

Манідіна Євгенія Анатоліївна, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, manidina_ZGIA@ukr.net, ORCID: 0000-0003-4090-9991

Карпій Сергій Євгенович, здобувач PhD, Запорізький національний університет, karpiyS@gmail.com, ORCID: 0009-0007-4167-7252

Бєлоконь Каріна Володимирівна, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, kv.belokon@gmail.com, ORCID: 0000-0003-2000-4052

Шарапова Тетяна Анатоліївна, доцент, кандидат фармацевтичних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-9868-5428

ПЕРЕРОБКА СОЛЯНОКИСЛИХ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ТРАВІЛЬНИХ РОЗЧИНІВ З МЕТОЮ ОДЕРЖАННЯ ТОВАРНОГО ПРОДУКТУ

В роботі проведено аналіз динаміки утворення та поводження з відходами в регіоні за 2014–2021 роки. Визначено, що основна частина відходів у Запорізькій області припадає на металургійну галузь. Особливості технологічних процесів, зокрема використання травільних розчинів у виробництві сталі, спричиняють утворення значних обсягів відпрацьованих травільних розчинів, які містять розбавлену соляну кислоту та хлориди заліза. Відсутність ефективних методів утилізації цих розчинів призводить до екологічних і економічних втрат.

У статті запропоновано технологічний ефективний спосіб переробки ВТР з використанням озонатора, який забезпечує окиснення ферум(II) хлориду до ферум(III) хлориду з отриманням коагулянту. Експериментальні дослідження підтвердили ефективність застосування озону для скорочення часу переробки порівняно з використанням кисню повітря. Так, встановлено, що при витраті повітряної суміші, що містить озон, 0,5 л/хв повне окиснення ферум(II) хлориду до ферум(III) хлориду настає через 36 хв від початку обробки, а при витраті озонмісної суміші 1,5 л/хв повне окиснення відбувається через 18 хв. Експериментально визначено, що окиснення ферум(II) хлориду до ферум(III) хлориду киснем повітря відбувається в 1,3–1,5 рази повільніше ніж озонмісною сумішшю.

Результати досліджень дозволили розробити рекомендації щодо параметрів переробки ВТР для промислових підприємств, що включають оптимізацію температури, часу процесу та умов кристалізації коагулянтів. Отриманий продукт продемонстрував високу ефективність у процесах коагуляції стічних вод, що підтверджує доцільність впровадження запропонованої технології на металургійних підприємствах. Запровадження таких рішень сприятиме зменшенню негативного впливу промислових відходів на довкілля та зниженню витрат на їх утилізацію.

Ключові слова: чорна металургія, відходи, прокатне виробництво, відпрацьовані травільні розчини, переробка.

Вступ. Запорізька область сьогодні є регіоном із значним виробничим потенціалом та одним із основних центрів промисловості в Україні. Основними галузями промисловості регіону є чорна металургія, енергетика, машинобудування, металообробка та кольорова металургія. Однак, висока концентрація промисловості тісно пов'язана зі зростанням обсягів утворення відходів у регіоні.

Згідно з інформацією Головного управління статистики у Запорізькій області, розміщеною в розділі «Статистична інформація – Навколишнє середовище», у період 2014–2021 років спостерігається тенденція до збільшення обсягів утворення відходів у регіоні. Варто зауважити, що в 2016 році показники знизилися, що пов'язано з низкою соціально-економічних факторів, зокрема загостренням військового конфлікту на сході України та змінами у державних замовленнях на продукцію промислових підприємств. Деталізовані дані щодо ситуації з утворенням відходів за 2014–2021 роки наведено в табл. 1 [1].

Аналіз даних щодо утилізації відходів вказує на їхню нестабільність і неоднозначний характер (табл. 1 та рис. 1). Зміна показників у різні роки відбувається нерівномірно та з різною інтенсивністю, що свідчить про наявність відкритої нестабільної системи із синергичними зв'язками, яка перебуває на стадії переходу до циркулярної економіки у цій галузі.

