее концентрированные отработанные травильные растворы (с содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 150\text{--}200$ г/л) в количествах, необходимых для полной регенерации таких растворов (с получением чистого едкого натра), без существенного загущения обрабатываемых суспензий, с быстрым оседанием частиц, что

позволяет легко отфильтровывать растворы (с выходом 80–90%) вакуум-фильтрацией, сепарацией или даже просто, сливая их после седиментации осадка. Это связано с особенностями структуры карбидного шлама, представленного в форме грубодисперсных тяжелых частиц с высокоразвитой внутренней пористостью.

В таблице приведено сопоставление эффективности применения извести (строительная 1-го сорта, 90% CaO ^{акт}) и карбидного шлама (42%, Ca(OH)_2 ^{акт} (CaO ^{акт} 32%), 50% H_2O , 8% CaCO_3 , легирующие компоненты, для регенерации обычного отработанного травильного раствора (состава: Al_2O_3 165,9 г/л, NaOH ^{общ} 247,7 г/л, NaOH ^{своб} 112,9 г/л, плотность 1,306 г/см³ после химфрезерования алюминиевого сплава и более низкоконтентрированных (разбавленных) растворов.

Как видно из приведенных в таблице данных, при введении CaO даже в наиболее разбавленные растворы (с концентрацией Al_2O_3 ^{общ} равной 26,8–53,7 г/л) возникает осадок существенно большего объема, чем при применении карбидного шлама, соответственно удается отфильтровать меньшее количество регенерированного раствора.

При концентрации Al_2O_3 в растворе 80,5 г/л удается отфильтровать (вакуум-фильтрацией) около половины исходного (регенерированного) раствора, поскольку при этом образуется объемистый, коллоиднодисперсный, трудно уплотняемый осадок, заполняющий 75% общего объема системы. При содержании 200 г/л CaO (раствор с 107,3 г/л Al_2O_3 ^{общ} образующаяся гидроалюминатная (гидрогранатная) фаза заполняет полный объем емкости, в которой производится регенерация. При этом осадок образует дисперсную кристаллизационную (неуплотняемую) структуру (с измеримой прочностью около 0,5 кгс/см²), что практически исключает возможность отфильтровывания регенерированного раствора.

При регенерации промышленного раствора после химфрезерования алюминиевого сплава с введением в раствор расчетного количества CaO – до 310 г/л (раствор с 165,9 г/л Al_2O_3 ^{общ}) прочность структурированного осадка повышается до 5 кгс/см², что эквивалентно его превращению в камень.

При этом происходит бурное разогревание раствора с испарением жидкости, что усугубляет перечисленные недостатки извести, как реагента для регенерации.

Введение карбидного шлама даже в концентрированные травильные растворы с 150-180 г/л Al_2O_3 (т.е. в количестве более 800-900 г/л) позволяет полностью связать алюминий в алюминат кальция требуемой формы и отфильтровать более 80% раствора. При этом отделение регенерированного раствора возможно осуществить даже простой седиментацией, поскольку образуется свободно оседающий осадок из грубодисперсных частиц, не образующих сплошной дисперсной структуры.

В экологическом аспекте предлагаемая комплексная переработка двух производственных отходов и создание безотходной технологии позволяет устранить загрязнение природной среды в указанных технологических процессах. При этом исключаются затраты на строительство и эксплуатацию очистных станций.

Осуществление предлагаемого способа позволяет сократить потребление дефицитного едкого натра, упростить и удешевить процесс составления растворов ванн химфрезерования, значительно снизить затраты на проведение технологии химического травления за счет возврата и многократного использования щелочи, исключения кислотной нейтрализации, и уменьшения трудозатрат при приготовлении травильных растворов и доводке изделий.

15 Технико-экономический эффект способа только от получения дополнительных ресурсов щелочи - возврата травильного раствора и от утилизации алюмината кальция с учетом затрат на регенерацию, составит около 20 руб/м² травильного раствора (при этом не учитывалась экономия от улучшения технологического процесса и от устранения ущерба от загрязнения среды. Применение алюмината кальция в ряде специальных цементов может дать экономический эффект в размере 9-15 руб/т цемента.

Вид введенного сырья (регенерирующего компонента)	Концентрация Al_2O_3 в травильном растворе, г/л	Количество введенного компонента (для полной регенерации), г/л	Объем обработанного осадка, % (к полному объему)	Количество фильтруемого регенерированного раствора, % (от исходного)	Прочность структурированного осадка, кгс/см ²
Известь (CaO)	26,8	50	20	85	-
Карбидный шлам		150	8	94	-
Известь (CaO)	53,7	100	45	70	-
Карбидный шлам		300	10	92	-
Известь CaO	80,5	150	75	55	-
Карбидный шлам		450	12	89	-
Известь (CaO)	107,3	200	100	Практически не сливается	0,5 Осадок структурирован, занимает полный объем
Карбидный шлам		450	12	Практически не фильтруется	-

Продолжение таблицы

Вид введенного сырья регенерирующего компонента	Концентрация Al_2O_3 в травильном растворе, г/л	Количество введенного компонента для полной регенерации, г/л	Объем образующегося осадка, % к полному объему	Количество фильтруемого регенерированного раствора % (от исходного)	Прочность структурированного осадка, кгс/см ²
Карбидный шлам		600	15	86	0
Известь (CaO)	165,9	310	100	Сус-пензия не расслаивается	0 Регенерированный раствор не фильтруется
Карбидный шлам		880	20	82	0 Осадок не структурирован, частицы оседают раздельно

Формула изобретения

Способ регенерации отработанных щелочных растворов для травления алюминиевых сплавов, заключающийся в том, что в нагретый раствор вводят при перемешивании окись кальция, образующийся при этом осадок гидроалюмината кальция удаляют из раствора фильтрованием, отличающийся тем,

30

35

что, с целью повышения эффективности процесса, окись кальция вводят в виде карбидного шлама, представляющего собой отходы ацетиленового производства, а раствор нагревают до 60-80°C.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе
1. "Коррозия и защита от коррозии", РЖ № 2, 2 К 247 П, 1971.

Составитель В. Олейниченко

Редактор Н. Рогулич

Техред З. Фанта

Корректор С. Щомак

Заказ 11157/40

Тираж 1051

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4