

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

(наименование кафедры)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Экобиотехнология

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему **Разработка оптимального способа утилизации токсичного хромсодержащего отхода на примере предприятия ООО «Сибур Тольятти»**

Студент

А.Н. Белоглазов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

М.В. Кравцова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

руководитель

Руководитель программы

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« ____ » _____ 2019г.

Допустить к защите

Заведующий кафедрой

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« ____ » _____ 2019г.

Тольятти 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1 Теоретический анализ накопления и утилизации хромсодержащих отходов	7
1.1 Обзор общих подходов к проблеме образования и утилизации хромсодержащих отходов	7
1.2 Последствия влияния токсичных хромсодержащих отходов - алюмохромовых катализаторов	12
1.3 Характеристика состава катализатора ИМ-2201	19
1.4 Токсикологическое влияние шестивалентного хрома на человека и окружающую среду	22
1.5 Выводы по первой главе	26
Глава 2 Характеристический анализ методов утилизации токсичного хромосодержащего отработанного алюмохромового катализатора	28
2.1 Анализ метода утилизации хромсодержащих отходов на предприятии ООО «Сибур Тольятти»	28
2.1.1 Принцип действия скруббера С- 8 и С- 17	31
2.2 Анализ современных методов утилизации токсичных хромсодержащих отходов	34
2.3 Анализ и моделирование метода обезвреживания токсичного хромсодержащего отработанного - алюмохромового катализатора	44
2.3.1 Результаты эксперимента по удалению токсичного хрома (VI)	46
2.4 Статистические методы планирования и проверки экспериментальных данных по выявлению степени обезвреживания токсичного отхода — отработанного алюмохромового катализатора	49
2.5 Технологическое решение по утилизации хромсодержащих отходов	56
2.5.1 Разработка технологического устройства для получения масляных красок	58
2.5.2 Использование отработанного хромсодержащего отхода в качестве пигментов и наполнителей в составе ЛКМ	58

2.6 Варианты модернизации схемы переработки катализаторного шлама ИМ-2201	61
2.6.1 Виды эффектов, получаемых от использования хромсодержащих отходов	64
2.6.2 Экономическая эффективность	66
2.7 Выводы по второй главе	68
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	69
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	71

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Обеспечение экологической безопасности по утилизации токсичных отходов особенно значимо для г. о. Тольятти, так как на территории города действуют три крупных нефтехимических предприятия.

В магистерской работе рассматривается одна из острых проблем предприятия ООО «Сибур Тольятти» – проблема утилизации хромсодержащих отходов, которые образуются в процессе дегидрирования изобутана. Отработанный катализатор ИМ-2201, относится к токсичным отходам, из-за содержания шестивалентного хрома, обезвреживание которого на сегодняшний день, на предприятии, не получило комплексного решения.

В 2016 году было открыто новое шламохранилище, рядом с предприятием ООО «Сибур Тольятти», на создание которого было выделено около 28 миллионов рублей. Данный объект требует отведения дополнительных земельных территорий, которые будут загрязнены токсичным хромовым катализатором, что негативно скажется на состоянии окружающей среды.

Таким образом, внедрение ресурсосберегающих процессов утилизации отработанного хромсодержащего катализатора, является актуальной проблемой на сегодняшний день.

Обезвреживание токсичных хромсодержащих отходов методами сжигания и захоронения, является не актуальным в современном мире, который стремится к инновационным подходам утилизации отходов. Поэтому необходимо рассматривать экономически и экологически приоритетные методы извлечения полезных и экологически безопасных продуктов.

Цель исследования: снижение техногенной нагрузки на окружающую среду и дополнительное извлечение минерального сырья, на основе разработки способа утилизации хромсодержащего отхода на предприятии нефтегазовой отрасли.

Задачи исследования:

1. Провести анализ существующих методов утилизации хромосодержащих отходов и их воздействие на окружающую среду.
2. Представить методологический аспект восстановления ядовитого шестивалентного хрома, с целью уменьшения природоохранного показателя засорения грунтов, грунтовых вод отходами производства.
3. Выполнить оценку воздействия обезвреженного отработанного катализатора, в качестве вторсырья на характеристику ЛКМ, с целью достижения перехода к ресурсосберегающим технологиям на производстве.
4. Разработать научно-техническую модель восстановления и изготовления ЛКМ, в структуру которого входит обезвреженный хромовый катализатор.

Научная новизна

- 1) Выстроена точная форма обезвреживания токсичного хромового катализаторного элемента, доказанная экспериментальным методом, который показывает, как зависит восстановление отработанного катализатора, от содержания гидразина (2,2 – 3%); температуры (70 – 90 °С); и времени протекания реакции (1 – 4,45 часа), которая позволит уменьшить риски загрязнения природных ресурсов.
- 2) Разработана технологическая схема обезвреживания и получения лакокрасочных материалов на основе восстановленного хромосодержащего отхода.

Практическая значимость

- 1) Представленный аспект обезвреживания ядовитых хромосодержащих отходов, дает возможность предприятиям сэкономить затраты на строительство шламонакопителей и позволяет извлекать полезные ресурсы.
- 2) Определена однокомпонентная структура и выбраны рецептуры ЛКМ, с применением обезвреженного хромового катализатора, позволяющий расширить минерально-сырьевую базу строительных материалов.

3) Безопасный способ обезвреживания токсичного хромового отхода, так же применим для стоков производства, который позволит достичь ПДК, тем самым уменьшить антропогенный фактор

4) Создание научно-технической модели даст возможность уменьшить финансовые вложения на размещение токсичных хромовых отходов и расширить ассортимент стройматериалов.

На защиту выносятся:

1) Математическая модель обезвреживания токсичного хромсодержащего отхода - алюмохромового катализатора;

2) Технологическая схема загрузки и выгрузки шлама непосредственно в блок восстановления отработанного катализатора.

3) Научно-техническая модель изготовления ЛКМ, основанная на обезвреживании опасного хромового катализатора, с целью снижения количества полигонов захоронения и нагрузку на окружающую среду.

Достоверность экспериментальных данных обеспечена: использованием современного лабораторного оборудования и физико-химических методов исследований в соответствующих специализированных сертифицированных лабораториях. Результаты проведенных экспериментов не противоречат результатам других исследователей.

Глава 1 Теоретический анализ накопления и утилизации хромсодержащих отходов

1.1 Обзор общих подходов к проблеме образования и утилизации хромсодержащих отходов

Утилизация отходов является основополагающей ресурсосбережения в область обращения с отходами. Во всем мире идет активный поиск технологий и оборудования для переработки и утилизации отходов при соблюдении современных требований экологии. Обострение экологической ситуации ставит промышленные предприятия в сложное положение. Расходы на предупреждение загрязнения окружающей среды производственными отходами растут. Некоторые предприятия вообще не имеют систем утилизации отходов и захоронят твердые отходы, в частности отработанный катализатор, после невысокой степени очистки на устаревшем оборудовании. Прошедшие в них обработку катализатор и шламы легально или самовольно вывозятся на полигоны, которые к настоящему времени переполнены и несут за собой катастрофическую угрозу экологии. Поэтому в рамках стабильного формирования культуры – имеет возможность управления процессом захоронения техногенных отходов, а именно извлекать ценные ресурсы [3]. Таким образом, на рисунке 1, представлены приоритеты утилизации токсичных хромовых отходов.



Рисунок 1 – Основные приоритеты утилизации токсичных хромосодержащих отходов

Деятельность в сфере обращения с отходами учитывает особое «финансирование для создания прогрессивных и научно обоснованных технологий их переработки» [3, с.36], однако ядовитые отходы, в частности отработанные алюмохромовые катализаторы, никак не рассматриваются как вторсырье и совет по реорганизации концепции управления отходами в РФ пребывают в довольно невысокой степени формирования [25, с. 77]. В целях рациональности и систематичности применения отходов, следует принимать во внимание нарек предприятия Евросоюза, которые стремятся к «ZeroWaste» - «Нулевые отходы» [4, с.34].

Анализ качества утилизации производственных отходов и норм по их должному обращению, начали с документацией: ФЗ №7 «Об охране окружающей среды и природопользовании» «ФЗ №9 «Об отходах производства и потребления». В 2013 году Правительство Самарской области постановило в документе «Обращение с отходами производства и потребления в Самарской области», в котором говорится об уменьшении негативного влияния отходов производства на окружающую среду, здоровье

населения и на обеспечение ресурсосберегающих методик утилизации отходов [7-8].

В Общенациональном проекте, который нацелен на переход 2020 году к энергосберегающим технологиям и повысить степень утилизации отходов до 80%. В мае 2013 года, проходил президиум, на котором обсуждались новаторские технологии, которые повысят экологические аспекты страны.

Исследование документов демонстрирует потребность введения мероприятий по мониторингу образования и обезвреживания токсичных отходов, влияющие на окружающую среду.

Необходимо заметить тот факт, что токсичные хромсодержащие отходы, предприятий нефтегазовой отрасли, химических производств, напрямую влияют на истощение и деградацию природных ресурсов, повышение антропогенной нагрузки, формируя опасность существования на Земле [11].

Каждый год человечество отторгает от природы 10-ки млн. тонн природных элементов. Проблема потребления природных ресурсов, актуальна на сегодняшний день, из-за дефицита полезных компонентов природы, так как лишь 1,5-2% изымаются от природы, а остальное – отходы, которые скапливаются в бункерах и хранилищах. По официальным данным 85 млрд. твердых отходов находятся на захоронении, из которых 1,7 млрд. т опасных отходов 1-2 класса. По сей день существует проблема утилизации и скопления отходов, так как мощностей очистных сооружений и перерабатывающих установок не хватает, из-за большого количества скопления отходов.

Размещение токсичных отходов, влечет за собою катастрофическую проблему загрязнения грунтовых вод и почв, поэтому нужно внедрять мониторинг качества и финансовые выплаты за нарушение качества размещения, для сохранности биосферного баланса.

Единое применение сырья и отходов принципиально значимо, благодаря тому, что оно сопряжено с решением вопросов формирования безотходных и экологично очищенных промышленных технологий. Создание и овладение безотходных технологий в особенности принципиально с целью предприятий

нефтегазоперерабатывающей индустрии и других ресурсоемких сфер. Отходы нефтегазоперерабатывающих производств имеют все шансы отыскать применение вторичного материала. В России в последние годы опубликовано существенное количество трудов, посвященных комплексному использованию отходов с созданием безотходных технологий фактически в абсолютно всех ключевых сферах индустрии [15 - 20].