Таблиця 1 – Утворення та поводження з відходами в Запорізькій області, тис тонн

Період, рік	Утворено ¹	Відновлено (Утилізовано)	Видалення (Спалено)	Видалення (Видалено) ²	Захоронення (Накопичено) ³
2014	5155,6	1623,0	91,6	2035,0	156351,9
#	16,6	6,6	0,0	11,0	7686,6
2015	5463,3	2623,1	116,1	1941,9	160034,8
#	19,0	7,6	0,0	13,1	7613,8
2016	5040,8	2887,8	79,2	1790,9	162288,7
#	16,0	8,4	0,0	10,0	7623,8
2017	5129,4	2705,5	57,2	1946,6	165347,9
#	17,5	9,6	0,8	10,9	7631,3
2018	5294,4	3325,8	52,4	1568,1	164839,9
#	18,3	8,2	1,0	10,4	7641,7
2019	5403,3	3788,4	48,4	1299,6	175089,5
#	16,4	11,8	0,7	10,9	7652,6
2020	5531,0	3485,7	50,6	1430,2	271345,9
#	15,9	9,5	0,7	6,3	7659,0
2021 ⁴	5599,0	3172,1	51,47	1663,7	к
#	14,88	8,2	0,664	7,16	к

– у тому числі відходи I–III класів небезпеки.

¹ З 2010 року – з урахуванням відходів, утворених у домогосподарствах.

² Видалено у спеціально відведених місцях чи об'єктах.

³ Загальний обсяг відходів, накопичених протягом експлуатації, у спеціально відведених місцях чи об'єктах (місцях видалення відходів).

⁴ Дані можуть бути уточнені

К – дані не оприлюднюються з метою забезпечення виконання вимог Закону України «Про державну статистику» щодо конфіденційності статистичної інформації.

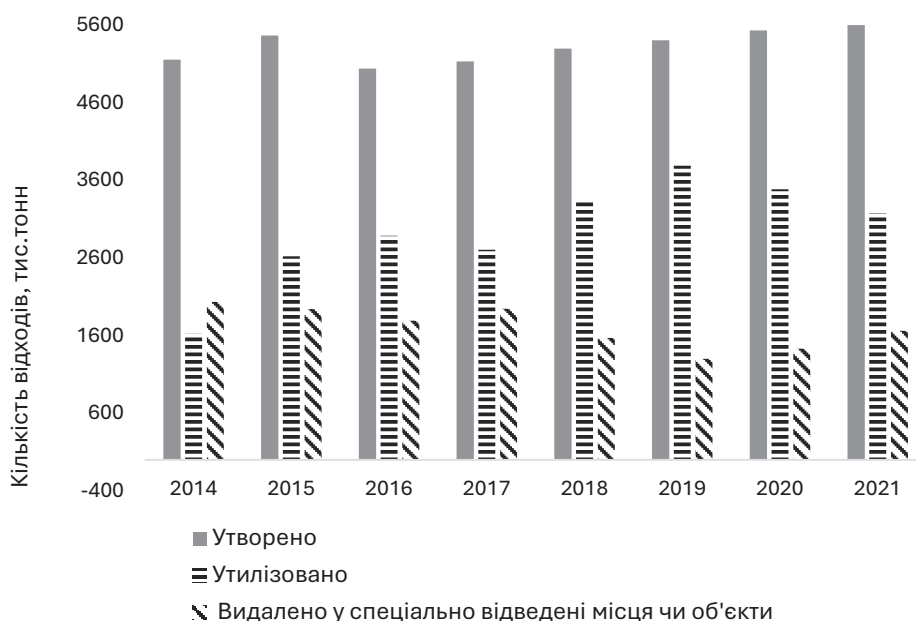


Рисунок 1 – Аналіз показників утилізації відходів

Металургійна галузь посідає провідне місце у структурі виробництва, забезпечуючи понад половину загального обсягу промислової продукції. Металургійний сектор регіону представлений підприємствами, які займаються випуском сталі, чавуну, феросплавів, дроту, алюмінію, міді та інших кольорових металів [1].

