

УДК 675.08

УТИЛИЗАЦИЯ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

А.В. Бусел, Н.П. Матвейко, Т.А. Чистова

Белорусский государственный экономический университет,

Белорусский национальный технический университет,

г. Минск, Республика Беларусь

Ил очистных сооружений кожевенных заводов представляет реальную экологическую опасность.

По данным отдела автоматизированных спектроскопических измерений Института физики НАНБ в состав ила входит ряд соединений, содержащих ионы тяжелых металлов, главным образом хрома (таблица 1).

Таблица 1 – Содержание металлов в иле очистных сооружений, мг/л

Металл	Номер пробы		
	1	2	3
кальций	102,75	142,88	135,4
магний	26,04	34,92	35,12
стронций	0,34	0,24	0,32
хром	16,76	10,92	14,28
железо	1,2	0,96	0,64

Перспективным способом блокирования тяжелых металлов является присоединение их к свежесформованной минеральной поверхности [1], в частности к поверхности кварца. Это может быть достигнуто путем совместного измельчения кварцевого материала и отхода, содержащего ионы тяжелых металлов, в частности ила очистных сооружений.

Предполагается, что в свежесколотом кварце образуются два вида поверхности: одна – оканчивающаяся атомом кислорода с избытком электронов и отрицательным зарядом, а другая – оканчивающаяся атомами кремния с недостатком электронов и общим положительным зарядом [2]. Такая поверхность является высокорреакционной, что связано с ее донорно-акцепторными свойствами. Образуются центры льюисовского и бренстедовского типов [3], которые обеспечивают прочное взаимодействие такой поверхности с органическими соединениями, входящими в состав кожевенных отходов и битумами, используемыми в составе асфальтобетона [4]. Таким образом, возникает возможность блокирования загрязнителей в структуре асфальтобетона, применяемого в дорожном строительстве.

Данное предположение было проверено на практике. В качестве кварцевого материала использовались отработанные формовочные смеси (ОФС) литейного производства, ежегодный выход которых на предприятиях республики превышает 150 тыс. т в год. ОФС перемешивали с илом (10-15% от массы смеси), нагревали в сушильном барабане с открытым пламенем и измельчали в шаровой мельнице до тонкости помола минерального порошка для асфальтобетонных и органоминеральных смесей, соответствующей ГОСТ 16557. В результате получали активированный минеральный порошок, поверхность которого модифицирована слоем тяжелых металлов и органических соединений.

При использовании в асфальтобетоне чистого кварцевого порошка (без добавления ила) коэффициент водостойкости (K_{28}) после выдерживания образцов асфальтобетона в 5%-ном растворе NaCl в течение 28 суток ниже 0,77 (рис.1), т.е. теряется более 23% его прочности. Это свидетельствует о разрушении структуры асфальтобетона за счет снижения адгезии пленок битума к кварцевой поверхности. Введение на поверхность кварца активатора в виде

ионов металлов и органических остатков, содержащих в иле, приводит к увеличению коэффициента водостойкости до 0,84-0,87. Падение прочности замедляется в 2 раза, что указывает на эффективность данного способа активации минерального порошка.

Степень блокирования тяжелых металлов в структуре асфальтобетона оценивали следующим образом. Стандартные образцы асфальтобетона помещали в модельные растворы: речной, дистиллированной и подкисленной воды (pH=4,5-5,0), эмитирующей кислотные дожди. Продолжительности экспозиции составляла 24, 72 и 240 часов. Объем воды был равен объему образца. В полученных водных вытяжках проводили определение содержания ионов металлов методом атомной адсорбции и эмиссионного спектрального анализа.

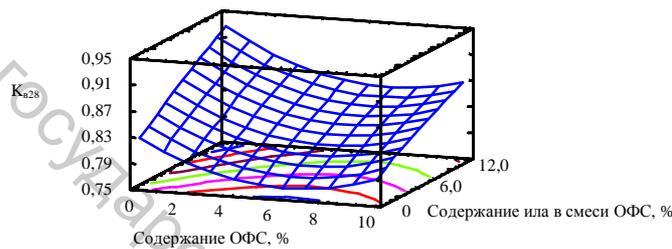


Рисунок 1 – Зависимость K_{28} асфальтобетона при 20°C от количества ОФС и содержания ила в сырьевой смеси

Пределы обнаружения элементов составляли (атомноадсорбционный метод): железо – 0,03, медь – 0,015, цинк – 0,015, кадмий – 0,01 мг/л; (метод спектрального анализа): кадмий – 0,001, олово – 0,001, бериллий – 0,02, свинец – 0,001, хром – 0,003, мышьяк – 0,1 мг/л. Уровни выделения тяжелых металлов в водные вытяжки приведены в таблицах 2 – 4.

