



*There is developed the technology of drying and pyrolysis of the chrome-containing discards of tanning production, allowing to change ecology-dangerous organic component into pyrocarbon and to increase the concentration of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from 10 to 90%. There is proved the possibility of the carbo-thermic method of production of the iron-chromium allow from the prepared discards. There is carried out melting in induction-furnace IST 04, received 500 kg of allow containing 11% Cr and 3,4% C.*

Н. А. СВИДУНОВИЧ, БГТУ,  
О. С. КОМАРОВ, В. И. ВОЛОСАТИКОВ, И. Б. ПРОВОРОВА, БИТУ

УДК 621.746

## ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗО-ХРОМИСТОГО СПЛАВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ КОЖЕВЕННОГО И МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В результате производственной деятельности человека на предприятиях образуются те или иные металлосодержащие отходы. Для большинства отходов литейного, химического и машиностроительного производства разработаны и используются различные технологии их переработки [1, 2].

В связи с нарастающей социальной напряженностью в экологически неблагоприятных регионах в последнее время активизировалась деятельность по разработке процессов и установок для максимального вовлечения отходов в хозяйственный оборот. Сырье или компонент из отходов в 2–3 раза дешевле, чем специально изготавливаемое, в связи с тем, что расход топлива при использовании отдельных видов отходов вместо первичного сырья снижается на 10–40%, а удельные капиталовложения – на 30–50% [3]. В то же время на предприятиях кожевенной промышленности образуется широкая номенклатура отходов.

Наиболее экологоопасными из них являются хромосодержащие – твердые и шламообразные (кек, ил). И если твердые отходы частично используются, то шламообразные полностью направляются в накопители или на захоронение. Проблема переработки отходов кожевенного производства актуальна для многих стран. В Германии разработана технология производства кожевенного волокнистого материала с использованием твердых отходов кож [4]. В США действует ряд технологий утилизации многообразных отходов с помощью расплава чугуна [5, 6]. В Беларуси основное количество хромосодержащих отходов кожевенного производства образуется на ОАО «Минское производственное кожевенное объединение» (МПКО), ОАО «Бобруйский кожевенный комбинат» (БКК) и ОАО «Кожевник» (г. Могилев). Характеристика данных отходов приведена в таблице.

**Физико-химические характеристики хромосодержащих отходов кожевенного производства по состоянию на 1999 г.**

Предприятие	Наименование отхода	Класс опасности	Физико-химическая характеристика	Кол-во, т/г	Место удаления
ОАО "МПКО"	Стружка кожевенная хромовая	4	Влажность – 45%. Содержание: Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3,5%, органика – 25%, жир – 3–15%	450	Полигон ТБО
	Обрезь спилковая хромовая	4	Влажность – 45%. Содержание: Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3,5%, органика – 25%, жир – 3–15%	100	Полигон ТБО
	Обрезь готовых кож	4	Влажность – 16%. Содержание: Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 4%, органика – 55–60%	20	Полигон ТБО
	Ил очистных сооружений	4	Влажность – 75%. Содержание: Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1%, Mg(OH) <sub>2</sub> – 2%, CaO – 3%, органика – 55–60%	622	Полигон ОАО "МПКО"
ОАО "БКК"	Стружка кожевенная хромовая	4	Влажность – 61%. Содержание: Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 4,5–5,5%, органика – 25%, жир – 1%	2012	Полигон ОАО "БКК"
	Обрезь готовых кож	4	Влажность – 15%. Содержание: Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 6,3–6,5%, органика – 50%, жир – 1–9%	24	Полигон ОАО "БКК"
	Ил, кек очистных сооружений	4	Влажность – 75%. Содержание: Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,1–10%, Mg(OH) <sub>2</sub> – 1,5%, CaO – 1,5%, органика – 10%	3471	Полигон ОАО "БКК"
ОАО "Кожевник"	Шлам очистных сооружений	4	Влажность – 70–75%. Содержание: Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,2%, CaO – 2%, Fe – 0,2%, белок – 6%, шерсть – до 12%	28	Отстойник предприятия

Более 70% в общем объеме образования хромосодержащих отходов приходится на ил, кек, осадки, т. е. отходы от очистки сточных вод кожевенного производства. В отличие от стружки и обрезки для данных отходов не существует технологии утилизации.

Таким образом, задачей проводимых исследований является разработка способа утилизации хромосодержащих отходов кожевенного производства на основе осадков сточных вод (кек хромовый). Одновременно решаются две проблемы: извлечение хрома с получением импортозамещающего железо-хромистого сплава и сокращение накопления в отвалах токсичных отходов.

Основным препятствием для переработки отходов кожевенного производства служит органическая часть, состоящая из сложного сочетания растворенных остатков шерсти, подкожных жиров, частичек кожи и т. д. Эти органические соединения в совокупности с оксидами хрома представляют серьезную экологическую опасность при реализации любых методов утилизации. Для решения данной проблемы необходимо провести предварительную подготовку отходов, которая может быть реализована процессами сушки и пиролиза [7]. Подготовка отходов осуществлялась на специально сконструированной установке, представляющей собой совокупность сушила и пиролизной камеры. Нагрев производился газовой горелкой, причем сушка проходила за счет отходящих горячих газов, а выделяемый при пиролизе органики биогаз, попадая в камеру горения, дожигается с полным разложением органических составляющих.