Среди различных факторов, обуславливающих разумное использование отходов нефтегазовой отрасли, немаловажную значимость представляют инновационные технологии утилизации отходов, которые основанные на концепции улучшения жизни на Земле [22]. Академией индустриальной экологии на базе обобщения российских и иностранных достижений, предложена сложная концепция управления разумным применением материальных ресурсов (КС УРИР). Ее цель – непрерывное формирование ресурсосберегающих способов хозяйствования. Ключевой элемент КС УРИР – сложная концепция управления рациональным применением вторичного сырья, получаемая из отходов. «Система учитывает осуществление последующих мероприятий: научно-технического характера (применение ведущих технических и технологических процессов по сбору и переработке вторичного сырья); экономического (внутрихозяйственное планирование образования, сбора, использования и реализации отходов, установление цен на эти ресурсы и продукты их переработки, материальное стимулирование их рационального применения, комплексный учет и анализ результатов работы с вторичным сырьем); правового (использование директивных указаний и инструкций в работе с вторичным сырьем, подбор и расстановка кадров, расширение и упорядочение договорных отношений между поставщиками и потребителями); экологического (использование вторичного сырья с учетом аспектов защиты окружающей среды)».

Таким образом, переход к ресурсосберегающим технологиям, в частности разработка обезвреживания алюмохромовых катализаторов, является главной эколого-экономической проблемой, решение которой

приведёт к формированию рециклинга, формированию новых рабочих мест, сохранению природных и энергетических ресурсов РФ. Значимость данной проблемы обусловлена не только в накоплении и захоронении токсичных хромовых отходов, но в изменениях требований со стороны природоохранных органов. Так, например, в «июле 2014 г. на саммите «Группы восьми» (G8) правительство Японии в лице премьер-министра Дзуинтиро Коидзуми выдвинуло «Инициативу 3 R» в области обращения отходами (Reduce – сокращение, Reuse — повторное использование, Recycle — использование в качестве вторичных ресурсов)» [24]. Первостепенной проблемой в соответствии с этой «инициативой» является стремление к минимальному накоплению промышленных отходов и анализ их как ресурсов, которые возвращаются в оборот. Рациональное использование отходов в качестве вторсырья определяется значимым показателем для достижения общественного производства [24]. Подобная концепция нацелена на стадийность применения отходов как вторсырья, начиная с их образования, которая представлена на рисунке 2.



Рисунок 2 - Система управления рациональным использованием отходов — как вторичных ресурсов

Таким образом, вопрос утилизации токсичных хромсодержащих отходов (алюмохромовых катализаторов), в настоящий период представляется объектом обширного обсуждения [37].

1.2 Последствия влияния токсичных хромсодержащих отходов - алюмохромовых катализаторов

Утилизация отходов хромного производства, повысит уровень рационального использования ресурсов, что обеспечит комфортное существование на Земле.

Переработанные хромсодержащие отходы, складываются на предприятии, нередко расходы идут в основном на строительство бункеров с

целью захоронения. Таким образом, объекты, содержащие в своих отходах токсины хром, равно как ядовитые отходы воздействуют на окружающую среду. Основные составляющие воздействия хромосодержащих отходов представлены на рисунке 3, они сопряжены с выбросом ядовитых и канцерогенных элементов, и появлением необратимых последствий [41].



Рисунок 3 — Основные виды воздействия токсичных хромосодержащих отходов на геоэкологическую среду

Большая часть хромосодержащих отходов – отработанных алюмохромовых катализаторов получается в следствие химической реакции дегидрирования. Основным процессом нефтегазоперерабатывающей индустрии, является каталитическое дегидрирование с целью получения непредельных углеводородов [63].

Дегидрирование, неотъемлемая часть нефтехимического производства, протекающее в кипящем слое алюмохромного катализатора на предприятии ООО «Сибур Тольятти». Процесс дегидрирования подразумевает получение ненасыщенных углеводородов, с целью получения синтетического каучука и

пластмасс, синтеза присадок к топливу, некоторых альдегидов кетонов и нитрилов. Ключевыми продуктами, полученными в ходе данной реакции можно отнести: пропилен, изобутилен, бутадиен-1,3, изопрен, стирол и др. Так например, реакция перехода бутана в бутен используют катализатор на основе оксида хрома, работающие с непрерывной циркуляцией при 570-590°C, при селективности катализатора 75% [42-45].

Недостатки использования катализатора для каталитического дегидрирования изобутанов, связаны с потребностью периодического обновления выгрузки неактивного и загрузки активного катализатора. Пылевидный алюмохромовый катализатор применяется на 10-ти российских предприятиях, которые основываются на реакциях дегидрирования, как начальным процессом в системе производства каучуков и пластмасс. На сегодняшний день, практически все предприятия с каталитическим дегидрированием, используют катализатор марки ИМ-2201. Минус данной марки заключается в недостаточной механической прочности и небольшим сроком активности. В следствие необходимость в катализаторе составляет от 10 до 14 тысяч тонн в год. На предприятия ООО «Сибур Тольятти», существует установка дегидрирования изобутана в кипящем слое катализатора марки ИМ-2201, в процессе чего образуется существенное число ядовитых остатков - мелкого алюмохромового катализатора от ста до двух ста тонн в месяц. В процессе дегидрирования, катализатор потерявший активность, в своей структуре имеет токсичный шестивалентный хром до 1,5% масс, что свидетельствует о невозможности применения его в реакции дегидрирования [44, с.83-112]. Таким образом, выработанный катализатор вывозится на захоронение и требует дополнительных финансовых вложений.

В процессе дегидрирования изобутана образуется контактный газ (смесь газов легкокипящих и высококипящих фракций) и коксуется прореагировавший катализатор. В свою очередь, отложившийся кокс на катализаторе, снижающий его активность, по переточным линиям

направляется в регенератор, где происходит восстановление его активных центров кислородом воздуха.

Дегидрирование происходит в пределах температурного диапазона 550-600°C. Метод дегидрирования с присутствием катализатора – это взаимодействие углеводорода с пористым катализатором, на его поверхности активности. Популярны в нефтехимической индустрии процессы дегидрирования, с целью получения непредельных углеводородов, которые необходимы для производства полимерного сырья.

Потребность в пропилене охватывает всемирные рынки, представлены в таблице 1. Ведущими лицензиаторами являются нефтехимические компании, такие как: UOP (США), ABB Lummus Global (США), British Petroleum (Великобритания), Phillips Petroleum Company (США), Uhde GmbH (Германия), Россию на мировом рынке представляет Yarsintez (ОАО «Ярсинтез»). «Каталитическое дегидрирование пропана в условиях промышленности основано на четырех базовых процессах: «Catofn», «Oleflex», «Star», «Snamprogetti»» [59, с. 68].

Таблица 1 – Производство пропилена в мире

Источник получения пропилена	Мировое производство в 2012г, млн т/г	Доля источника в мировом производстве, %	Годовой рост доли источника в период 2012-2016 гг, %
Термический крекинг	49,1	60,2	5,4
Каталитический крекинг	20,5	38,1	6,1
Дегидрирование	3,1	4,3	6,5
Итоги	73,7	100,0	5,3

Согласно мониторингу к 2020 г. Спрос на пропиленовые продукции возрастет в 2,5 раза, что представлено на рисунке 4 и 5. Следовательно, нефтегазовая индустрия опирается на процессы отщепления водорода с использованием катализатора, что ставит акцент на увеличение объема отработанного алюмохромового катализатора» [39].

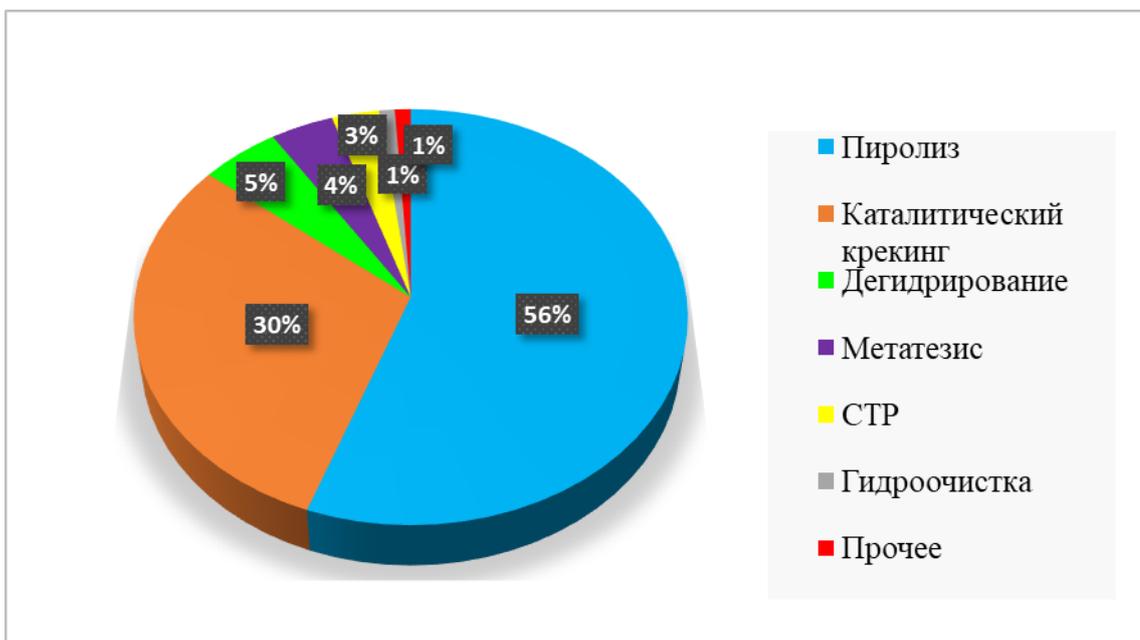


Рисунок 4 – Мощность производства пропилена на 2014 год

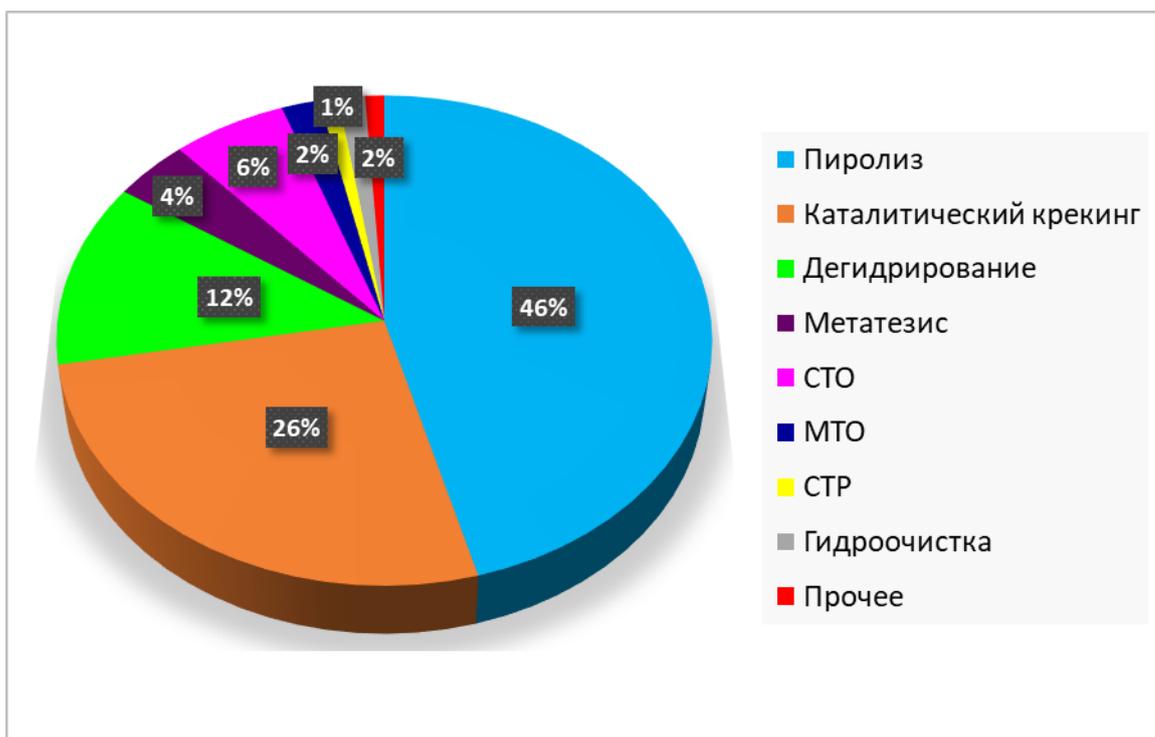


Рисунок 5 – Мощность производства пропилена на 2019 год

Таким образом, проанализировав востребованность процесса каталитического дегидрирования, можно сделать вывод, что количество хромсодержащих отходов будет расти, что пагубно скажется на окружающей среде.