Учитывая, что предельно допустимые концентрации солей тяжелых металлов в воде водоемов хозяйственно-бытового назначения составляют: Cd – 0,001, Pb – 0,03, Cu – 1,0, Fe – 0,3, Zn – 1,0, Cr (VI) – 0,1, Cr (III) – 0,5, Sb – 0,05, Be – 0,0002, As – 0,05 мг/л, можно сделать вывод, что уровни эмиссий указанных элементов в различной степени агрессивности водных растворах значительно ниже уровня допустимых санитарных нормативов [5].

Для практической реализации предлагаемого способа утилизации хромсодержащих отходов кожевенного производства была разработана технологическая схема, включающая помольные агрегаты, производимые НПО «Центр» НАНБ.

Предлагаемая технология защищена патентами и имеет приоритет в инновационной сфере переработки отходов.

Таблица 2 - Содержание тяжелых металлов в вытяжках речной воды

Определяемые элементы	Содержание элементов, мг/л, при времени экспозиции		
	24 ч	72 ч	240 ч
кадмий	н.о.	н.о.	н.о.
свинец	н.о.	н.о.	н.о.
медь	н.о.	0,02	0,02
железо	н.о.	следы	0,03
цинк	н.о.	0,02	0,02
хром	0,024	0,048	0,060
олово	н.о.	н.о.	н.о.
сурьма	н.о.	н.о.	н.о.
бериллий	н.о.	н.о.	н.о.
мышьяк	н.о.	н.о.	н.о.

Примечание: В таблице приведены средние значения содержания элементов в трех параллельных пробах; н. о. – элемент в пробах не обнаружен.

Таблица 3 - Содержание тяжелых металлов в вытяжках дистиллированной воды

Определяемые элементы	Содержание элементов, мг/л, при времени экспозиции		
	24 ч	72 ч	240 ч
кадмий	н.о.	н.о.	н.о.
свинец	н.о.	н.о.	н.о.
медь	следы	следы	0,01
железо	следы	н.о.	н.о.
цинк	н.о.	н.о.	0,01
хром	0.028	0.14	0,08
олово	н.о.	н.о.	н.о.
сурьма	н.о.	н.о.	н.о.
бериллий	н.о.	н.о.	н.о.
мышьяк	н.о.	н.о.	н.о.

Таблица 4 - Содержание тяжелых металлов в вытяжках подкисленной воды

Определяемые элементы	Содержание элементов, мг/л, при времени экспозиции		
	24 ч	72 ч	240 ч
кадмий	н.о.	н.о.	н.о.
свинец	н.о.	н.о.	н.о.
медь	0,02	0,02	н.о.
железо	0,02	0,02	0,03
цинк	0,04	0,04	0,10
хром	0.028	0.14	0,08
олово	н.о.	н.о.	н.о.
сурьма	н.о.	н.о.	н.о.
бериллий	н.о.	н.о.	н.о.
мышьяк	н.о.	н.о.	н.о.

Список использованных источников

1. Бусел А.В. Инженерная экология дорожно-строительных материалов – Мн.: Университетское, 1997 – 190 с.
2. Ковалев, Я.Н. Активационные технологии дорожных композиционных материалов / Ковалев Я.Н. – Минск.: БелЭн, 2002. – 336 с.
3. Bysel, A., Starostina, O., Chistova, T. Chemical Activation of Granite Mineral Materials // Trwale I Bezpieczne nawierzchnie drogowe: IX Miedzynarodowa Konferencja, Kielce, 6-7 may 2003. – Warszawa, 2003. – P. 43–49.
4. Чистова Т.А. Получение химически активированных каменных материалов из кислых горных пород и их применение в дорожном асфальтобетоне: автореф. дис... канд. техн. наук: 05.23.05 / Т.А. Чистова.– Минск, 2007. – 25 с.
5. Бесламятов Г.П., Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде / Г.П. Бесламятов, Ю.А. Кротов: - Л.: Химия, 1985 – 528 с.