



The article touches upon the solving of the actual problem – production in conditions of Belarus of ferrochrome of the leather production wastes, that allows to solve several technological problems and to reduce import of expensive ferroalloys.

О. С. КОМАРОВ, И. Б. ПРОВОРОВА, В. И. ВОЛОСАТИКОВ, Д. О. КОМАРОВ,
В. В. МЕЛЬНИЧЕНКО, БИТУ

УДК 669.054

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРОХРОМА ИЗ ОТХОДОВ КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Экологически вредные отходы кожевенного производства комплексно не перерабатываются, а захораниваются на полигонах, нанося ущерб окружающей среде. Сконцентрированные в отвалах, шламохранилищах и на свалках отходы являются источником загрязнения атмосферного воздуха, а также поверхностных и грунтовых вод.

Цель исследований – разработка способа утилизации хромосодержащих отходов кожевенного производства, образующихся на основе осадков сточных вод (кек хромовый), методом алюминотермии, а также выбор и оптимизация состава шихты и температурного режима плавки. Одновременно решаются две проблемы: извлечение хрома с получением импортозамещающего железо-хромистого сплава и сокращение накопления в отвалах токсичных отходов.

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

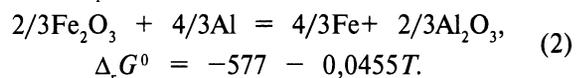
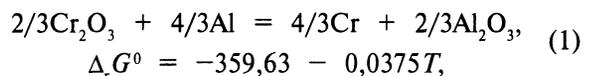
К числу основных преимуществ внепечной алюминотермии, как одной из разновидностей металлургического процесса, можно отнести:

- возможность получения высоких температур в зоне восстановления (до 2300–2800 К без подвода тепла извне);
- возможность получения более низкого содержания углерода в ферросплавах по сравнению с углетермией в электродуговых печах;
- относительно невысокие затраты, необходимые для аппаратного оформления промышленного производства;
- возможность моделирования промышленной технологии путем проведения лабораторных плавов;
- отсутствие потерь восстановителя на испарение [1] в связи с высокой температурой кипения алюминия (2773 К).

К настоящему времени разработана и смонтирована на Бобруйском кожевенном комбинате установка сушки и пиролиза дисперсных метал-

лосодержащих отходов кожевенного производства, вырабатывающая полупродукт «кек», содержащий свыше 80% Cr_2O_3 [2].

В состав шихты для получения феррохрома алюминотермическим способом входят предварительно подготовленный «кек», оксид железа (III), а также алюминиевый порошок. Оксиды железа восстанавливаются значительно легче, чем Cr_2O_3 , вследствие чего в системе создаются более благоприятные энергетические условия, так как уменьшается значение изобарно-изотермического потенциала:



Растворяя восстановленный хром, железо понижает его активность, что в соответствии с константой равновесия реакции приводит к смещению равновесия в сторону процесса восстановления. Железо понижает температуру плавления образующегося сплава и позволяет вести плавку при более низкой температуре. В соответствии с реакцией (1) при восстановлении 1 кг Cr_2O_3 выделяется 3584 кДж тепла. Этого количества тепла недостаточно для обеспечения непрерывности процесса, поэтому применяют термитные добавки, при взаимодействии которых с алюминием выделяется значительно большая удельная теплота. В качестве такой термитной добавки использовали натриевую селитру:



В результате реакции (3) выделяется удельная теплота, равная 13 380 кДж/кг [3].

Выход металла при выплавке феррохрома зависит от количества алюминия в шихте. По мере его увеличения рост извлечения хрома из оксида хрома (III) уменьшается и резко возрастает содержание алюминия в металле. Поэтому обычно в шихту задают 96% Al от теоретически необходи-

мого [1]. Кроме того, в шихту добавляют негашеную известь и плавиковый шпат с целью образования шлака и связывания Al_2O_3 .

Наилучшие технико-экономические показатели получены в случае добавления в шихту до 10% негашеной извести от массы оксида хрома, которая идет на плавку. Дальнейшее повышение оксида кальция в шлаке снижает как извлечение ведущего элемента, так и содержание хрома в сплаве, что при неизменных тепловых условиях плавки можно объяснить образованием хроматов кальция и понижением активности Cr_2O_3 [1]. Кроме того, установлено, что добавки плавикового шпата существенно снижают количество соединений шестивалентного хрома в отходящих газах в процессе восстановления хрома [3].

