

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ХРОМОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ

Янтилина Д.Р.

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Изучено восстановление Cr(VI) различными реагентами (активированный уголь, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, гидразин и др.) в тигле, горизонтально расположенном мини-реакторе (объем реактора 0.16 л) и пилотном реакторе (объем реактора 2 л) в интервале температур 60÷700°C.

Переработанный по данной технологии Cr(VI)-содержащий катализатор с содержанием соединений шестивалентного хрома до 0.13 г/кг (более чем 99%-ная конверсия), находит применение как минеральная добавка к шлаковым цементам, силикатным кирпичам и др.

Введение

Ряд гетерогенных катализаторов, успешно используемых в химии и технологии углеводородов (окисление, полимеризация и др.), в широких пределах (1÷4%) содержат соединения шестивалентного хрома. В частности, общемировое производство полиэтилена на окиснохромовых катализаторах превышает 100 млн.т/г и для этого требуется более 60 тыс.т окиснохромовых катализаторов [1].

В технологическом процессе образуется до 10 т некондиционного хромосодержащего катализатора на 100 тыс.т произведенного полиэтилена. Например, на ООО «Ставролен» (г. Буденновск) твердые Cr(VI)-содержащие отходы помещают в специальные железобетонные бункеры на полигоне захоронения не утилизируемых промышленных отходов [2]. В этой связи, утилизация таких Cr(VI)-содержащих отходов является важной и актуальной задачей нефтехимии [3].

Использование некондиционных хромосодержащих катализаторов в строительном производстве возможно при снижении содержания Cr(VI) до 0.01%, т.е. в 100÷150 раз.

Методы утилизации некондиционных хромосодержащих катализаторов

Основной метод утилизации, используемый в странах ЕС, заключается в добавлении к некондиционному хромосодержащему катализатору воды и реагентов-восстановителей ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $NaHSO_3$, Na_2SO_3 и др.) [4]. Главным

недостатком метода является образование большого количества побочных продуктов, что требует новых мест их захоронения.

В настоящее время наиболее распространенный способ утилизации некондиционных хромосодержащих катализаторов в России состоит в их размещении на полигонах захоронения в специальных железобетонных бункерах. Однако, со временем, под действием атмосферных явлений железобетонные хранилища стареют и разрушаются, что создает угрозу загрязнения подземных вод и почвы токсичными хромосодержащими отходами.

С целью снижения загрязнения окружающей среды и уменьшения токсичных выбросов, нами разработаны новые, эффективные пути восстановления Cr(VI) в катализаторах, обеспечивающие возможность их последующего использования в качестве вторичного сырья в промышленности строительных материалов.

Изучено восстановление Cr(VI) различными реагентами (активированный уголь, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, гидразин и др.) в тигле, горизонтально расположенном мини-реакторе (объем реактора 0.16 л) и пилотном реакторе (объем реактора 2 л) в интервале температур $60 \div 700^\circ\text{C}$.

Установлено, что 85%-ная конверсия Cr(VI) достигается в интервале температур $600 \div 700^\circ\text{C}$ и продолжительности $1 \div 2$ ч. в мини-реакторе (таблица 1).

Таблица 1

Восстановление Cr(VI) при проведении обработки катализатора в мини-реакторе (начальное содержание Cr(VI) в необработанном катализаторе составляет $1 \div 2.5\%$ масс)

Условия обработки	Смесь 1 г катализатора и 0.8 г угля		Смесь 1 г катализатора, 0.8 г угля и 0.5 г гидразина	
	Cr(VI), г/кг	Конверсия, %	Cr(VI), г/кг	Конверсия, %
600°C 1 ч	3.4	83	3.3	83
600°C 2 ч	3.2	84	3.2	84
700°C 1 ч	3.3	84	3.1	85
700°C 1.5 ч	3.0	85	3.1	85

Отметим, что при одних и тех же условиях проведения реакции (температура, продолжительность и соотношение реагентов), конверсия Cr(VI) в тигле составила 17÷39%, а в горизонтально расположенном мини-реакторе – 61÷85% (таблица 2).