Чорна металургія включає видобуток і збагачення залізної руди, агломерацію, виробництво коксу і вогнетривких матеріалів, виплавку чавуну і сталі, а також виробництво прокату і продукції подальшої обробки.

Металургійні підприємства займають провідні позиції за обсягами утворення відходів серед усіх галузей економічної діяльності. Так, у 2020 р. кількість відходів, що утворили підприємства металургійного виробництва, виробництва готових металевих виробів, крім машин і устаткування, становить 3439774,6 т [1]. Це зумовлено особливостями виробничих процесів, які потребують переробки значних обсягів сировини та генерують велику кількість побічних продуктів, таких як шлаки, пил, відпрацьовані оливи та інші промислові відходи.

Один із металургійних процесів, що використовується для очищення гарячекатаних стрічок із вуглецевої сталі, включає травлення в розчинах соляної кислоти. Зазвичай для видалення іржі та окалини зі сталевих поверхонь застосовуються розчини соляної кислоти концентрацією 15–20 %, нагріті до 30–40°C. У разі обробки чавунних деталей можливе використання нерозведеної кислоти.

Під час обробки легованих сталей концентрованою соляною кислотою відбувається кілька хімічних реакцій. Основні з них включають розчинення ферум оксидів (таких як ферум(II) оксид, ферум(III) оксид та магнетит) із утворенням різних хлоридів заліза та води. Окрім цього, можливе окислення та взаємодія між хлоридами заліза різної валентності. В процесі також розчиняється сам метал, супроводжуючись виділенням водню. Ці реакції сприяють видаленню окалини та очищенню поверхні сталі, проте супроводжуються певними втратами металу та кислот.

Прискорення розчинення металу й утворення водню під час травлення в розчинах сірчаної або соляної кислоти має ряд негативних наслідків. Зокрема, це включає втрати металу на рівні 2–4 %, витрати кислоти та окрихчування сталі через проникнення виділеного водню.

Травлення в розчинах соляної кислоти здійснюється за знижених температур через високу летучість її парів, які негативно впливають на здоров'я людини та спричиняють корозію обладнання. Процес завершується, коли концентрація кислоти у розчині знижується до 5–7% [2, 3].

Відпрацьовані травильні розчини (ВТР) містять у своєму складі розбавлений розчин соляної кислоти та хлорид заліза, утворення якого відбувається відповідно до реакцій (1)–(6). Залежно від параметрів процесу травлення, вміст HCl у розчині може варіюватися від 0,5% до 10% за масою, а концентрація FeCl₂ – від 10% до 26% за масою. Скидання таких відпрацьованих розчинів у водойми категорично заборонене, оскільки це не лише завдає серйозної шкоди довкіллю, але й спричиняє економічні втрати через втрату цінних сполук.

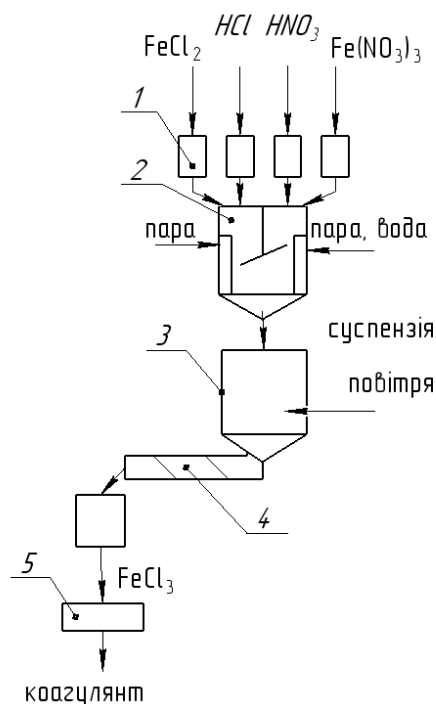
Отже, впровадження сучасних технологій очищення, утилізації та переробки відпрацьованих травильних розчинів з отриманням товарних продуктів дозволить мінімізувати їхній негативний вплив і оптимізувати виробничі витрати.