Промышленные отходы, а именно хромсодержащие, относятся к токсичным, соответственно к ним применяются высокие требования по безопасному применению. Отработанный катализатор содержит в себе 4% по массе шестивалентного хрома, который относится к токсичным элементам первого класса опасности по ГН 2.2.1,1313-03. ПДК оксида хрома (VI) (в таблице 2), низкая, так как он является канцерогеном [38].

Таблица 2 – ПДК в атмосферном воздухе рабочей зоны и населенных мест

Код вещества	Наименование	Концентрация, мг/м			Класс опасности
		ПДК м.р.	ПДК с.с.	ОБУВ	
0203	Хром шестивалентный (в пересчете на хром (VI) оксид)	0,0015	0,0015	0,0	1

Проанализировав значения ПДК хром (VI) в воздухе, делаем вывод, что для обеспечения безопасности и здоровья людей, необходимо осуществлять непрерывный мониторинг качества отходов на содержание данного элемента [40].

В ходе лабораторных испытаний, были получены результаты, по которым наиболее лучшим катализатором является АОК-73-21, в том числе по содержанию хрома. Однако, на ООО «Сибур Тольятти» процесс дегидрирования протекает с использованием ИМ-2201, который используется уже более 40 лет. Соответственно, утилизация алюмохромового катализатора приобретает первостепенную значимость.

Шлам, от производства изобутилена, после каталитического дегидрирования, отвозится на шламохранилища открытого типа, после заполнения данного объекта, его консервируют и по возможности культивируют, в зависимости от характеристик шлама.

Использование катализаторов на производстве ООО «Сибур Тольятти» 2012-2014 годах отражены в таблице 3.

Таким образом, на производстве ООО «Сибур Тольятти» с 2014—2016гг. общее количество захоронения составило — 2200 тонн в год.

Таблица 3 – Виды отработанных катализаторов на производстве ООО«СибурТольятти»

Наименование производства	Мощность, т в год	Марка кат-ра	Утвержденная норма расхода кат-ра, кг/т	Кол-во необходимого кат-ра	Объем захоронения
Дегидрирование изобутана, цех БК-2	185,0	ИМ-2201	16,3 кг/т на производство ИИФ (в пересчете на 100%ный изобутилен), 16,0 кг/т на производство ИИФ товарной	400 т на один блок	Ежегодно
Производство МТБЭ	120	КУ-2ФПП	При производстве МТБЭ более 120 т. тн/г по реакторам: Р9/1,2 - 0,014 кг/т; Р10/2 - 0,145 кг/т; Р30-0,041 кг/т	По реакторам: Р-9/1 - 0,86т, Р9/2 - 0,86т; Р- 10/2 - 8,28 т (срок службы катализатора 1 год); Р-30 - 13 т; Р-10/1 - 12 т (срок службы катализатора 3 года).	2014 г - 23т 2015г - 13,72 т 2016г - 13,72 т 2017г - 23 т
		Пьюролай т (СТ-175)	При производстве МТБЭ более 120 т. по реактору: Р-10/1 - 0,043 кг/т		
Производство концентрированного изобутилена, цех БК-4	83	КУ-2ФПП	В зависимости от производства концентрированного изобутилена	Р-5/1 - 31 т, Р5/2 -36 т, Р-5/3-28 т, Р-28/1-3 - по 7 т каждый	Ежегодно от 40 до 45 т
Всего по годам: 2014г.-2200т; 2015 г.-2200т; 2016 г.-2200т.					

Так же необходимо отметить что шламонакопитель, располагается вблизи завода ООО «Сибур Тольятти», который в свою очередь размещен в черте города, тем самым оказывает воздействие не только на окружающую среду, но, как следствие, и на здоровье человека. В настоящее время сформированы технологические процессы, позволяющие частично переработать хромсодержащие отходы.

1.3 Характеристика состава катализатора ИМ-2201

Для объектов исследования были выбраны 3 марки отработанного катализатора, содержащие шестивалентный хром: АОК 73-21, КДМ и ИМ-2201. Технические характеристики каждого из них представлены в таблица 5, 6 и 7

Таблица 5 – Технические характеристика катализатора АОК 73-21

Показатели	Норма
Внешний вид	Серо-зеленый порошок
Массовая доля фракции менее 73 мкм, %	Не более 8
Насыпная плотность, г/см ³	1,2-1,5
Удельная поверхность, м ² /г	135±10
Механическая прочность на истирание, %	Не менее 85
Массовая доля Cr (VI) в пересчете на CrO ₃ , %	Не более 5
Выход непредельных углеводородов C ₄ на пропущенный изобутан	Не менее 44
Выход непредельных углеводородов C ₄ на разложенный изобутан	Не мене 85

Таблица 6 – Технические характеристики катализатора КДМ

Показатели	Норма
Внешний вид	Буро-зеленый порошок
Массовая доля фракции менее 73 мкм, %	Не более 43
Массовая доля фракции менее 73-95 мкм, %	Не более 48
Массовая доля фракции более 95 мкм, %	Остальное
Насыпная плотность, г/см ³	1,2-1,5
Удельная поверхность, м ² /г	125±10
Механическая прочность на истирание, %	Не менее 93
Массовая доля Cr (VI) в пересчете на CrO ₃ , %	5
Выход непредельных углеводородов C ₄ на пропущенный изобутан	Не менее 45
Выход непредельных углеводородов C ₄ на разложенный изобутан	Не менее 85

Согласно физико-химическим признакам катализатор АОК 73-21 и КДМ отвечают эксплуатационным условиям согласно ТУ 2173-011-587692582006

Для реакции дегидрирования парафиновых углеродов на предприятии ООО «Сибур Тольятти», используется катализатор ИМ-2201, который после потери активных свойств, вывозится и складировается на шламохранилище.

Таблица 7 – Технические характеристики катализатора ИМ-2201

Показатели	Норма
Внешний вид	Серо-зеленый порошок
Массовая доля фракции менее 73 мкм, %	Не более 43
Насыпная плотность, г/см ³	1,2-1,5
Удельная поверхность, м ² /г	35±65
Механическая прочность на истирание, %	Не менее 75
Массовая доля Cr (VI) в пересчете на CrO ₃ , %	1,2-2,3
Выход непредельных углеводородов C ₄ на пропущенный изобутан	Не менее 40
Выход непредельных углеводородов C ₄ на разложенный изобутан	Не менее 82

В среднем в месяц установка дегидрирования производит 13500 тонн изобутилена, при этом расходуется 162 тонны катализатора. Такая расходная норма очень высокая, поэтому необходимо учитывать экологические и экономические аспекты, такие как защита окружающей среды от выбросов катализаторной пыли, утилизация отработанного катализатора [38].

Используемый метод складирования отработанного катализатора на шламохранилище требует значительных капиталовложений до 35 млн. рублей как на строительство, так и на транспортировку. Составляющими компонентами алюмохромового катализатора являются такие соединения как: Al₂O₃ –70%; SiO₂ – 15%; Cr₂O₃ – 12%; CrO₃ – 3% т.е., примерно, в 100 тыс. тонн отработанного катализатора содержится 42,5 тыс. тонн алюминия и до 10 тыс. тонн хрома.

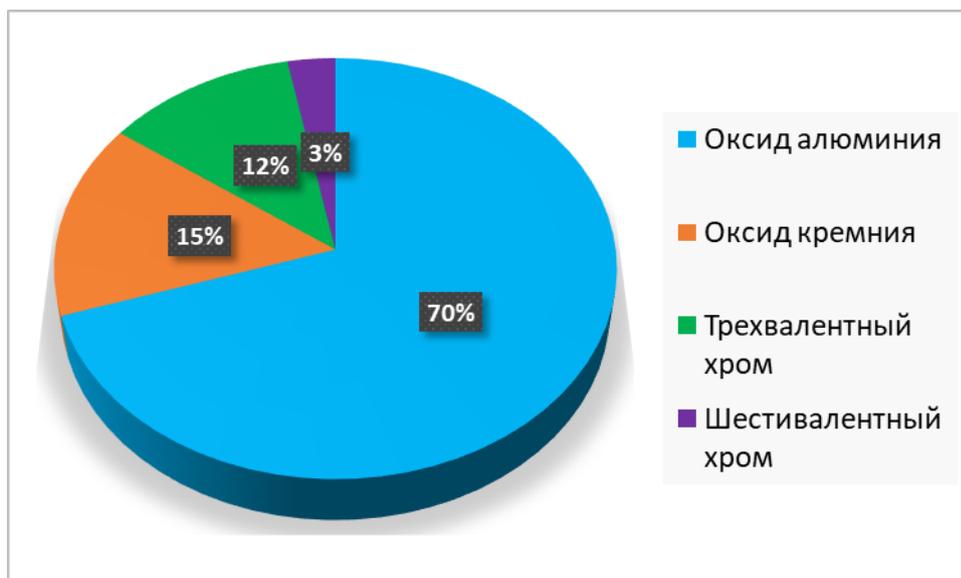


Рисунок 6 – Состав отработанного катализатора

Таблица 4 – Состав и воздействие катализаторного шлама

Наименование вещества и класс опасности	Результаты определения выбросов, мг/ м ³	ПДВ, мг/м ³	Воздействие на окружающую среду и организм человека
Оксид алюминия (4)	1,4	2,0	Болезни костно-мышечной системы; болезни кожи и подкожной клетчатки; болезни крови; болезни органов дыхания.
Шестивалентный хром (1)	0,0014	0,0015	Образование раковых клеток, мутации, дисфункциональные изменения клеток и тканей, бронхит, астма, дерматиты, экземы
Оксид углерода (4)	9,7	14,8	головная боль, ухудшение внимания и память, органические поражения нервной системы, сосудистые спазмы

1.4 Токсикологическое влияние шестивалентного хрома на человека и окружающую среду

На сегодняшний день соединения хрома применяются во многих отраслях промышленности: химической, фармацевтической, пищевой и многих других. Недостатком широкого использования хрома, является окисленный шестивалентный хром, который интенсивно влияет на загрязнение среды.