Таблица 2

Восстановление Cr(VI) при проведении обработки смеси 1 г катализатора и 0.8 г угля в тигле и мини-реакторе (начальное содержание Cr(VI) в необработанном катализаторе составляет 1÷2.5% масс)

Условия обработки	Тигель		Мини-реактор	
	Cr(VI), г/кг	Конверсия, %	Cr(VI), г/кг	Конверсия, %
400°C 1 ч	16.7	17	7.8	61
400°C 1.5 ч	16.4	18	7.7	62
400°C 2 ч	16.2	19	7.7	62
500°C 1 ч	15.0	25	5.5	73
500°C 1.5 ч	13.8	31	5.5	73
600°C 1 ч	12.8	36	3.4	83
600°C 1.5 ч	12.4	38	3.3	84
600°C 2 ч	12.3	39	3.2	84
700°C 1 ч	12.2	39	3.3	84
700°C 1.5 ч	12.2	39	3.0	85

Проведено восстановление Cr(VI) в пилотном реакторе, в условиях, наиболее приближенных к промышленным. Был спроектирован вертикально расположенный реактор цилиндрической формы. Перемешивание в реакторе производилось следующими видами мешалок: двухлопастной, четырехлопастной и четырехлопастной с углами наклона лопастей 10°. В таблице 3 отражены результаты, полученные при обработки смеси катализатор-восстановитель-H₂O в пилотном реакторе с различными видами перемешивающих устройств.

Таблица 3

Восстановление Cr(VI) в пилотном реакторе (начальное содержание Cr(VI) в необработанном катализаторе составляет 1÷2.5% масс)

Температура, °С	Продолжительность, ч	Мешалка	Cr(VI), г/кг	Конверсия, %
100	1	двухлопастная	4.24	79
100	2	двухлопастная	4.03	80
150	1	двухлопастная	3.80	81
150	2	двухлопастная	3.63	82
150	4	двухлопастная	3.51	83
100	1	четырёхлопастная	2.26	89
100	2	четырёхлопастная	2.08	90
150	1	четырёхлопастная	0.63	97
150	2	четырёхлопастная	0.52	97
150	4	четырёхлопастная	0.39	98
100	1	четырёхлопастная с углами наклона 10°	1.45	93
100	2	четырёхлопастная с углами наклона 10°	1.21	94
150	1	четырёхлопастная с углами наклона 10°	0.28	99
150	2	четырёхлопастная с углами наклона 10°	0.20	99
150	4	четырёхлопастная с углами наклона 10°	0.16	99

Установлено, что использование двухлопастной мешалки позволяет получить 79÷83%-ную конверсию Cr(VI), четырёхлопастной – 89÷98%, четырёхлопастной с углами наклона 10° – 93÷99%-ную конверсию Cr(VI).

Выполненные эксперименты в различных средах показали, что более чем 99%-ная конверсия шестивалентного хрома достигается в кислых средах при 60÷100°C, в щелочных средах при 160°C, а в нейтральных – при 140÷240°C (продолжительность обработки 2÷4 ч). В результате восстановления образуется материал (мелкодисперсная однородная система, диаметр частиц 1÷300*10⁻⁶м), устойчивый к внешним воздействиям.

Переработанный по данной технологии Cr(VI)-содержащий катализатор с содержанием соединений шестивалентного хрома до 0.13 г/кг, находит применение как минеральная добавка к шлаковым цементам, силикатным кирпичам и др. [5].

Таким образом, утилизация отработанных и некондиционных катализаторов полимеризации этилена за счет восстановления Cr(VI) позволяет заменить распространенный способ захоронения токсичных хромосодержащих отходов на их вторичное использование, уменьшить загрязнение окружающей среды и снизить экологическую нагрузку на объекты природопользования.

Литература

1. Charles A. Harper, Modern plastics handbook, McGraw Hill, 2000. – p. 389.
2. Зими́на Т.Ю. «Лукойл-нефтехим» - решение экологических проблем / Экология и промышленность России, 2004, №12, с. 23-25.
3. Дементьев С.Ю. Основные проблемы инженерно-геологического, гидрогеологического и экологического изучения размещения полигонов захоронения ТБО и пути их решения / Ресурсосберегающие технологии, 2002, №13, с. 20-29.
4. Патент WO2005/105306 Int / Янтилина Д.Р. и др. № B01J37/00.
5. Добавки в бетон: справочное пособие / под ред. В.С. Рамандчадрана. – М: Стройиздат, 1988. – 571 с.