Постановка завдання. З огляду на викладене, для зменшення обсягів відходів, що утворюються під час травлення металу в прокатному виробництві, необхідно провести аналіз існуючих методів їх переробки, обрати найбільш ефективний підхід і експериментально дослідити можливість отримання товарного продукту в результаті переробки відпрацьованих травильних розчинів.

Результати дослідження.

Найбільш раціональним підходом до вирішення проблеми знешкодження ВТР є їх регенерація. Існуючі методи регенерації травильних розчинів можна умовно розділити на нейтралізаційні, термічні, іонообмінні та екстракційні. Аналіз сучасних технологій очищення ВТР показав, що найбільш поширеними є нейтралізаційні та термічні методи [4–6]. Окрім того, особливу перспективу мають технології, які дозволяють переробляти ВТР з отриманням цінних продуктів, таких як залізний пігмент, коагулянт, або з поверненням соляної кислоти у виробничий цикл.

Найпростіша з технічної точки зору схема, яка забезпечує отримання коагулянту – хлориду заліза (III), представлена на рис. 1.

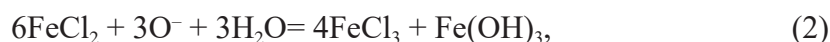


1 – мірники; 2 – реактор; 3 – сушилка, що розпилює; 4 – шнек; 5 – склад
Рисунок 1 – Переробка відпрацьованих солянокислих розчинів з отриманням коагулянту

В роботі [7] зазначено, що у разі наявності на підприємстві відпрацьованих азотнокислих травильних розчинів більш економічно застосовувати окислення хлористого заліза розчином азотної кислоти.

У разі наявності на підприємстві відпрацьованих азотнокислих травильних розчинів доцільніше використовувати для окислення хлористого заліза пароповітряну суміш азотнокислих ВТР за запропонованою нижче технологією.

Відпрацьовані азотнокислі травильні розчини в своєму складі містять до 200 г/л нітрату заліза і 30-40 г/л азотної кислоти. При обробці розчину пароповітряною сумішшю нітрат заліза розпадається (1) з утворенням атомарного кисню. Далі за реакціями (2) та (3) відбувається окислення ферум (II) хлориду до ферум (III) хлориду атомарним киснем та киснем повітря:



При охолодженні суспензії утворюються кристалічний коагулянт:

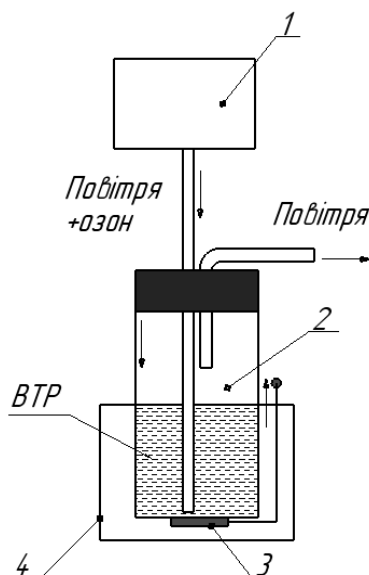


Процес отримання коагулянту можна проводити на металургійних виробництвах в реакторах станції нейтралізації кислих стоків з використанням при необхідності іншого обладнання (кристалізаторів або розпилювальних сушарок).

Відповідно до розглянутої схеми переробки відпрацьованих солянокислих розчинів (рис. 1), додавання у розчин азотної кислоти необхідно для утворення атомарного кисню, який окислює ферум (II) хлориду до хлориду заліза (III). Але використання такої схеми є доцільним лише при наявності на виробництві азотнокислих ВТР, а в іншому випадку використання даного методу є неприйнятним.

Для насичення розчину атомарним киснем пропонується використовувати озонатор, що суттєво знизить вартість переробки солянокислих ВТР та відкриє можливість отримання коагулянту FeCl_3 .

Для експериментального дослідження процесу переробки солянокислих ВТР використовується лабораторна установка (рис.2), що в своєму складі містить: озонатор-компресор, парову баню, підігрівач та реактор.



