

СИНТЕЗ ФОСФАТНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ИЗ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

М.И. Кузьменков, И.В. Бычек

Белорусский государственный технологический университет

В настоящее время в различных областях техники широкое использование получили фосфатные связующие. Их применяют в качестве вяжущего компонента при производстве огнеупорных изделий, высокотемпературных клеев для склеивания различных материалов, для получения кислотоупорных и защитных покрытий, антипригарных красок в литейном производстве, используют в технологии цветного рубероида и т.д.

Из большого многообразия фосфатных связующих наибольшее распространение получило алюмохромфосфатное. Хромсодержащие связки отличаются большой стабильностью при хранении, повышенной адгезией, придают композиционным материалам более высокую термостойкость [1]. Эти связки, используемые для изготовления огнеупорных материалов, обеспечивают существование цементирующей фазы между зернами наполнителя в более широком температурном интервале, что является очень важным для ряда эксплуатационных свойств огнеупоров.

При получении алюмохромфосфатного связующего в качестве нейтрализующего хромсодержащего компонента используют дорогостоящий технический оксид шестивалентного хрома. В Республике Беларусь фосфатные связки не выпускаются, хотя многие предприятия потребляют либо сами связки, либо изделия на их основе. Поэтому получение отечественных новых связок со свойствами, не уступающими свойствам традиционных связующих, является весьма актуальным.

Перспективными в этом отношении являются многотоннажные хромсодержащие отходы кожевенного производства. Основанием для этого является тот факт, что в состав этого отхода входят оксиды кальция, магния, алюминия, хрома, которые при взаимодействии с фосфорной кислотой дают продукты, обладающие вяжущими свойствами [2]. Кроме того, получение фосфатной связки из обожженного технологического ила целесообразно не только с экономической точки зрения, но и с экологической, позволив тем самым решить многолетнюю проблему утилизации токсичных хромсодержащих кожевенных отходов.

До настоящего времени рационального способа утилизации хромсодержащего отхода, образующегося на кожевенных предприятиях, не

найден. Отход представляет собой отфильтрованный на фильтр-прессе до влажности 25-30% осадок сточных вод, состоящий из отработанных растворов химических реагентов со всех стадий кожевенного производства. Он включает карбонаты, сульфаты, хлориды, гидроксиды кальция, магния, алюминия, натрия, аммония, цинка, железа, марганца, соединения трехвалентного хрома.

На крупнейшем в Европе Минском производственном кожевенном объединении, построенном в 1986 году итальянской фирмой "Кончерие Коголо", для резкого сокращения отходов было предусмотрено сжигание ила во вращающихся печах с образованием 10-11 тонн в сутки хромосодержащей золы. Зола представляет собой мелкодисперсный порошок черного цвета, плохо смачивающийся водой. Она имеет следующий состав (мас.%): Cr - 10,730; Mg - 0,102; Al - 1,930; Fe - 1,492; Ca - 37,820; Na - 0,891; Si - 1,334; S - 2,855; Cl - 0,940; C - 9,0; легкие элементы - 32,906. Хром в золе содержится как в трех-, так и в шестивалентном состоянии в соотношении приблизительно 1:3. Однако в связи с отсутствием потребителей золы и тем, что при обжиге ила содержащиеся в золе соединения хрома, в том числе и токсичного шестивалентного, частично выносятся из печи с отработанными дымовыми газами, установки сжигания ила до сих пор не функционируют и его складывают в шламонакопители, нанося тем самым вред окружающей среде.

Поэтому с целью решения данной технической и экологической проблемы нами предложено вводить в ил перед обжигом глину. Добавление глины оптимизирует процесс термообработки и уменьшает пылеунос золы. Кроме того, по данным микрорентгеноспектрального анализа и ДТА, при обжиге отхода с глиной в золе образуется меньше токсичного шестивалентного хрома. Полученную таким образом золу мы предлагаем перерабатывать на фосфатное связующее.