В связи с тем что состав «кека» существенно отличается от состава хромового концентрата, необходимо было провести эксперименты по оптимизации состава шихты. С этой целью использовали матрицу планирования, состоящую из 16 опытов. В качестве управляемых факторов использовали процентное содержание алюминия, нитрата натрия, оксида железа (III), оксида хрома (III), фторида кальция, оксида кальция, а также температуру подогрева шихты. Диапазоны варьирования управляемых факторов приведены в табл. 1.

Отходы кожевенного производства («кек») подвергали предварительной подготовке, заключающейся в сушке и пиролизе, остальные составляющие шихты просушивали. Температура сушки компонентов приведена в табл. 2.

Таблица 1. Диапазоны варьирования управляемых факторов

Название фактора	Al, %	$NaNO_3$, %	Fe_2O_3 , %	Cr_2O_3 , %	CaF_2 , %	CaO, %	T, °C
Верхний уровень (+1)	30,6	8,0	21,6	47,5	1,85	5,5	350,0
Нижний уровень (-1)	22,6	4,0	18,0	37,5	0,85	2,5	20,0
Нулевой уровень (0)	26,6	5,7	19,8	42,5	1,35	4,05	250,0

Таблица 2. Температура сушки компонентов шихты

Составляющие шихты	Температура предварительной сушки, °C
$NaNO_3$	80
Al	200
Fe_2O_3	500 (окисление до Fe_2O_3)
CaF_2	200
CaO	200

Подготовленные шихтовые материалы смешивали вручную до однородной консистенции и засыпали в футерованные стальные тигли. В качестве футеровки использовали кварцевый песок с жидким стеклом. Для иницирования процесса применяли запальную смесь, состоящую из $NaNO_3$, Fe_2O_3 , $KMnO_4$ и порошкообразного алюминия.

После проведения эксперимента полученные слитки феррохрома и шлак взвешивали с целью определения металлургического выхода. Для опре-

деления процентного содержания основных элементов в слитке и шлаке производили химический анализ.

После проведения математической обработки матрицы планирования получили коэффициенты регрессии влияния семи управляемых факторов, характеризующих влияние процентного состава шихты (Al, $NaNO_3$, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CaF_2 , CaO) и температуры на массу слитка, содержание алюминия в феррохроме и содержание хрома в слитке (рис. 1–5).

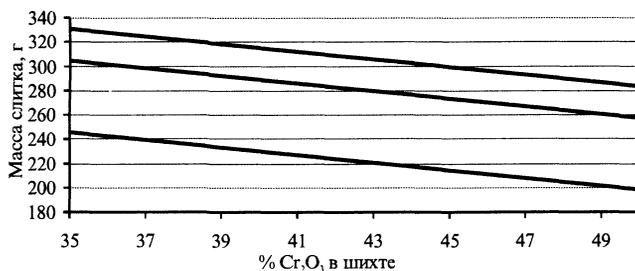


Рис. 1. Влияние содержания Cr_2O_3 на массу слитка при различных температурах прогрева шихты

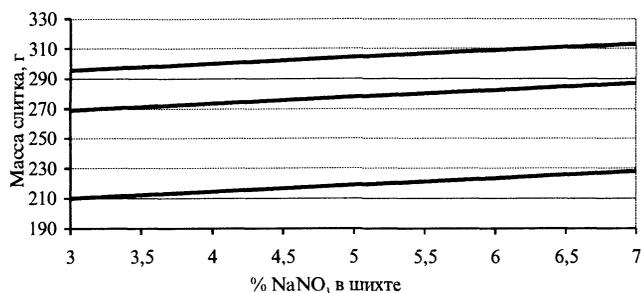


Рис. 2. Влияние содержания $NaNO_3$ на массу слитка при различных температурах прогрева шихты