Продуктом предварительной переработки отходов является пылевидный порошок, содержащий  $Cr_2O_3$  и сажистый углерод, в результате чего решается главная задача – перевод органики в безопасную форму. Дальнейшее использование данного продукта предполагает извлечение Cr с переходом его в железо-хромистый сплав. Эта задача может быть решена путем угле- или алюмотермии. Углетермический метод был выбран по следующим соображениям: в отходах после пиролиза уже содержится пироуглерод; в качестве углесодержащего компонента возможно и пред-

почтительно использование дешевого отсева кокса, также являющегося отходом; дороговизна алюминиевого порошка. Для осуществления углетермического процесса восстановления хрома необходимо окусковывание порошкообразного продукта предварительной переработки. Наиболее приемлемым является метод брикетирования.

На первом этапе отработки технологии в состав брикета, кроме подготовленного отходом кожевенного производства и стехиометрически рассчитанного количества отсева кокса, были введены отходы шлифования шарикоподшипниковой стали ШХ15. Это связано с тем, что, во-первых, для успешного ведения процесса углетермии хрома требуется присутствие  $FeO$  [8], во-вторых, для получения железо-хромистого сплава необходим источник Fe, в-третьих, при утилизации данных отходов в оборот возвращается входящий в их состав Cr.

Брикеты изготавливали методом холодного гидростатического прессования с использованием неорганического связующего. В качестве связующего применяли жидкое стекло вместе с катализатором отверждения – золой, образующейся при сжигании сланцев. В состав брикета, за исключением жидкого стекла, входят отходы различных производств, что позволяет одновременно решать проблему их утилизации и возврата в оборот ценных элементов.

Согласно математической модели планирования эксперимента, плавку брикетов на первом этапе отработки технологии проводили в силитовой печи при температуре 1500 и 1350 °C с одновременным изменением состава брикета. Брикеты помещали в графитово-шамотный тигель и покрывали шлакообразующими материалами. В результате плавки получали слитки железо-хромистого сплава различного состава. Установлено, что наиболее полно процесс восстановления Cr из отходов идет при температуре 1500 °C, причем продолжительность процесса восстановления должна составлять не менее 30 мин.

В результате проведенных экспериментов определяли оптимальный состав брикета, позволяющий получить железо-хромистый сплав, состав которого приведен ниже.

Элемент	Si	Cr	Mn	Fe	C
Количество, %	1,96	32,4	0,89	Основа	4,5

При этом выход годного по металлу составил 64%, а выход годного по Cr – 79,7%. Химический

состав шлака, полученного в ходе плавки, представлен ниже.

Элемент	$Na_2O$	$SiO_2$	$Cr_2O_3$	CaO	MnO	FeO
Количество, %	6,06	68,48	0,95	8,49	0,34	6,66

Проведенные эксперименты по плавке брикетов в силитовой лабораторной печи доказали

жизнеспособность предложенной технологии. Опытнo-промышленную плавку осуществляли в

литейном цехе ПО "МТЗ". Для плавки в электродуговой печи с кислой футеровкой емкостью 1 т изготовили 500 кг брикетов по 2,5 кг каждый. В результате получили 250 кг сплава, содержащего 6,8% Cr и 3,3% С. Невысокий по сравнению с лабораторными исследованиями выход годного (50%), а также низкое содержание хрома в сплаве может быть объяснено следующими факторами:

- часть брикетов из-за низкой электро- и теплопроводности не участвовала в процессе плавки, оставаясь у стенок печи;

- низкая электропроводность брикетов привела также к сконцентрированной электродуге непосредственно под электродами, удары которой разрушали брикеты с выносом большого количества пылевидной фракции из печи с газами;

- в процессе плавки длительное время не удавалось получить шлак, что привело к выгоранию Cr, С и других элементов.

Для устранения выявленных недостатков опытно-промышленной плавки на ПО "МТЗ" можно рекомендовать следующие меры: для повышения электропроводности брикетов ввести в состав отходы электроэрозионной обработки высокохромистых чугунов, которые, кроме того, являются дополнительным источником Fe и Cr; плавку провести в индукционной печи.

Для проверки высказанных предложений осуществлена плавка в индукционной печи ИЧТ-04 в НП РУП «Институт БелНИИЛит». В результате переплава 1 т брикетов получено 500 кг сплава, содержащего 11% Cr и 3,4% С. При том же выходе годного (5%) повышение содержания хрома практически в 2 раза доказывает возможность осуществления углетермического процесса получения железо-хромистого сплава из отходов кожевенного производства в промышленных условиях.

#### Литература

1. Монтел И. Твердые отходы. М.: Стройиздат, 1979.
2. Мурато Токудзи. Технология утилизации шламов, содержащих металлы, и перспективные задачи // Когай по тайсаку. 1977. Т. 13, № 8.
3. Алехин Ю. А., Люсов А. Н. Экономическая эффективность использования вторичных ресурсов в производстве строительных материалов. М.: Стройиздат, 1988.
4. Дубиновский М. З., Чистякова Н. В. Технология кож. М.: Легпромбытиздат, 1991.
5. Пат. 5322547 США, МКИ F 23 G 5/00.
6. Пат. 5301620 США, МКИ F 23 G 5/00.
7. Бернадинер М. Н., Шурыгин А. П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. М.: Химия, 1990.
8. Плинер Ю. Л., Игнатенко Г. Ф., Лаппо С. И. Металлургия хрома. М.: Металлургия, 1965.

**Белорусское общественное объединение  
литейщиков и металлургов,  
редакция журнала "Литье и металлургия"**

*горячо и сердечно поздравляют*

**КОЛЛЕКТИВ ЛИТЕЙНОГО ЦЕХА № 2  
РУП "МТЗ"  
с 40-летием со дня образования.**

*Желаем Вам больших успехов в труде,  
выполнения всех производственных планов,  
крепкого здоровья, счастья в личной жизни  
и благополучия во всех начинаниях.*