1 – компресор-озонатор; 2 – реактор; 3 – підігрівач; 4 – парова баня

Рисунок 2 – Лабораторна дослідна установка переробки ВТР

У якості відпрацьованого травильного розчину використовували модельний розчин, що містив 60-80 г/л соляної кислоти й ферум(II) хлориду концентрацією 200-240 г/л. У реактор заливають 150 мл приготовлених солянокислих ВТР (модельний розчин). У парову баню встановлюють реактор, і підключають озонатор, який подає у розчин повітря, насичене озоном. Витрата повітря через модельний розчин підтримувалась в межах 0,5–1,5 л/хв. Парова баня підтримує температуру від 40-100 °С. Для підвищення температури розчину до 250 °С, використовуємо підігрівач (тен), який розміщується на зовнішній стороні реактору.

При проведенні експериментів за допомогою компресора проводиться продувка ВТР киснем повітря або озоном (при попередній обробці повітря в озонаторі).

Концентрацію загального феруму та ферум(II, III) іонів у ВТР визначають фотокolorиметричним методом із сульфосаліциловою кислотою (КНД 211.1.4.040-95). Фотометрування проб проводять при довжині хвилі 410-440 нм для загального феруму та при довжині хвилі 490–520 нм для ферум(III) іонів. Оптичну щільність розчинів визначали на концентраційному фотоелектричному колориметрі КФК-3-01 (похибка приладу 0,5 %) [8].

Вимір величини водневого показника проводили з використанням рН-метра типу рН-150 та приладу EZDO-7200-PH-TDS-SALT (погрішність приладів 0,05–2 %).

Час процесу окиснення FeCl_2 до FeCl_3 змінювався від 2 хв до 50 хв. Охолодження розчину коагулянту з метою його кристалізації становив до 2 годин (температура процесу кристалізації до 5°C). Після отримання осаду його фільтрували та висушували.

На рис.3 та рис. 5 наведені результати проведених досліджень по визначенню оптимального часу процесу окиснення озоном ферум(II) хлориду до ферум(III) хлориду. Процес проводився при температурі 20°C. Оцінювання проводилось по зміні кількості ферум(III) іонів в перерахунку на ферум(III) хлориду в кінцевому розчині. Точково проводили визначення концентрації ферум(II) іонів.

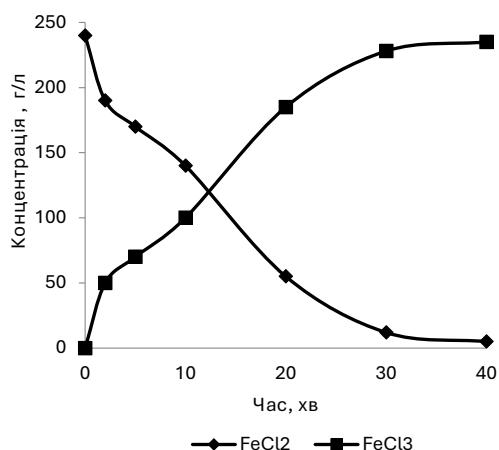


Рисунок 3 – Вплив часу барботування озonom розчину на концентрацію FeCl₃: температура процесу 20°C, витрата повітря 0,5 л/хв

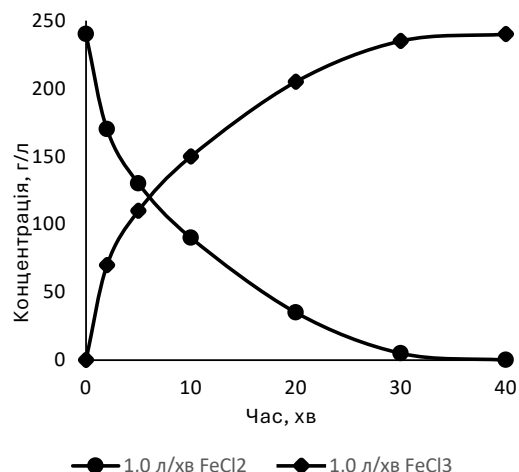


Рисунок 4 – Вплив часу барботування озonom розчину на концентрацію FeCl₃: температура процесу 20°C, витрата повітря 1,0 л/хв