Таким образом, накопление токсичного тяжелого металла представляет большую опасность для экосистем. Поэтому необходимо изучить свойственные характеристики хрома, его кумуляция в растениях, организме человека, для разработки оптимальных методов очистки на территории промышленной зоны [60].

Трех и шестивалентный хром используются в основном в химической промышленности, соответственно по мере завершения технологических процессов и потери активности данный элемент из сырья переходит в отходы производства. Помимо того, что хром широко применяется в промышленности он так же является загрязнителем почвы, воды и воздуха .

Шестивалентный хром хорошо растворим в воде, поэтому он может находиться в виде хроматов и бихроматов. Поведение хрома в почве непредсказуемо, особенно на территориях прилегающих к промышленной зоне, так как существенное влияние оказывают органические вещества. Так как шестивалентный хром является канцерогеном, то он слишком токсичен для растений. Это связано с тем, что Cr^{6+} является анионом, поэтому, чем больше скапливается хрома в почве, тем больше тяжелых металлов, как свинец, магний и медь будут мигрировать к шестивалентному хрому, что негативно влияет на жизнедеятельность микрофлоры. Но наибольшую опасность шестивалентный хром представляет для грунтовых вод [14].

Быстрая индустриализация и рост численности населения привели к проникновению тяжелых металлов в окружающую среду. Как следствие, эти

металлы стали встречаться в водной среде намного чаще допустимого предела. Хром широко используется в гальванических, кожевенных, окрасочных, цементных и фотографических отраслях, где выбрасывается большое количество жидких отходов, содержащих токсичные металлы. Из-за своей токсичности Cr (VI) представляет особую опасность. Допустимым пределом содержания Cr (VI) в питьевой воде является 0,05 мг/л, но в промышленных жидких отходах содержатся гораздо более высокие концентрации относительно допустимого предела. Таким образом, проблема очистки жидких промышленных отходов с целью сокращения количества загрязняющих веществ или полной нейтрализации перед их выбросом в окружающую среду становится неизбежной. Большое количество хрома находится в сточных водах в концентрациях 0,02 – 0,03 мг/л, средняя концентрация в питьевой воде составляет 0,0043 мг/л [15]. Токсичная концентрация хрома в питьевой воде для животных варьируется от 0,5 до 1,0 мг/л, это зависит от типа скота, домашний или дикий. Большую угрозу для водных источников представляет попадание в них токсичных сточных вод от разных предприятий. Не имея должного оборудования для очистки сточных вод, предприятия сбрасывают токсичный хром вместе со стоками в водоемы.

Шестивалентный хром вызывает особую экологическую проблему из-за его токсичности и подвижности и затрудняет удаление из промышленных сточных вод. Это сильный окислитель, который является канцерогенным и мутагенным и быстро диффундирует через почву и водную среду. Он не образует нерастворимых соединений в водных растворах, поэтому разделение осаждением не представляется возможным. Хотя оксианионы Cr (VI) очень подвижны и токсичны в окружающей среде, катионы Cr (III) – нет. Как и многие металлические катионы, Cr (III) образует нерастворимые осадки. Таким образом, восстановление Cr (VI) до Cr (III) упрощает его удаление из сточных вод, а также снижает его токсичность и мобильность. Как уже выше было сказано, шестивалентный хром очень опасен и для обитателей водоемов. При концентрации свыше 0,05 мг/л негативно сказывается на

жизнедеятельность рыб, а при 0,1 мг/л тормозятся процессы самоочищения, что губительно сказывается на флору и фауну. Помимо воды и почвы, существует норма и для воздуха, ПДК хрома в нем составляет 0,1 мг/м³. При концентрации выше 0,027 мг/м³ происходит раздражение слизистой глаз и дыхательных путей, ухудшение зрительной системы, образование язвочек на теле [39, 40]. Механизм воздействия шестивалентного хрома, попадая в организм, до конца неизвестен, однако его окислительные свойства способны раздражать, разъедать и повреждать ДНК организма. Степень отравления токсичным хромом зависит от концентрации и пути поступления в организм и длительностью контакта с хромом.

Было доказано, что соединения шестивалентного хрома оказывают влияние на желудочно-кишечный тракт, хотя на данный момент еще не исследовались люди, подвергавшиеся воздействию шестивалентного хрома через питьевую воду. Работники, подвергшиеся токсичному воздействию в процессе гальванизации со средними концентрациями в 4 мг/м³, прошли обследование и у 5 из 11 работников выявились симптомы боли в желудке, у двоих - язвы двенадцатиперстной кишки, еще у одного - гастрит, у другого - судороги желудка и у последнего - частое расстройство желудка. Сильное разъедающее действие токсичный хром проявит себя, если он попадет в ЖКТ. В зависимости от концентраций может произойти кровотечение, панкреонекроз, после чего почечная недостаточность [10,12].

У хрома есть два стабильных состояния окисления, которые встречаются в биологических системах. Однако эти два состояния оказывают различное воздействие на виды хрома, которые, в свою очередь, обладают очень разными реакционными способностями. Водорастворимые соединения хрома в степени окисления +3 являются относительно нетоксичными, поскольку они трудно проникают в организм, а если проникают, то едва ли попадают в клетки. Водорастворимые соединения хрома в степени окисления +6 являются чрезвычайно токсичными, поскольку они по своей структуре напоминают фосфат и активно проникают во все клетки организма вместо

анионов, таких как фосфаты. Как только Cr (VI) оказывается внутри клетки, он расщепляется на различные нестабильные реактивные промежуточные продукты (Cr (V) Cr (IV)) и в конечном итоге, на высоких уровнях внутри клетки формируется стабильный Cr (III). Вновь образовавшийся Cr (III) плотно связывается с клеточными лигандами и становится главным центром токсичности и канцерогенеза Cr (VI), поскольку весь Cr (VI) в клетке в конечном итоге превращается в Cr (III).

Контактируя с хромом необходимо обеспечить себя всеми средствами защиты. Токсичный хром, попадая на кожу, вызывает воспаление и образование язвочек. Работая с таким элементом как хром, чаще всего поражаются органы дыхания. Шестивалентный хром раздражает слизистую носа и дыхательных путей, тем самым может образоваться хронический кашель, астма. Так как хром обладает аккумулятивными характеристиками, то возможен пневмосклероз и пневмокониоз. Не исключено развитие рака легких при длительном контакте с высококонцентрированным хромом [47].

Хотя большая часть информации о канцерогенном действии шестивалентного хрома сосредоточена на дыхательных путях, более новые данные указывают на то, что растворимый шестивалентный хром фактически может вызывать и другие виды рака в дополнение к ракам дыхательной системы. У многих хромистых ингаляционное воздействие выше, и дыхательная система получает наибольшую нагрузку Cr (VI), и раковые образования обычно индуцируются в этих местах. Поскольку рак легких обладает такой высокой степенью летальности, рак в других местах может не проявляться. Способность водорастворимых и нерастворимых соединений Cr (VI) индуцировать рак легких была установлена во многих сотнях эпидемиологических исследований людей, работающих в таких отраслях, как хромирование, дубление кожи, производство нержавеющей стали и хромовых пигментов. Однако при приеме внутрь или при вдыхании соединений Cr (VI), хром распределяется практически по всем органам тела. Таким образом, все

органы потенциально чувствительны к токсическому и канцерогенному воздействию Cr (VI).

В среднем в месяц расходуется 162 тонны катализатора. Такая расходная норма очень высокая, поэтому необходимо учитывать экологические и экономические аспекты, такие как защита окружающей среды от выбросов катализаторной пыли, утилизация отработанного катализатора [38].

Не на всех предприятиях существует утилизация отработанного катализатора и не все потребители, которые изготавливают продукцию с участием хромата, готовы тратить большие денежные средства на восстановление шестивалентного хрома. Поэтому целесообразно промышленным предприятиям учесть этот факт для увеличения финансовой прибыли, улучшения экологической обстановки и расширению ассортимента продукции. Восстановленный отработанный катализатор может пригодиться для изготовления стекла, керамической плитки, различных материалов стойких в огню, в качестве пигмента для красок и шпаклевок.

Таким образом, изучив литературные данные о соединениях хрома, можно прийти к консенсусу, что происходит интенсивное загрязнение природной среды токсичным хромом, основными источниками которого являются химические предприятия. Следует отметить, что проблема отходов содержащих хром – определена еще и как социальная, следовательно, вопрос рациональной утилизации существует, и общество имеет необходимость в результативных разработках утилизации и исследований поведения этого тяжелого металла в экосистемах.

1.5 Выводы по первой главе

Таким образом, в первой главе раскрыты возможности безопасной утилизации и рационального использования хромсодержащих отходов. Влияние хромсодержащих отходов, отработанных алюмохромовых катализаторов, на геоэкологическую среду связаны с накоплением в почве,

воде токсичного хрома (VI), увеличением количества углекислого газа в составе атмосферы, что усиливает негативные геоэкологические последствия.

Проведение литературного и патентного поиска позволяет сделать ряд выводов.

1. Актуальность утилизации хромсодержащих отходов, обусловлена увеличением числа токсичных отходов, негативно влияющих на окружающую среду.

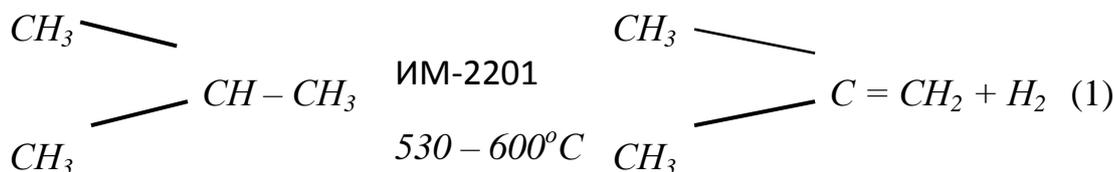
2. Утилизация и рециклинг хромсодержащих отходов позволит их использовать, как вторичное сырье для получения продукта, конкурентоспособного на отечественном рынке.

3. Представлено влияние токсичных хромсодержащих отходов на окружающую среду и организм человека.

