

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Иванько А.А.* Твердость: Справочник. Киев: Наук. думка, 1968. 127 с.
2. *Вознесенский В.А.* Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях. М.: Статистика, 1974. 192 с.
3. *Гнесин Г.Г., Осипова И.И.* Износостойкость конструкционных материалов на основе нитрида кремния // Вестник машиностроения. 1974. № 12. С. 32 – 36.

УДК 621.746

О.С. КОМАРОВ, д-р техн. наук, В.Н. ВОЛОСАТИКОВ,  
И.Б. ПРОВОРОВА, Д.О. КОМАРОВ (БНТУ)

### РЕЦИКЛИНГ ХРОМА ИЗ ХРОМОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ КОЖЕВЕННОГО 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 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). 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 «Кожевенник» (г. Могилев). Характеристика данных отходов приведена в табл. 1.

Более 70% 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.

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

Предприятие	Наименование отхода	Класс опасности	Физико-химическая характеристика	Количество, т/год	Место удаления
МПКО	Стружка кожевенная хромовая	4	Влажность 45% Содержание: $\text{Cr}_2\text{O}_3$ – 3,5%, органика – 25%, жир – 3...15%	450	Полигон ТБО
	Обрезь спилковая хромовая	4	Влажность 45% Содержание: $\text{Cr}_2\text{O}_3$ – 3,5%, органика – 25%, жир – 3...15%	100	То же
	Обрезь готовых кож	4	Влажность 16% Содержание: $\text{Cr}_2\text{O}_3$ – 4%, органика – 55...60%	20	»
	Ил очистных сооружений	4	Влажность 75% Содержание: $\text{Cr}_2\text{O}_3$ – 1%, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – 2%, $\text{CaO}$ – 3%, органика – 55...60%	622	Полигон ОАО «МПКО»
БКК	Стружка кожевенная хромовая	4	Влажность 61% Содержание: $\text{Cr}_2\text{O}_3$ – 4,5...5,5%, органика – 25%, жир – 1%	2012	Полигон ОАО «БКК»
	Обрезь готовых кож	4	Влажность 15% Содержание: $\text{Cr}_2\text{O}_3$ – 6,3...6,5%, органика – 50%, жир – 1...9%	24	То же
	Ил, кек очистных сооружений	4	Влажность 75% Содержание: $\text{Cr}_2\text{O}_3$ – 0,1...10%, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – 1,5%, $\text{CaO}$ – 1,5%, органика – 10%	3471	»
«Кожевник»	Шлам очистных сооружений	4	Влажность 70 – 75% Содержание: $\text{Cr}_2\text{O}_3$ – 0,2%, $\text{CaO}$ – 2%, $\text{Fe}$ – 0,2%, белок – 6%, шерсть – до 12%	28	Отстойник предприятия

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 железохромистого сплава и сокращение накопления в отвалах токсичных отходов.

Основным препятствием для переработки отходов кожевенного производства является органическая часть, состоящая из сложного сочетания растворенных остатков шерсти, подкожных жиров, частичек кожи и т.д. Эти органические соединения в совокупности с оксидами хрома пред-

ставляют серьезную экологическую опасность при реализации любых методов утилизации. Для решения этой проблемы необходимо провести предварительную подготовку отходов путем сушки и пиролиза [7].

Запатентованная специально сконструированная установка для подготовки отходов представлена на рис. 1. Она представляет собой совокупность сушилки и пиролизной камеры. В печь пиролиза 3 устанавливается капсула 1 с предварительно высушенными отходами. Капсула герметизируется крышкой 2. Нагрев осуществляется газовой горелкой 5. Выделяющийся при пиролизе газ по трубопроводу 4 поступает в зону горения для дожигания. Необходимый для горения биогаза кислород подается из атмосферы по трубе 6. Отходящие дымовые газы проходят через сушилку 9, нагревая противни 8, установленные на этажерки 10. Система шиберов позволяет выгружать и загружать сушилку через дверь 7 без отключения горелки. Таким образом, не совпадающие во времени процессы сушки и пиролиза могут осуществляться независимо друг от друга, обеспечивая непрерывность работы установки.

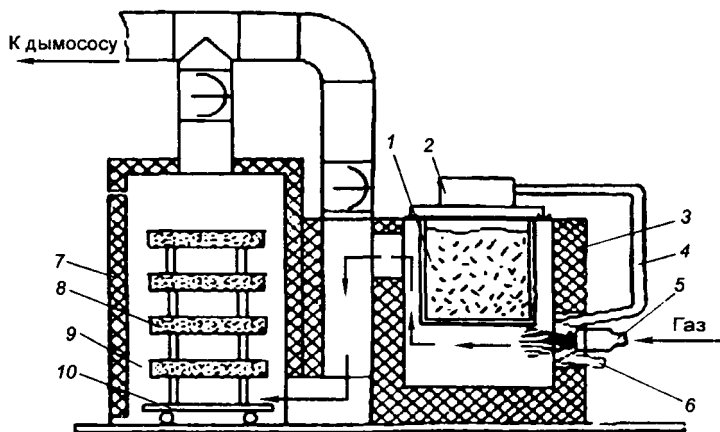


Рис. 1. Установка для подготовки хромосодержащих отходов кожевенного производства

В результате предварительной подготовки отходов получают порошкообразный полупродукт, содержащий  $Cr_2O_3$  и сажистый углерод, решая главную задачу – перевод органики в безопасную форму. Далее полученный полупродукт перерабатывается с целью извлечения хрома и получения железохромистого сплава.

Восстановление хрома можно вести различными методами, но приемлемым для условий Беларуси следует признать алюминотермический метод.