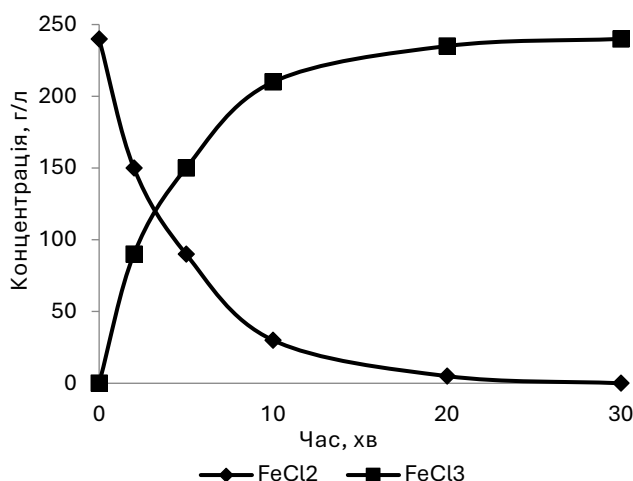


Рисунок 5 – Вплив часу барботування озonom розчину на концентрацію FeCl₃: температура процесу 20°C, витрата повітря 1,5 л/хв

За результатами досліджень встановлено, що при витраті повітряної суміші, що містить озон 0,5 л/хв повне окислення ферум(II) хлориду до ферум(III) хлориду наступає через 36 хв від початку обробки.

Повне окислення ферум(II) хлориду до ферум(III) хлориду наступає через 18 хв від початку обробки, при витраті повітряної суміші, що містить озон 1,5 л/хв (рис.4).

Для підтвердження ефективності окислення ферум(II) хлориду озonom проводилось встановлення ефективності окислення ферум(II) хлориду киснем повітря (рис.6).

За результатами досліджень встановлено, що повне окислення хлориду заліза(II) до хлориду заліза(III) озonom відбувається в 1,3–1,5 рази швидше ніж киснем (рис. 5 та рис. 6).

Час ведення процесу переробки солянокислих ВТР буде залежати від висоти шару ВТР, площі поверхні нагріву та температури процесу. Дані параметри можуть бути рекомендовані для кожного підприємства в залежності від вихідних даних в технічному завданні.

Якість отриманого коагулянту оцінювалася за ефективністю процесу коагуляції. Ефективність очищення стічних вод залежить від низки чинників, зокрема: природи та дози коагулянту, іонного складу води, її рН, а також температури [9]. При оптимальній дозі коагулянту досягаються максимальне видалення з води забруднюючих речовин і

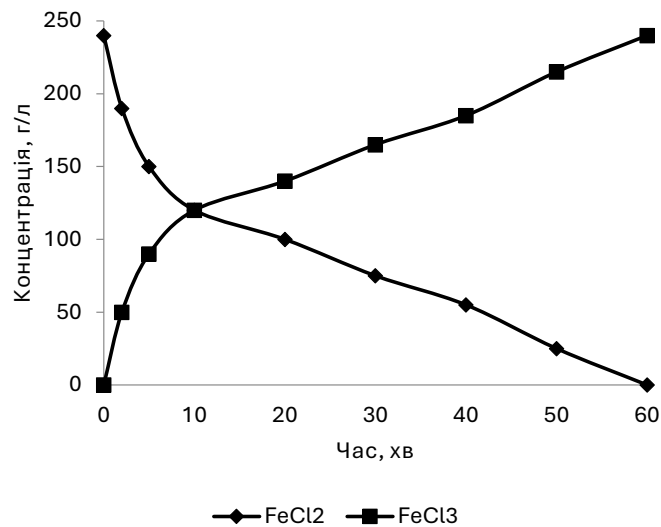


Рисунок 6 – Вплив часу барботування киснем повітря розчину на концентрацію FeCl_3 : температура процесу $20\text{ }^\circ\text{C}$, витрата повітря $0,5\text{ л/хв}$

мінімальні залишкові концентрації заліза у воді. За оптимальну дозу в даних дослідженнях прийнята мінімальна доза коагулянту, яка забезпечує прозорість очищеної води 30 см «за штифтом», ДСанПіН 2.2.4-171-10.