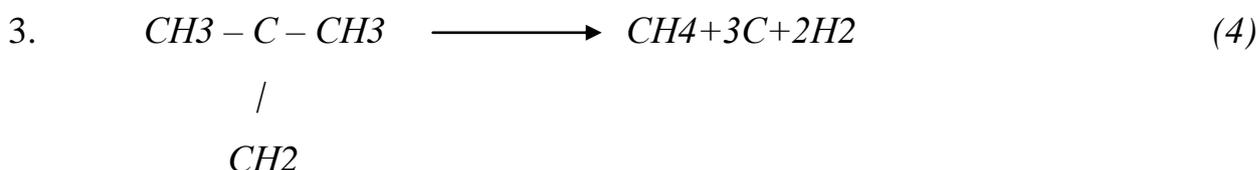
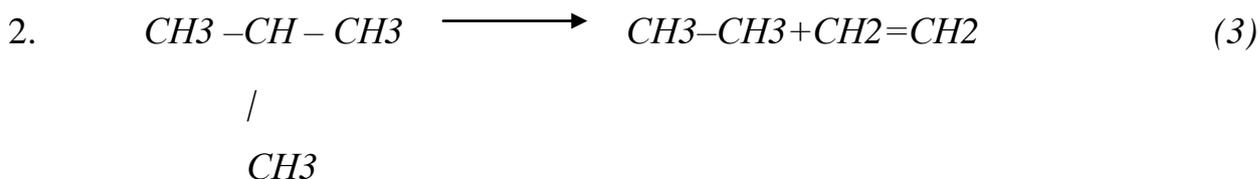
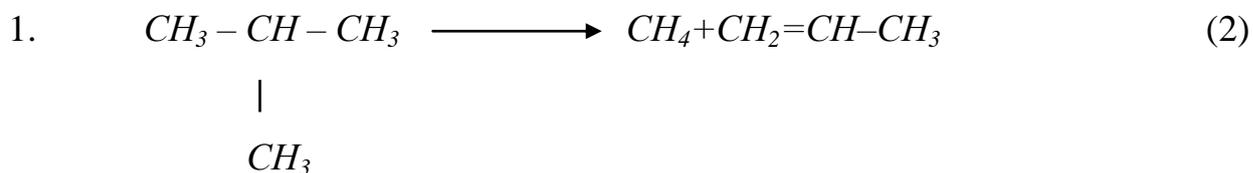
Глава 2 Характеристический анализ методов утилизации токсичного хромосодержащего отработанного алюмохромового катализатора

2.1 Анализ метода утилизации хромосодержащих отходов на предприятии ООО «Сибур Тольятти»

В промышленности весомым значением обладают катализаторы, соединения которых содержат трех и шести валентный хром. В ходе дегидрирования изобутана, в «кипящем слое» катализатора, при заданных параметрах температуры и давления, происходит процесс превращения изобутана в изобутилен по реакции:



Кроме основной реакции протекают и побочные:



Процесс дегидрирования является эндотермическим, необходимая температура набирается подводимым катализатором, поступающим из регенератора, парами сырья, поступающими из печи.

Конструкционной особенностью реактора, является наличие секционных решеток, благодаря которым катализатор равномерно распределяется по сечению реактора [62].

По ходу реакции каталитического дегидрирования изобутана протекают побочные процессы, которые снижают активность катализатора, в результате отложений кокса на поверхности и в порах алюмохромового катализатора. Процесс дегидрирования является непрерывным, поэтому необходимо возобновлять катализатор, потерявший свои свойства. Для этого предусмотрен регенератор, где происходит сжигание кокса и восстановление активности катализатора. Для поддержания уровня катализатора в системе предусмотрены линии транспорта и аэрации, которые осуществляют транспортировку катализатора по переточным линиям между реактором и регенератором [46].

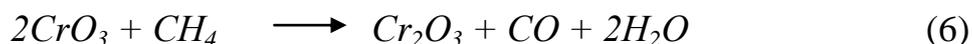
Условно регенератор разделен на три зоны, в которых происходит тот или иной процесс:

1. В верхней части происходит выжиг кокса с поверхности катализатора
2. В центральной части – окисление катализатора (хрома)
3. В нижней части и в переточной линии – восстановление активности катализатора.

Потерявший активность катализатор, вследствие процесса дегидрирования, при котором произошло коксование, транспортируется в регенератор, где осуществляется выжиг кокса с поверхности и пор катализатора, благодаря находящимся горелкам, через форсунки которых подаётся природный газ. Помимо реакции горения в регенераторе происходит и процесс окисления катализатора, в результате подачи большого количества воздуха. В результате чего трехвалентный хром переходит в шестивалентный по реакции



Восстановление катализатора с 6-ти валентного до 3-ех валентного происходит в стакане регенератора, за счет подачи природного газа по реакции:



Продуктом реакции дегидрирования является контактный газ, который направляется в котел-утилизатор, а затем в нижнюю часть двухкаскадного скруббера [47].

Контактный газ, подаваемый на нижний каскад, охлаждается и очищается от катализаторной пыли за счет непрерывной циркуляции шламовой воды в пауки-распределители. Шламовая вода с куба скруббера С-8 перекачивается насосом в трубное пространство холодильников, где охлаждается и затем через отстойники, уже осветленная вода направляется под глухую тарелку скруббера С-8.

Контактный газ с нижнего каскада поднимается на верхний и охлаждается до температуры 55°С за счет подачи в пауки-распределители осветленной шламовой воды, которая стекает на глухую тарелку и насосом откачивается в холодильники, и потом вновь возвращается на верхний каскад скруббера С-8.

Газы регенерации так же, как и контактный газ подвергается охлаждению в котлах-утилизаторах и дополнительной очистке в скруббере С-17 от катализаторной пыли с последующим выбросом в атмосферу.

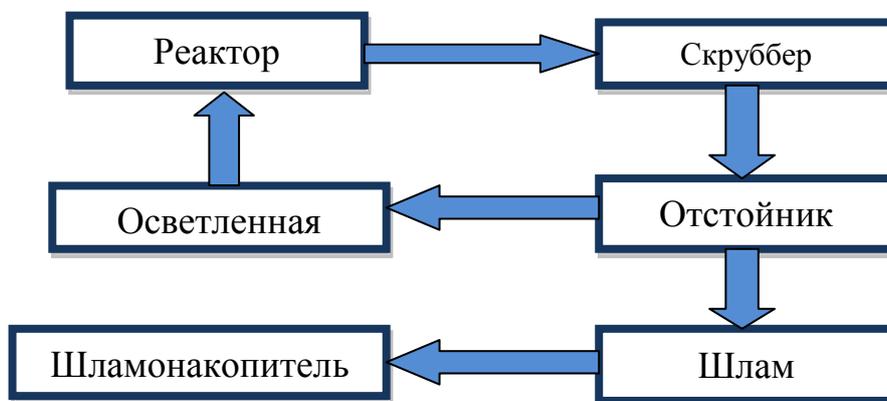


Рисунок 7 - Схема очистки шламовой воды на производстве БК-2

2.1.1 Принцип действия скруббера С- 8 и С- 17

Основной принцип аппаратов очистки газов – промывка газов жидкостями. В зависимости от характеристик газа подбирают рабочий раствор, который не вступает в химическую реакцию, а лишь отдает тепло, а жидкость, цепляясь за мелкодисперсные частицы, уносит на периферию аппарата, тем самым очистив газ. Таким образом, в зависимости от рабочего раствора, можно очистить газ от частиц любого размера. Такой метод является механическим, и целесообразно его применять на конечных стадиях охлаждения и очистки. Скруббера имеют различное техническое исполнение, в зависимости от типа тарелок, насадок и т.д., увеличивается селективность очистки газов жидкостями.

Конструкция двухкаскадного скруббера осуществляет очистку и охлаждение газа таким образом, что в нижнюю часть подаётся газ с катализаторной пылью, который поднимается вверх и орошается водой через устройство «пауки-брызговики», вода, подаваемая под давлением, улавливает мелкодисперсные частицы катализатора и уносит в конусоидальную часть скруббера. Газ, очищенный от примесей, поднимается на верхний каскад, где охлаждается устройствами орошения и отводится в атмосферу или для дальнейшей химической реакции. Технологическое решение двухкаскадного скруббера позволяет распределить потоки газа и жидкости, тем самым увеличив эффективность очистки и охлаждения. Конусоидальная часть позволяет отводить уловленный шлам с водой из скруббера в отстойники, а осветленную воду можно повторно использовать для очистки на нижнем каскаде [49-50].

В промышленности скрубберы получили широкое применение в качестве мокрой очистки и охлаждения попутных газов. Высокая степень эффективности и низкая себестоимость аппарата позволяет промышленным организациям снизить нагрузку на окружающую среду, сократив выбросы катализаторной пыли в атмосферу. Помимо этого скруббера применимы для газов с высоким показателем температуры. Особенностью аппаратов мокрой

очистки является не только очистка газа от дисперсных частиц и теплообмен, но и селективное извлечение компонентов раствором (абсорбция). В зависимости от преследуемых целей орошающей жидкостью может быть вода, либо реакционный раствор. Принципиальная схема скруббера изображена на рисунке 7.

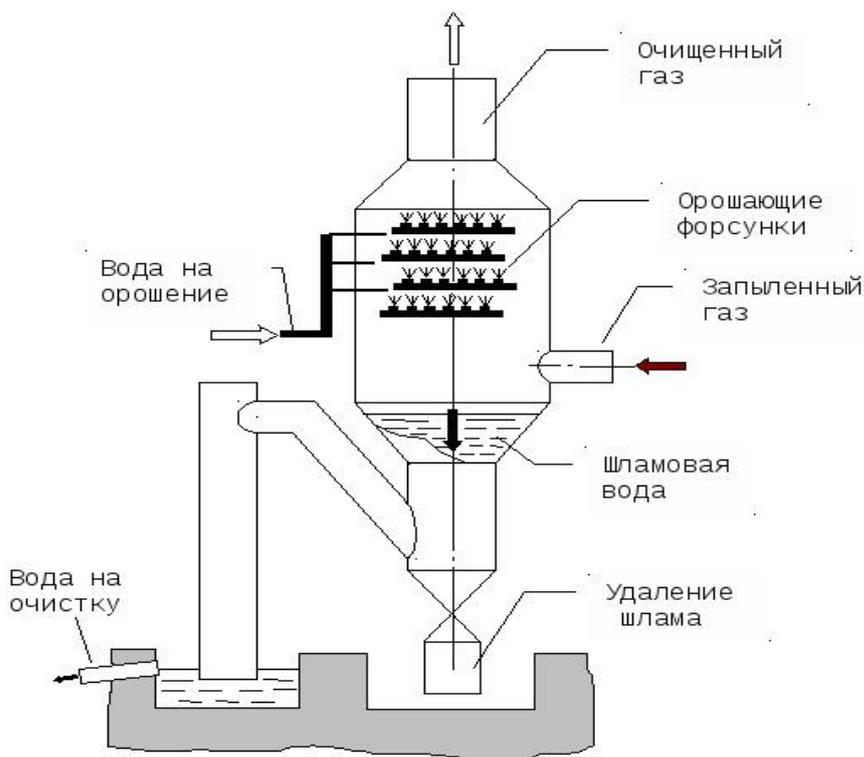


Рисунок 7 – Устройство скруббера

В результате дегидрирования изобутана и очистки газов образуются хромсодержащие отходы, такие как отработанный катализатор и шлам, которые затем отвозятся на полигон. Шламонакопитель представляет собой открытый овраг, в который транспортируется шлам автоцистерной. Такой полигон пагубно влияет на окружающую среду. Воздействие токсичного хрома связано с миграции компонентов в почву, испарение вредных паров в атмосферу и возможность попадание тяжелых металлов в сточные воды при транспортировке. Необходимость изымать территории под полигон изменяет поверхность ландшафта и принуждает фауну менять локации для жизнедеятельности [27].

