

ПЕРЕРАБОТКА ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ФОСФАТНУЮ СВЯЗКУ

Кузьменков М.И., Бычек И.В.

Ассоциация "Совместные проекты", 220600, Минск, ул. Платонова, 41

В настоящее время в мире вырабатывается более 50 млн. тонн в год различных видов кожи, в процессе производства которой получается около 400 млн. кубических метров высокотоксичных хромсодержащих отходов. На Минском производственном кожевенном объединении (п.Гатово) ежедневно образуется около 100 тонн хромсодержащего шлама. Сжигание шлама во вращающихся печах ведет к образованию 10 т в сутки золы, включающей и соединения токсичного шестивалентного хрома. Однако в связи с отсутствием потребления золы установки сжигания шлама в настоящее время не функционирует и его вывозят в отвал, создавая напряженную экологическую обстановку вблизи города Минска.

Наиболее рациональным способом утилизации токсичной золы является переработка ее на хромсодержащую фосфатную связку. Фосфатные связки, содержащие хром, применяются при получении композиционных материалов технического и строительного назначения. Хромсодержащая связка отличается большей стабильностью при хранении и повышенной адгезией, придает композиционным материалам более высокую термостойкость и обеспечивает более низкую температуру отверждения до достижения водостойкости. Но расширение объемов их производства в значительной степени сдерживается высокой стоимостью хромсодержащих компонентов.

Для расширения сырьевой базы получения хромсодержащих связок использовали также различные промышленные хромсодержащие отходы (гальванические шламы, отработанные катализаторы). Однако исследования по синтезу связок на основе указанных отходов не получили промышленной реализации в связи с малотоннажностью названных отходов. Перспективными в этом отношении являются многотоннажные хромсодержащие отходы кожевенного производства. Связка, полученная нами из хромсодержащей золы, образующейся при сжигании шлама, по своим эксплуатационным свойствам не уступает известной алюмохромфосфатной связке, а по вязущим свойствам даже превосходит ее.

По данным БелНИГРИ, химический состав золы, полученной обжигом шлама при 400°C, находится в пределах (масс.%): Cr общ. 5,33-7,14; CaO 33,88-38,03; MgO 1,53-1,74; Fe₂O₃ 1,39-1,82; SiO₂ 4,55-5,25; CO₂ 24,16-29,43; SO₃ 2,95-4,00. Кроме указанных основных элементов в золе, по данным УНИХИМа, полученным спектральным анализом, присутствуют ионы Al, Na, Cl, Ba, Mn, Pb, Ti. Хром в золе содержится как в трех-, так и шестивалентном состоянии в соотношении примерно 4:1.

Для выбора температурного режима сгорания шлама и получения золы, обеспечивающей высокие показатели вязущих свойств фосфатной связки, был проведен синтез ее из образцов золы после сжигания при 400, 500, 600, 700, 800, 900°C. Синтезированная кальцийхромфосфатная связка (КХФС) была опробована в композициях на основе корунда. Более высокими прочностными показателями обладали образцы с КХФС, синтезированной из золы после сжигания хромсодержащего шлама при 700-800°C. Синтез КХФС проводили при разных технологических режимах. Варьировали концентрацией H₃PO₄, количеством золы, длительностью и температурой растворения. В качестве оптимального для синтеза связки был выбран технологический режим: плотность H₃PO₄ - 1420 кг/м³, количество золы для нейтрализации кислоты - 5%, температура растворения - 90-95°C, длительность - 60 минут. Для перевода токсичного Cr(VI) в Cr(III) в процессе синтеза вводили формалин в количестве, необходимом для осуществления реакции восстановления.

Связка КХФС является новой разновидностью фосфатных связок. Она представляет собой легко взбалтывающуюся суспензию зеленого цвета. Сравнение эксплуатационных свойств полученной связки и алюмохромфосфатной связки показало, что она обладает более высокими показателями прочности, адгезии, термостойкости. Это обусловлено как сложным составом образующихся растворов фосфатных соединений, так и наличием в связке дисперсной фазы в количестве 5-10% масс.

Таким образом, проведенные научные исследования показали, что хромсодержащий шлам кожевенного производства может быть утилизирован путем сжигания его при температуре 700-800°C в окислительной атмосфере, а одним из рациональных способов переработки образующейся токсичной золы является получение на ее основе кальцийхромфосфатной связки. Она может быть использована взамен алюмохромфосфатной связки, в частности на литейных предприятиях (при изготовлении антипригарных красок), которые из-за отсутствия поставок АХФС испытывают большие затруднения.

Кроме того, наличие в составе золы тугоплавких соединений дает возможность (на основе золы и полученной связки) производить огнеупорные изделия, которые по свойствам не уступают ныне импортируемым дорогостоящим огнеупорным материалам. Их стоимость на указанной фосфатной связке будет на 50% ниже импортных шамотных изделий. Все это создает предпосылки для комплексной переработки обременительных хромсодержащих отходов.