Для проведення експериментальних досліджень щодо визначення оптимальної дози коагулянту проводили приготування робочого 2% розчину коагулянту. Дослідження проводилися в циліндрах, по 1000 см^3 , в яких знаходилися розчини з відомою каламутністю. Використовувалися модельний розчин, що містить коричневий залізний пігмент. У циліндри додавався коагулянт у наступних дозах, мг/дм^3 : $10, 25, 50, 100, 150, 200, 250$. За результатами експериментальних даних, оптимальна доза коагулянту для осадження коричневого залізного пігменту становить 65 мг/л . При збільшенні дози коагулянтів більш ніж оптимальне значення спостерігалось повторне забруднення води, що визначалось збільшенням каламутності.

Висновки. В результаті проведених теоретичних та експериментальних досліджень запропоновано спосіб переробки солянокислих відпрацьованих травильних розчинів з отриманням товарного продукту та встановлено, що:

- при витраті повітряної суміші, що містить озон, $0,5\text{--}1,5\text{ л/хв}$ повне окиснення ферум(II) хлориду до ферум(III) хлориду настає через $36\text{--}18\text{ хв}$ від початку обробки.
- окиснення ферум(II) хлориду до ферум(III) хлориду киснем повітря відбувається в $1,3\text{--}1,5$ рази повільніше ніж озоновмісною сумішшю;
- ефективна доза коагулянту FeCl_3 для осадження коричневого залізного пігменту в розчині становить 65 мг/л ;

Для розробки апаратурно-технологічної схеми дослідженого способу переробки ВТР необхідно додатково експериментально встановити вплив температури процесу та концентрації озону в газовій суміші на швидкість окиснення ферум(II) хлориду до ферум(III) хлориду.

Бібліографічний перелік

1. Багатогалузева статистична інформація. URL: <http://surl.li/ptujxf>.
2. Кондратенко П.В., Петренко С.О. Хімічні методи обробки металів. Київ: Техніка, 2020. 256 с.
3. Самченко, Д., Кочетов, Г., Васильєв, О., Дереча, Д., Скирта, Ю., & Ластівка, О. (2022). Енергоощадна технологія переробки відпрацьованих травильних розчинів з одержанням феромагнітних сполук. *Екологічна безпека та природокористування*, 43(3), 2022. С. 22–34.
4. Поляков К. К., Манідіна Є. А., Воденнікова О. С. Утилізація відпрацьованих солянокислих травильних розчинів – поліпшення стану водних об'єктів України. Еко Форум – 2021 : збірка тез доповідей V спеціалізованого міжнародного Запорізького екологічного форуму

(м. Запоріжжя, 14 – 16 вересня 2021 р.). Запоріжжя: Запорізька торгово-промислова палата, 2021. С. 213–215.

5. Манідіна Є. А., Поляков К.К. Утилізація солянокислих відпрацьованих травильних розчинів. Збірник наукових праць студентів, аспірантів, докторантів і молодих вчених «Молода наука-2021» Запоріжжя: ЗНУ, 2021. Т. 5 С. 259-260.

6. Манідіна Є. А., Белоконь К. В., Воденнікова О. С., Рижков В. Г., Троїцька О. О. Утилізація солянокислих відпрацьованих травильних розчинів прокатного виробництва. *Вісник Криворізького національного університету : збірник наукових праць*. 2021. № 52. С. 35-39.

7. Перспективні напрямки переробки відпрацьованих травильних розчинів на основі соляної кислоти з отриманням бішофіту, пігментів і коагулянтів. URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/14242>.

8. Методика фотометричного визначення заліза (III) та заліза (II) з сульфосаліциловою кислотою в стічних вода : КНД 211. 1.4.040-95. – [Чинний від 01.07.95].- К. : Мінекобезпека України, 1995. 12 с. – Керівний нормативний документ.

9. Ефективність коагуляційного очищення водних стоків керамічного виробництва : веб-сайт. URL: <http://surl.li/jzudgj>.