После заполнения полигона его консервируют. Но необходимо учесть, что воду, которую необходимо откачать перед консервацией, содержит токсичный шестивалентный хром, который очень хорошо растворим. Очистные сооружения не готовы принимать высококонцентрированную хромом воду или не имеют мощности для полного восстановления хрома. Смещение потоков сточных вод вызывает практические трудности соблюдения норм по концентрациям вредных веществ и в конечном итоге приведет к увеличению масштабов и стоимости очистки сточных вод. Кроме того, эффективность методов осаждения сильно зависит от состава сточных вод. Наличие органических и неорганических соединений может снизить эффективность удаления токсичного хрома [53]. В связи с этим, для снижения нагрузки на окружающую среду и очистные сооружения, целесообразно применять в промышленности методы по восстановлению Cr(VI) до Cr(III).

2.2 Анализ современных методов утилизации токсичных хромсодержащих отходов

Проанализировав проблему утилизации токсичных хромсодержащих отходов, можно сделать вывод, что практически на всех производственных площадках, отработанный катализатор и шламы не представляет никакой ценности, так как отсутствуют установки по утилизации непригодного катализатора, а сторонним организациям не выгодно приобретать токсичный катализатор, так как в состав входит канцерогенный шестивалентный хром. Но не учтен тот факт, что в хромовых отходах есть полезные элементы, как: оксиды хрома и алюминия, которые можно извлекать и применять в разных отраслях промышленности.

С целью защиты окружающей среды, выполнения принципов ресурсосбережения, необходимо применять отходы хромового происхождения, в качестве связывающего (вяжущего) компонента в

строительной индустрии, для увеличения прочностных свойств строительных материалов.

В институте И. В. Тананаева была предложена технология утилизации хромсодержащих отходов, с последующим использованием в огнеупорных материалах. Данная разработка строго регламентируется санитарно-гигиеническими показателями.

Так же, разработан метод получения жаростойких растворов и бетонов в качестве футерованных материалов в Самарском строительном институте. Концептуальным решением утилизации, отработанных катализаторов ИМ-2201, является внедрение в структуру бетона, тем самым получить композит, огнеупорность которого составит около 2000 °С.

Так как, оксиды Al_2O_3 и Cr_2O_3 являются тугоплавкими, то их можно использовать в качестве пропиточно-обмазочном компоненте. Например, для керамических материалов, тем самым увеличить огнеупорные показатели. [54].

Существуют пигменты, защищающие поверхность от коррозионных воздействий сред, на основе хрома и цинка. Данные пигменты защищают от ржавчины трубопроводы, днища судов и автомобилей. Самым связующим элементом, является соединения хрома, который в свою очередь обладает не только антикоррозионными характеристиками, но и является жаростойким. Поверхность, на которую нанесен элемент, защищен от коррозии, в процессе взаимодействия этого покрытия с кислой средой образуется щелочная [1].

Так же, известен метод получения антикоррозионных пигментов, на основе гальваношламов ферритов кальция и комплекса соединений шестивалентного хрома и трехвалентного. Проблема заключается в том, что оксид Cr (VI) хорошо растворим в воде, тем самым происходит вымывание пигмента с поверхности металла.

Получен противокоррозионный пигмент из отходов производства алюмохромового катализатора. Характеристикой данного пигмента, является его коррозионная стойкость и ярко-желтая окраска, полученная в результате

химической реакции оксида кальция и хромового ангидрида при температуре 500-600⁰С [5, 6].

Таким образом, в ходе анализа литературных источников и патентов, можно сделать вывод, что использование алюминия, цинка, хрома и т.д. в структуре ЛКМ очень перспективно. Наибольшей востребованностью, обладает трехвалентный хром, так как он обладает противокоррозионными показателями, высокой огнеупорностью и защитой от вымывания водой и агрессивными жидкостями.

Промышленные отходы – отработанный алюмохромовый катализатор, является ценным ресурсом, с целью получения композитов особого назначения. Наибольшее применение остатков даст возможность уменьшить объем образующихся отходов и перейти к ресурсосберегающим безотходным технологиям.

Были так же проанализированы способы восстановления хромсодержащих отходов. Разработаны методы обезвреживания хромового катализатора в присутствии восстановителя диоксида серы под влиянием температур [26].

Существует метод восстановления отработанных алюмохромовых катализаторов – оксидом углерода (II). Реакция протекает при температурах 350-450⁰С. Однако, чтобы повысить селективность, данной реакции, ее нужно проводить при давлении (2,7-4,2МПа) и избытке СО. Продолжительность обработки составляет около часа. Недостатком данного способа, является высокая токсичность СО, следовательно, необходим жесткий контроль за состоянием безопасности. Помимо этого, существует вероятность перехода хрома с трехвалентного состояния обратно в шестивалентный хром [2].

Так же существует способ обезвреживания отработанных отходов хрома всевозможными непредельными компонентами при температуре 200-300⁰С и давлении 5МПа. Реакция протекает примерно 10 минут, но существует вероятность окисления продуктов реакции.



Рисунок 10 — Существующие методы восстановления и утилизации хромсодержащих отходов

Шестивалентный и трехвалентный хром часто присутствуют в жидких промышленных отходах гальванических и металлообрабатывающих заводов. Поскольку хром, наряду с большинством тяжелых металлов, считается токсичным, многими промышленно развитыми странами установлены предельные значения выбросов как для Cr (III), так и для Cr (VI) [61].

Обычная обработка использованных гальванических ванн и ванн для анодирования, содержащих хром, состоит из четырех этапов, включая восстановление Cr (VI) до Cr (III), осаждение Cr (III) в виде Cr(OH)₃ при высоком pH, седиментацию нерастворимого гидроксида металла и, наконец, утилизация обезвоженного осадка. Основными недостатками традиционной обработки являются высокая стоимость безопасной утилизации токсичных отходов, высокая стоимость химикатов, используемых для восстановления Cr(VI) и неполное восстановление Cr (VI) [21, 23]. Жидкие отходы, содержащие относительно низкую концентрацию Cr (VI), обычно обрабатывают с помощью

ионообменных смол, преимущество которых заключается в извлечении хромовой кислоты, но стоимость такого процесса остается высокой, так как главным образом зависит от стоимости смол.

Недостатками основных способов восстановления и утилизации хромосодержащих отходов, заключается в образовании второстепенных опасных отходов, которые требуют финансовые траты на захоронение или утилизацию. Сжигание ведет за собою образование углекислого газа, который накапливается в атмосфере воздуха. Так же в результате этих методов утилизации, может возникнуть проблема с неполным удалением токсичных элементов, конструкционная сложность исполнения оборудования и др [13].

Более эффективным способом утилизации хромосодержащих отходов, является химический метод. Для выявления достоинств и недостатков патентов, необходимо провести сравнительный анализ изобретений, который представлен в таблице 8.

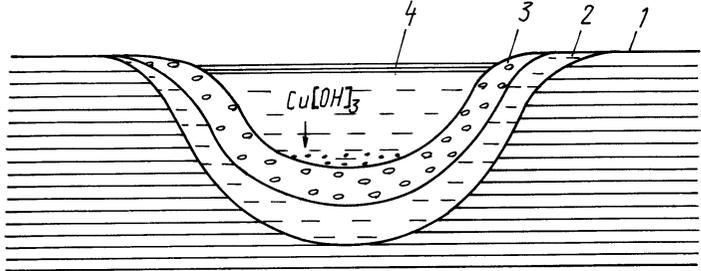
Таблица 8 – Сравнительный анализ изобретений

Название изобретения	Описание	Достоинства	Недостатки
Химический метод утилизации			
Способ утилизации растворов содержащие отработанный шестивалентный хром [28].	Способ заключен в выщелачивании с образованием двух фаз жидкой и твердой. Добавляется реагент – цинк, который восстанавливает шестивалентный хром в трёхвалентный в кислой среде.	Высокая степень очистки	Низкая востребованность в данном продукте из-за высокой себестоимости, так же удаление только одного компонента и образование большого остатка не утилизируемого отхода.
Способ восстановления хрома(+6) в жидких отходах гальванического производства [29].	Способ применим для гальванических производств для утилизации токсичного шестивалентного хрома и обезвреживания этаноламина. Раствор, содержащий шестивалентный хром обрабатывают химическими реагентами, который в свою очередь так же является жидким отходом производства. Полученный раствор выдерживают до тех пор, пока Cr (VI) перейдет в Cr (III).	1. Использование в качестве реагента отход гальванического производства. 2. Нейтрализует два токсичных отхода шестивалентный хром и моноэтаноламин. 3. Низкие энергозатраты	1. Низкая степень очистки 2. Длительное протекание реакции из-за посторонних примесей в реагенте.

Продолжение таблицы 8

Название изобретения	Описание	Достоинства	Недостатки
Способ восстановления Cr (VI) содержащего в отработанных растворах [30].	Способ основан на утилизации отработанных растворов содержащих шестивалентный хром, путем восстановления Cr (VI) до Cr (III). Раствор, содержащий токсичный хром смешивают с серной кислотой до pH=1-2 и с сточными водами производств, отходами которых являются антибиотики, в состав которых входят ампициллин, оксациллин, цефазолин. Процесс ведут при температуре 35-65.	1. Снижение содержания Cr (VI) в растворах. 2. Низкая нагрузка на очистные сооружения. 3. Положительный эффект в виде уменьшения энергозатрат	1. Сложность процесса, из-за многостадийности восстановления. 2. Неполное восстановление шестивалентного хрома
Способ очистки растворов от токсичного хрома [31].	Способ очистки заключается в восстановлении шестивалентного хрома воздействуя на него железом. Электромагнит создавая магнитное поле восстанавливает Cr (6+) с образованием нерастворимого осадка.	Дешевизна и простота в исполнении. В качестве реагента можно применить пластиковую емкость, а в качестве реагента отработанное железо и сталь.	Низкая степень очистки, значительные энергетические затраты, долгий процесс очистки.