Основными преимуществами внепечной алюминотермии как одной из разновидностей металлотермического процесса являются:

1) возможность получения высоких температур в зоне восстановления (до 2300...2800 К без подвода теплоты извне);

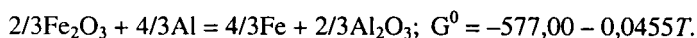
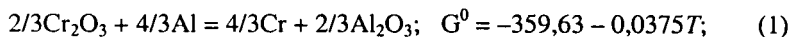
2) возможность получения более низкого содержания углерода в ферросплавах по сравнению с углеродом в электродуговых печах;

3) относительно невысокие затраты, необходимые для аппаратурного оформления промышленного производства;

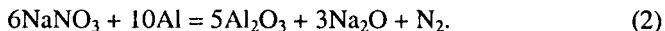
4) возможность моделирования промышленной технологии путем проведения лабораторных плавов;

5) отсутствие потерь восстановителя на испарение в связи с высокой температурой кипения алюминия (2773 К) [8].

Для получения феррохрома алюминотермическим способом в состав шихты вводят предварительно подготовленный кек, оксид железа (III) и алюминиевый порошок. Оксиды железа восстанавливаются значительно легче, чем  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , вследствие чего создаются более благоприятные энергетические условия, так как уменьшается изобарно-изотермический потенциал:



Растворяя восстановленный хром, железо понижает его активность, что в соответствии с константой равновесия реакции приводит к смещению равновесия в сторону восстановления. Железо понижает температуру плавления образующегося сплава и позволяет вести плавку при более низкой температуре. В соответствии с реакцией (1) при восстановлении 1 кг  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  выделяется 3584 кДж теплоты. Такого количества теплоты недостаточно для обеспечения непрерывности процесса, поэтому применяют термитные добавки, при взаимодействии которых с алюминием выделяется значительно большее количество удельной теплоты. В качестве такой термитной добавки использовалась натриевая селитра:



В результате реакции (2) выделяется количество удельной теплоты, равное 13380 кДж/кг [9].

Выход металла при выплавке феррохрома существенно зависит от содержания алюминия в шихте. По мере увеличения содержания алюминия рост извлечения хрома из оксида хрома (III) уменьшается и резко возрастает содержание алюминия в металле. Поэтому обычно в шихту задают алюминия 96% от теоретически необходимого [8]. Кроме того, в шихту добавляют негашеную известь и плавиковый шпат с целью образования шлака и связывания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Наилучшие технико-экономические показатели получены в случае добавления в шихту до 10% негашеной извести (от массы оксида хрома), идущей на плавку. Дальнейшее повышение содержания оксида кальция в шлаке снижает как количество извлекаемого ведущего эле-

мента, так и содержание хрома в сплаве, что при неизменных тепловых условиях плавки можно объяснить образованием хроматов кальция и понижением активности  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [8]. Кроме того, установлено, что добавки плавикового шпата существенно снижают количество соединений шестивалентного хрома в отходящих газах в процессе восстановления хрома [9].

По результатам проведенной серии экспериментов и химического анализа слитков установлено, что оптимальное соотношение компонентов и температуры предварительного подогрева шихты ( $\text{Al} - 22,6\%$ ,  $\text{NaNO}_3 - 4,0$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 21,6$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 47,5$ ,  $\text{CaF}_2 - 1,65$ ,  $\text{CaO} - 5,5\%$ ;  $T - 350^\circ\text{C}$ ) позволяют получить слиток со следующим содержанием основных элементов:  $\text{Cr} - 34,2\%$ ,  $\text{Al} - 2,3$ ;  $\text{C} - 0,6\%$ .

Лабораторные исследования позволили определить технологические параметры получения феррохрома из отходов кожевенного производства.

Таким образом, одновременно решается проблема утилизации экологически опасных отходов кожевенного производства и получения импортозамещающего железохромистого сплава.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Монтел И. Твердые отходы. М.: Стройиздат, 1979. 264 с.
2. Токудзи М. Технология утилизации шламов, содержащих металлы, и перспективные задачи // Когай по тайсаку. 1977. Т. 13. № 8. 136 с.
3. Алехин Ю.А., Люсов А.Н. Экономическая эффективность использования вторичных ресурсов в производстве строительных материалов. М.: Стройиздат, 1988. 194 с.
4. Дубиновский М.З., Чистякова Н.В. Технология кож. М.: Легпромбытиздат, 1991. 86 с.
5. Пат. 5322547 США, МКИ F 23 G 5/00. Method for indirect chemical reduction of metals in waste / Christopher J. Nagel (США), Wayland, Mass., and Robert D. Bach (США), Gross Pointe, Mich., assignors to Molten Metal Technology, Inc., Waltham, Mass. № 879978. Заявл. 05.05.1992. Оpubл. 19.03.1993. НКИ 75/414. 11 р.
6. Пат. 5301620 США, МКИ F 23 G 5/00. Reactor and method for disassociating waste / Christopher J. Nagel (США), Wayland, Mark A. Wilkinson, Lexington, and James E. Johnston (США), Waltham, all of Mass., assignors to Molten Metal Technology, Inc., Waltham, Mass. № 41490. Заявл. 01.04.1993. НКИ 110/346. 7 р.
7. Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. М.: Химия, 1990. 304 с.
8. Плинер Ю.Л., Сучильников С.И., Рубинштейн Е.А. Алюминотермическое производство ферросплавов и лигатур. М.: Metallurgizdat, 1963. 174 с.
9. Алюминотермия / Н.П. Лякишев, Ю.Л. Плинер, Г.Ф. Игнатенко, С.И. Лаппо. М.: Metallurgiya, 1978. 424 с.