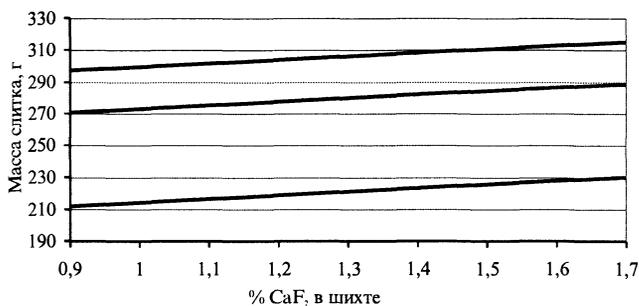


Рис. 3. Влияние содержания CaF₂ на массу слитка при различных температурах прогрева шихты

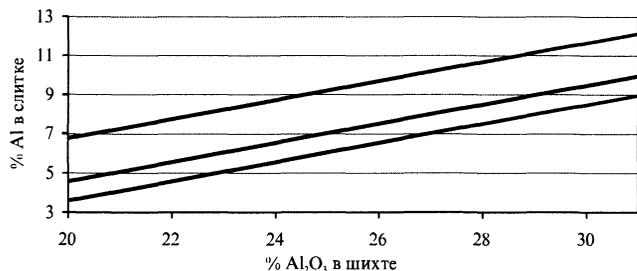


Рис. 4. Влияние содержания Al₂O₃ на количество Al в слитке при различных температурах прогрева шихты

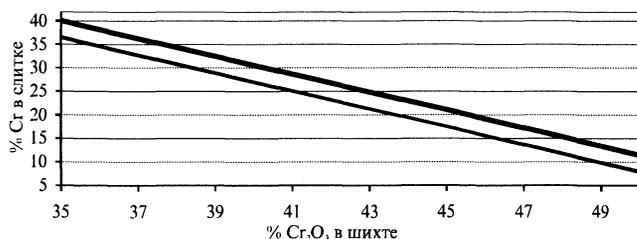


Рис. 5. Влияние содержания Cr₂O₃ на количество Cr в слитке при различных температурах прогрева шихты

Наиболее отрицательное влияние на массу слитка оказывает увеличение Cr₂O₃ в шихте, а наиболее положительное – предварительный прогрев шихты, увеличение содержания NaNO₃ и CaF₂ (см. рис. 1–3). Остальные факторы влияют в меньшей степени.

Содержание алюминия в слитке (см. рис. 4) снижается по мере повышения температуры и резко увеличивается по мере его роста в шихте. Влияние остальных факторов незначительно.

Повышенное содержание Cr₂O₃ отрицательно влияет на содержание хрома в слитке, а температура – положительно (рис. 5).

По результатам проведенной серии экспериментов и химического анализа слитков установлено, что оптимальное соотношение компонентов и температуры предварительного подогрева шихты (Al – 22,6%; NaNO₃ – 4,0; Fe₂O₃ – 21,6; Cr₂O₃ – 47,5; CaF₂ – 1,65; CaO – 5,5; T – 350 °C) позволяет получить слиток с содержанием основных элементов: Cr – 34,2%; Al – 2,3; C – 0,6%.

Проведенные лабораторные исследования позволили определить технологические параметры получения феррохрома из отходов кожевального производства.

Разработана технология алюминотермического метода переработки отходов, позволяющая 80% хрома, содержащегося в отходах, перевести в металл, а оставшиеся 20% – в безвредный стекловидный шлак, который после переработки в гранулы или шлаковату может быть использован как строительный материал или для отсыпки полотен дорог.

Таким образом, одновременно решается проблема утилизации экологоопасных отходов кожевального производства и получение импортозамещающего железохромистого сплава.

Литература

1. Плинер Ю.Л., Сучильников С.И., Рубинштейн Е.А. Алюминотермическое производство ферросплавов и лигатур. М.: Metallurgizdat, 1963.
2. Подготовка хромсодержащих отходов кожевального и машиностроительного производства для получения литейной лигатуры / Н.А. Свидунович, А.Ф. Дулевич, В.И. Волосатиков // Metallurgiya. 2001. Вып. 25. С. 75–78.
3. Алюминотермия / Н.П. Лякишев, Ю.Л. Плинер, Г.Ф. Игнатенко, С.И. Лаппо. М.: Metallurgiya, 1978.