Продолжение таблицы 8

Название изобретения	Описание	Достоинства	Недостатки
Биологические методы комбинированные с захоронением			
<p>Водоем-хранилище для очистки стоков от хрома [32].</p>	 <p>Изобретение относится к хранилищу сточных вод, содержащие токсичный хром. Водоем представляет собой котлован, где 1 – естественный грунт; 2 – слой глины-иллит; 3 – слой сульфатной породы; 4 – сине-зеленый водоросли. Процесс заключается в реакции сульфатов из слоя щебня ангидрита с органическими веществами, которые дают сине-зеленые водоросли.</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Котлован прост по конструкции. 2. Доступность и дешевизна природных материалов. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Нецелесообразная утилизация токсичного хрома, из-за потери ценных компонентов. 2. Долгое превращение Cr (VI) в Cr (III). 3. Изъятие территории под котлован. 4. Значительные затраты на организацию и монтаж хранилища.
<p>Способ биологической очистки токсичного хрома [33].</p>	<p>Изобретение относится к очистке сточных вод биохимическим методом. Восстановление осуществляется микроорганизмами, иммобилизованными на активном носителе-субстрате.</p>	<p>Дешевый метод очистки.</p>	<p>Очистка применима только при низких концентрациях хрома и при этом низкая эффективность восстановления.</p>

Продолжение таблицы 8

Название изобретения	Описание	Достоинства	Недостатки
Термические методы			
<p>Утилизация отработанного катализатора путем получения водонерастворимого хрома [34]</p>	<p>Способ основан на химической реакции при 600-700⁰С. Сухой отработанный катализатор высушивают от лишней влаги в печи (А) затем обезвоженный катализатор смешивают с химическим реагентом в реакторе (2).</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Доступность и дешевизна реагентов. 2. Простота конструкции. 3. Эффективность восстановления. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Многостадийность процесса 2. Высокие энергозатраты 3. Необходимость накапливания отхода в определенном объеме, для осуществления восстановления. 4. Необходимость разделения восстановленного хрома от солей. 5. Требуется большие капиталовложения в сооружения по очистке и нейтрализации дымовых газов

Продолжение таблицы 8

Название изобретения	Описание	Достоинства	Недостатки
	Основной процесс протекания реакции в реакторе (3) основывается на бескислородном взаимодействии серы и токсичного хрома при 600-70 ⁰ С. Конечным продуктом является смесь трехвалентной хрома с примесью солей серы.		
Утилизация отходов хроматного производства методом черной металлургии [35].	Способ основан на комплексной переработки шлама хроматного производства и железной руды, создавая агломираты шихты. Затем проводят термическую обработки при 1200-1500 ⁰ С. В результате чего восстанавливается шестивалентный хром и далее Cr (III) является связующим компонентом для получения чугуна.	1.Использование отходов для выплавки чугуна. 2. Эффективности восстановления	1. Высокие энергозатраты 2. Ограничения по концентрациям исходных компонентов. 3. Требуется большие капиталовложения в сооружения по очистке и нейтрализации дымовых газов

Исследование изобретений выявило, что лучший метод обезвреживания шестивалентного хрома – метод применения реагентов, потому что реакция протекает с наименьшей затратой времени и дает возможность снизить показатель токсичности катализатора ниже степени ПДК= 0,1 мг/м³ [36].

2.3 Анализ и моделирование метода обезвреживания токсичного хромсодержащего отработанного - алюмохромового катализатора

Для восстановления шестивалентного хрома в трёхвалентный, был выбран восстановитель – гидразин, так как:

- во-первых, разложение происходит без катализатора при небольшом нагревании:



-во-вторых, сильный показатель восстановления обусловлен присутствием степени окисления на азоте (-2);

- в-третьих, легкая пропускная способность в поры отработанного алюмохромового катализатора, что гарантирует абсолютное восстановление (Cr+6);

- в-четвертых, невысокая первоначальная стоимость гидразина.

Уравнение процесса восстановления хрома (VI) в (III):



Максимальное восстановление (Cr6+), в отработанном катализаторе, до (Cr3+), достигалась путём обработки катализатора, потерявшего активность, водным раствором гидразина при температуре до 100 °С.

Присутствие остаточного хрома (VI) проводили фотометрическим и спектрофотометрическим способом. Спектрофотометрический способ, базируется в экстракции хроматов ТБАБ иДФК [50, 51]. Возникновение пика в протяженности волны в 544 нм, соответствует присутствию Cr (VI). Электрофотометрический способ, базируется в измерении оптической

плотности в спектре фиолетового цвета, приобретенного в следствие взаимодействия окисления дифенилкарбазида, ионами шестивалентного хрома. Информация по гидразину N_2H_4 приведена в таблице 9.

Таблица 9 – Характеристика восстановителя - гидразина (N_2H_4)

Наименование	Описание
Химическая формула	N_2H_4
Цвет	Бесцветный
Запах	Неприятный запах
Температура плавления	1,5 °С
Температура плавления	113,5 °С
Плотность	1,004 г/см ³
Растворимость в воде	Неограниченно

С целью сопоставления, показателей качества, сравнение проводили в 2-ух образцах катализатора мелкодисперсного и гранулированного катализатора. Процедура обезвреживания гранулированного катализатора была в следующем: взвешивали навеску 20 г отработанного катализатора с дисперсностью частиц 2,3-2,4 миллиметра содержащая (Cr^{6+}) – 2,35 % масс, затем набрали 3 г гидразина и прилили дистиллированной воды, полученный раствор добавили к сухой навеске катализатора [60]. Полученную смесь грели при температуре 100⁰С в течении 1 часа в колбе с обратным холодильником. Подобным образом обезвреживается и порошковидный алюмохромовый катализатор.

$$N_{\text{обезвреж}} = \frac{Cr_{\text{исх}}^{+6} - Cr_{\text{кон}}^{+6}}{Cr_{\text{исх}}^{+6}} 100\% \quad (9)$$

Анализ содержания (Cr^{6+}) в катализаторе проводили по ТУ 38.103706 90. Определение массовой доли оксида хрома (VI) основано на восстановлении шестивалентного хрома в трехвалентный. Брали навеску сухого нерастворимого катализатора 9,7 г к ней прилили концентрированную серную кислоту 25мл и 10 мл раствора пиррофосфорнокислого натрия, раствор перемешивали и приливали по каплям 10 мл KI, всю смесь перемешивали и на 5 мин поставили в темное место. Затем добавляли в колбу

100 мл дистиллированной воды и титровали выделившейся йод раствором тиосульфата натрия в присутствии 2 мл крахмала до обесцвечивания раствора. Титровали до изменения окраски [57]. Массовую долю шестивалентного хрома (X) в процентах в пересчете на CrO₃ вычисляли по формуле

$$X = \frac{(V-V_1) \cdot 0,000333 \cdot 100}{m} \quad (10)$$

где V, V₁ - объем раствора тиосульфата натрия концентрации c(Na₂S₂O₃) = 0,01 моль/дм³, израсходованной на титрование в рабочем и контрольном опыте, соответственно, см³;

0,000333 - масса CrO₃, соответствующая 1 см³ раствора тиосульфата натрия концентрации точно c(Na₂S₂O₃) = 0,01 моль/дм³;

m = масса катализатора, взятого на анализ, г;

Вычисление проводили с точностью до второго десятичного знака. За результат анализа принимали результат одного определения [57, 14]

2.3.1 Результаты эксперимента по удалению токсичного хрома (VI)

Исследования показали, что для восстановления токсичного шестивалентного хрома наилучший способ применение химических реагентов. Наиболее эффективным реагентом по активности оказался гидразин.

Опыт 1. Процедура восстановления гранулированного катализатора проводится в определенном порядке: брали навеску 20 г катализатора с дисперсностью частиц 2,2-2,3 мм с содержанием шестивалентного хрома - 2,34 % масс, затем к образцу прилили 100 мл дистиллированной воды, содержащей 3 г N₂H₄, после чего рассматриваемый объект нагревали при 100 °С в течение 1 часа. Проводили анализ содержания шестивалентного хрома, после реакции в катализаторе составило 0,05% масс. Определяли степень обезвреживания (степень превращения Cr⁶⁺ в (Cr³⁺)). Результаты сведены в таблицу 10.

Опыт 2. Процесс обезвреживания пылевидного катализатора проводят в условиях опыта 1. Брали навеску 20 г пылевидного катализатора с частицами дисперсией 40-315 мкм с содержанием (Cr^{6+}) - 3,5 % масс, затем к образцу прилили 100 мл дистиллированной воды, содержащей 10 г гидразина, после чего исследуемый образец нагревали при 100°C в течение 1 часа в колбе с обратным холодильником. Анализировали содержание (Cr^{6+}) в катализаторе и в фильтрате. Содержание (Cr^{6+}) в катализаторе в после обработки составило 0,02 % масс. Определяли степень обезвреживания (степень системы превращения Cr^{6+}) в (Cr^{3+})).

Опыт 3. Обезвреживание хромсодержащего катализатора проводили в условиях опыта 2. Брали навеску 100 г пылевидного хромсодержащего катализатора с дисперсией частиц 40-315 мкм с содержанием (Cr^{6+}) - 0,5%масс и прилили к нему 100 мл дистиллированной воды с 1 г гидразина. Полученный раствор в течении 3 часов перемешивали, после чего сутки отстаивал. Анализ проводился на содержание шестивалентного хрома в растворе (фильтрате) и в отстоявшемся катализаторе. Содержание Cr (VI) в катализаторе не обнаружено.

Опыт 4. Основан на опыте 3. Брали навеску сухого катализатора 50 г с дисперсностью частиц 58-324 мкм, в котором содержится Cr (VI) – 0,34%масс приливали 100 мл дистиллированной воды с 0,5г реагента гидразина. Полученный раствор периодически перемешивали в течение 12 часов. Анализ проводился на содержание шестивалентного хрома в растворе (фильтрате) и в отстоявшемся катализаторе. Содержание Cr (VI) в катализаторе не обнаружено.

Анализировали катализатор на присутствие шестивалентного хрома по ТУ 6-68-170-00. Все результаты по опытам внесены в таблицу 10.

Таблица 10 – Определение степени обезвреживания алюмохромового катализатора

Параметры	Опыты			
	1	2	3	4
Исходное содержание (Cr 6+) в катализаторе, % масс	2,35	3,4	0,5	0,34
Содержание (Cr 6+) в катализаторе после обработки, % масс	0,06	0,03	Отсут	Отсут
Степень обезвреживания, % отн.	97,78	99,5	99,7	99,7
Содержание (Cr 6+) в фильтрате, % масс	Отсут	Отсут	Отсут	Отсут

По результатам проведенных опытов, обработка отработанного хромового катализатора, предложенным способом, позволяет достичь степени удаления токсичных соединений Cr⁶⁺ до 99,7 места %. Этот метод прост в исполнении и экономичен в оснащении. Для дополнительного убеждения, что шестивалентный хром отсутствует, провели анализ реакционного взаимодействия хромат-ионов и перекиси водорода с образованием синей надхромной кислоты, которая устойчива к растворителю 4метил-2-пентанон. Полученные результаты показывают, что при 100 °С и продолжительности 1 час качественный анализ определения Cr (VI) в катализаторе показывает отсутствие следов шестивалентного хрома. Так же полное восстановление Cr(VI) осуществляется и в водном фильтрате. Таким образом этим способом можно производить очистку промышленных стоков от опасного шестивалентного хрома.