Для выбора температурного режима сжигания отхода и получения золы, обеспечивающей высокие показатели вяжущих свойств фосфатной связки, был проведен синтез ее из образцов золы после сжигания при 500, 600, 700, 800, 900°C. В каждом случае глину вводили в количестве 5, 10, 15 мас.%. При исследованиях использовали глины различных месторождений Республики Беларусь. Термообработку образцов вели до их постоянной массы. Из обожженных образцов были синтезированы фосфатные связки. Синтез проводили при разных технологических режимах. Варьировали концентрацией фосфорной кислоты, отношением зола: кислота, длительностью и температурой растворения. В качестве оптимального режима выбран следующий: 90-95 мас.% фосфорной кислоты плотностью 1335 кг/м³ и 5-10 мас.% золы. Для восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного вводили расчетное количество формалина.

Готовая фосфатная связка представляет собой тонкодисперсную суспензию зеленого цвета плотностью 1370-1400 кг/м³ с содержанием твердой фазы 8-12%. Твердая фаза представляет собой в основном аморфный однозамещенный фосфат кальция с примесью сульфата кальция.

Синтезированная связка была опробована в композитах на основе корунда и шамота. Лучшими вяжущими свойствами, а следовательно и более высокими прочностными показателями обладали образцы со связкой, синтезированной из золы после сжигания хромсодержащего ила при 700-800^oC.

Количество вводимой глины также влияет на свойство огнеупоров. Наибольшие прочностные показатели достигаются при введении 5% глины при температуре обжига отхода 800^oC. Прочность при сжатии образцов на основе корунда достигает 100 МПа.

Полученное фосфатное связующее оптимального состава сравнивали с контрольными: алюмохромфосфатным связующим на основе технических соединений, связующим, содержащим в своем составе золу без глины, и глинофосфатным связующим, не содержащим золы. Было установлено, что добавка глины значительно увеличивает прочностные показатели огнеупорных материалов на полученном связующем по сравнению с контрольными.

С целью уточнения влияния состава глины и ее концентрации на вяжущие способности связок на основе золы с глиной была проведена оптимизация технологических режимов по плану полного факторного эксперимента [3]. Проведенный регрессионный анализ показал, что наибольшее влияние на прочность огнеупоров на фосфатном связующем оказывает температура обжига ила, второстепенное - концентрация глины. Состав глины существенного влияния на прочность огнеупоров не оказывает, позволяя тем самым использовать в данной технологии доступные легкоплавкие глины.

На основе полученного фосфатного связующего могут быть разработаны огнеупорные бетоны, штучные огнеупорные изделия, которые по свойствам не уступают ныне импортируемым дорогостоящим огнеупорным материалам. Стоимость огнеупорных материалов на указанной связке будет на 50% ниже импортных шамотных изделий.

Литература

1. Голынкин-Вольфсон С.Л. и др. Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий. - Л.: Химия, 1968.
2. Пажугульский С., Сунера А. Возможности утилизации отходов кож хромового дубления // Кож. - обув. промышленность. - 1984. - № 10. - С. 10-13.
3. Ахназаров С.А., Кафаров В.В. Методы оптимизации в химической технологии. - М.: Высшая школа, 1985. - 318 с.

PHOSPHATE BINDER SYNTHESIS FROM CHROMIUM - CONTAINING WASTES OF LEATHER - PROCESSING PRODUCTION

M.I. Kuzmenkov, I.V. Bychek

Summary

Phosphate binder, which has been worked out, is based on ashes obtained by burning chromium - containing wastes of leather - processing production. It is used as a binder component when thermostabl and highly strengthened fireproof products are produced.

The exploiting properties of this binder can compete with those of a well-known aluminium chromium phosphate binder produced from technical raw material, the binding properties of the former even excel the latter.

Key words: chromium - containing wastes, synthesis, phosphate binder.