References

1. Multi-sectoral statistical information. URL: <http://surl.li/pmujxf>.
2. Kondratenko P.V., Petrenko S.O. Chemical methods of processing metals. Kyiv: Technika, 2020. 256 p.
3. Samchenko, D., Kochetov, G., Vasiliev, O., Derecha, D., Skirta, Yu., & Lastivka, O. (2022). Energy-saving technology of processing spent pickling solutions to obtain ferromagnetic compounds. *Ecological safety and nature management*, 43(3), 2022. P. 22–34.
4. Polyakov K. K., Manidina E. A., Vodennikova O. WITH. Utilization of spent hydrochloric acid pickling solutions – improvement of the state of water bodies of Ukraine. *Eco Forum – 2021: a collection of abstracts of reports of the 5th specialized international Zaporizhzhia Ecological Forum (Zaporizhzhia, September 14-16, 2021)*. Zaporizhzhia: Zaporizhzhia Chamber of Commerce and Industry, 2021. P. 213–215.
5. Manidina E. A., Polyakov K.K. Disposal of spent hydrochloric acid pickling solutions. *Collection of scientific works of students, postgraduates, doctoral students and young scientists "Young science-2021"* Zaporizhzhya: ZNU, 2021. Vol. 5. P. 259-260.
6. Manidina E. A., Belokon K. V., Vodennikova O. S., Ryzhkov V. G., Troitska O. AT. Utilization of hydrochloric acid spent pickling solutions of rolling production. *Bulletin of the Kryvyi Rih National University: a collection of scientific papers*. 2021. No. 52. P. 35-39.
7. Promising directions of processing spent pickling solutions based on hydrochloric acid to obtain bischofite, pigments and coagulants. URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/14242>.
8. Method of photometric determination of iron (III) and iron (II) with sulfosalicylic acid in wastewater: KND 211. 1.4.040-95. – [Effective from 01.07.95]. – К. : Ministry of Security of Ukraine, 1995. 12 p. – Governing regulatory document.
9. Effectiveness of coagulation treatment of water effluents of ceramic production: website. URL: <http://surl.li/jzudgj>.

Manidina Yevheniia, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0003-4090-9991

Karpiy Serhii, PhD candidate, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0009-0007-4167-7252

Belokon' Karina, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0003-2000-4052

Sharapova Tetyana, associate professor, candidate of pharmaceutical sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0002-9868-5428

PROCESSING OF HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS WITH THE PURPOSE OF OBTAINING A COMMODITY PRODUCT

The study analyzes the dynamics of waste generation and management in the region from 2014 to 2021. It was determined that the majority of waste in the Zaporizhzhia region comes from the metallurgical industry. The specific features of technological processes, particularly

the use of pickling solutions in steel production, result in the formation of large volumes of spent pickling solutions containing diluted hydrochloric acid and iron chlorides. The lack of effective methods for recycling these solutions leads to environmental and economic losses.

The article proposes a technologically efficient method for processing spent pickling solutions using an ozonator, which ensures the oxidation of ferrous chloride (FeCl_2) to ferric chloride (FeCl_3), producing a coagulant. Experimental studies confirmed the effectiveness of ozone in reducing processing time compared to using air oxygen. It was established that with an air mixture containing ozone at a flow rate of 0.5 L/min, complete oxidation of ferrous chloride to ferric chloride occurs within 36 minutes from the start of treatment, whereas with an ozone-enriched mixture at a flow rate of 1.5 L/min, complete oxidation is achieved in 18 minutes. Experimentally, it was determined that oxidation of ferrous chloride to ferric chloride with air oxygen is 1.3-1.5 times slower than with an ozone-containing mixture.

The research results led to the development of recommendations for processing spent pickling solutions for industrial enterprises, including optimization of temperature, process duration, and conditions for coagulate crystallization. The resulting product demonstrated high efficiency in wastewater coagulation processes, confirming the feasibility of implementing the proposed technology in metallurgical plants. The introduction of such solutions will help reduce the negative environmental impact of industrial waste and lower waste disposal costs.

Key words: ferrous metallurgy, waste, rolling production, spent pickling solutions, recycling.