В первую очередь сравнили отработанный пылевидный катализатор ИМ - 2201, как пигмент для ЛКМ. Характеристики внесли в таблицу 11.

Таблица 11 – Показатели свойств порошков по ГОСТ Р 52129-2003

Наименование показателя	Значение для порошка марки		Отработанный Катализатор ИМ-2201
	МП-1	МП-2	
Зерновой состав, % по массе:			
Мельче 1,25 мм	Не менее 100	Не менее 95	99,8
Мельче 0,315 мм	Не менее 90	От 80 до 95	94,6
Мельче 0,071 мм	От 70 до 80	Не менее 60	61,8
Пористость, %, не более	34	39	39
Влажность, % по массе, не более	1,0	2,5	1,2

Оценка физико-химических характеристик каталитических порошков, базирующихся на отработанном алюмохромовом катализаторе, демонстрирует их применения как пигмента для ЛКМ [54].

2.4 Статистические методы планирования и проверки экспериментальных данных по выявлению степени обезвреживания токсичного отхода — отработанного алюмохромового катализатора

После изучения объекта исследования и его физической составляющей, необходимо получить экспериментальные данные о действии различных факторов на систему. Использование современных статистических методов планирования многофакторных экспериментов позволяет упростить выбор тех факторов, который влияют на систему и отбросить незначительно влияющие на систему показатели. Многофакторное планирование дает возможность активно участвовать в исследуемом процессе и в значительной мере упрощает задачу отыскания оптимальных условий системы его протекания. Благодаря моделированию эксперимента, нахождение математической модели не требует серьёзных расчетов. Для обработки результатов экспериментальных исследований использовалась методика полного факторного эксперимента. В ходе исследований был проведен

полный факторный эксперимент. Факторы, на которые обратили внимание в ходе исследования, были выбраны доза реагента, температура и время.

Результирующей функцией степень обезвреживания катализатора. Согласно предварительным исследованиям функции отклика должны быть нелинейными, то факторы имели три уровня варьирования, представленные в таблице 12.

Таблица 12 – Факторы и уровни их варьирования

Факторы	Доза реагента (m)	Температура (W)	Время (v)
Обозначение	x_1	x_2	x_3
Верхний уровень (+1)	3	100	2
Основной уровень (0)	2	80	1,5
Нижний уровень (-1)	1	60	1

Для нахождения коэффициентов полинома использовался ортогональный центрально-композиционный план второго порядка, указанный в таблице 13.

Таблица 13 – Матрица ортогонального центрально-композиционного плана второго порядка и результаты экспериментов

№ опыта	X1	X2	X3	$x'_1 = x_1^2 - d$	$x'_2 = x_2^2 - d$	$x'_3 = x_3^2 - d$	Степень обезвреживания катализатора.
							Y
1	+	+	+	0,2723	0,2723	0,2723	97,00
2	-	+	+	0,2723	0,2723	0,2723	84,00
3	+	-	+	0,2723	0,2723	0,2723	63,00
4	-	-	+	0,2723	0,2723	0,2723	100,00
5	+	+	-	0,2723	0,2723	0,2723	50,00
6	-	+	-	0,2723	0,2723	0,2723	65,00
7	+	-	-	0,2723	0,2723	0,2723	79,00
8	-	-	-	0,2723	0,2723	0,2723	67,00
9	1,2213	0	0	0,2723	-0,7277	-0,7277	73,00
10	-1,2213	0	0	0,2723	-0,7277	-0,7277	92,00
11	0	1,2213	0	-0,7277	-0,7277	-0,7277	58,00
12	0	-1,2213	0	-0,7277	-0,7277	-0,7277	98,00
13	0	0	1,2213	-0,7277	-0,7277	0,7504	95,00
14	0	0	-1,2213	-0,7277	-0,7277	0,7504	88,00
15	0	0	0	-0,7277	-0,7277	-0,7277	77,00

Ортогональное планирование позволяет получить независимые оценки коэффициентов регрессии с минимальной дисперсией. Ортогональность центрально-композиционного плана обеспечивается соответствующим подбором плеча (для трех факторов $a = 1,2213$) и специальным преобразованием квадратичных переменных X_2 по выражению

$$x'_i = x_i^2 - d \quad (11)$$

где d – поправка, зависящая от числа факторов, для трех факторов $d = 0,7277$. Значимость коэффициентов регрессии проверялась по критерию Стьюдента. В нашем случае для 3-х степеней свободы и 95%-ном уровне значимости $t = 2,776445105$. Общий вид функции для факторов матрицы ортогонального центрально-композиционного плана второго порядка будет иметь следующий вид:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^3 \quad (12)$$

Таблица 14 – Проверка значимости коэффициентов регрессии по факторной обработке

Коэффициенты регрессии	Проверка коэффициентов регрессии по критерию Стьюдента		
	Численное значение	$S^2\{b_i\}$	$ b_i / \sqrt{S^2\{b_i\}}$
b0	77,986	0,8	44,93
b1	-4,583	1,09545	-4,37
b2	-5,7357	1,09545	-5,45
b3	8,35352	1,09545	7,98
b12	3,125	1,5	2,55
b13	-2,875	1,5	-2,35
b23	5,875	1,5	4,8
b123	9,625	1,5	7,91
b11	-3,701	2,76	-2,32
b22	-6,403	2,76	-3,93
b33	2,405	2,76	1,47

Из таблицы 14 видно, что значимыми коэффициентами являются b_0 , b_1 , b_2 , b_3 , b_{23} , b_{123} , b_{22} .

Уравнение регрессии будет выглядеть следующим образом:

$$Y_1 = 78.133 - 4,573_{x_1} - 5,736_{x_2} + 8,354_{x_3} + 9,625_{x_1x_2x_3} - 6,403_{x_2^2} \quad (13)$$

Адекватность полученных уравнений проверялась по критерию Фишера. В нашем случае при $f_1=15-3-1=11$; $f_2=3-1=1$ и 95%-ном уровне значимости $F = 19,4$. Дисперсия адекватности определялась по методике, предложенной в работах [139]. Значения выходного параметра, вычисленные по уравнению регрессии, представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Расчет дисперсии адекватности

№ опыта	Y		
	y_u	\widehat{y}_u	$(y_u - \widehat{y}_u)^2$
1	96,00	87,5	71,98035
2	83,00	83,6	0,311926917
3	62,00	98,7	1346,224273
4	100,00	107,8	61,41217639
5	50,00	52,9	8,47898925
6	64,00	62,1	3,773202958
7	78,00	77,2	0,656178664
8	66,00	86,3	413,537219
9	72,00	74,8	7,932156
10	91,00	85,9	25,68414477
11	58,00	65,7	74,31186821
12	97,00	95,3	8,248262413
13	95,00	93,3	0,313184609
14	88,00	67,5	387,7716658
15	77,00	80,1	40,63080017

Расчетные значения критерия Фишера составили: $F = 18,57$. Значит, полученное уравнение регрессии адекватно описывает процесс, в пределах исследуемой области. Для удобства расчетов запишем уравнения регрессии в раскодированном варианте:

$$Y_1 = 270,152 - 110,927_m - 0,921_w - 217,707_v + 1,444_m * W + 7m * v + 2,513_w * v - 0,963_m * W * v - 0,0168_w^2 \quad (14)$$

Построение диаграмм, а именно поверхностей отклика, представлены на рисунках 12 – 17, в которых изменялись лишь 2 фактора.

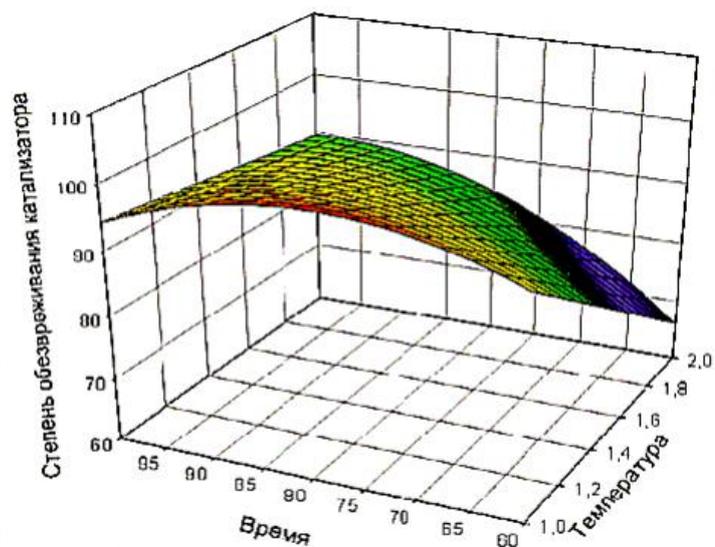


Рисунок 12 – Диаграмма обезвреживания катализатора, зависящая от времени и температуры

$$Y_1 = 48,298 + 1,967W - 63,7v + 0,594W * v - 0,016W^2 \quad (15)$$

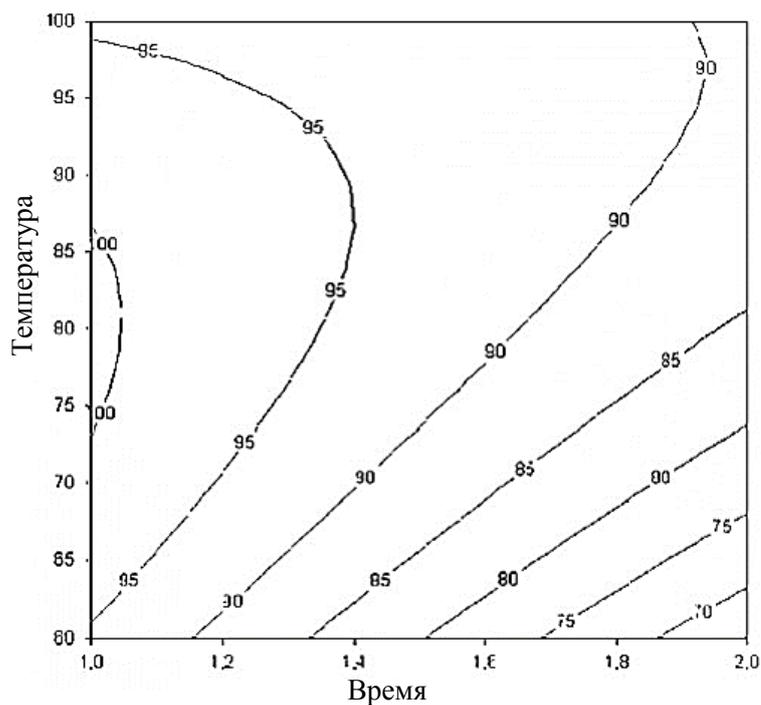


Рисунок 13 – Сечение отклика обезвреживания катализатора, зависящая от времени и температуры

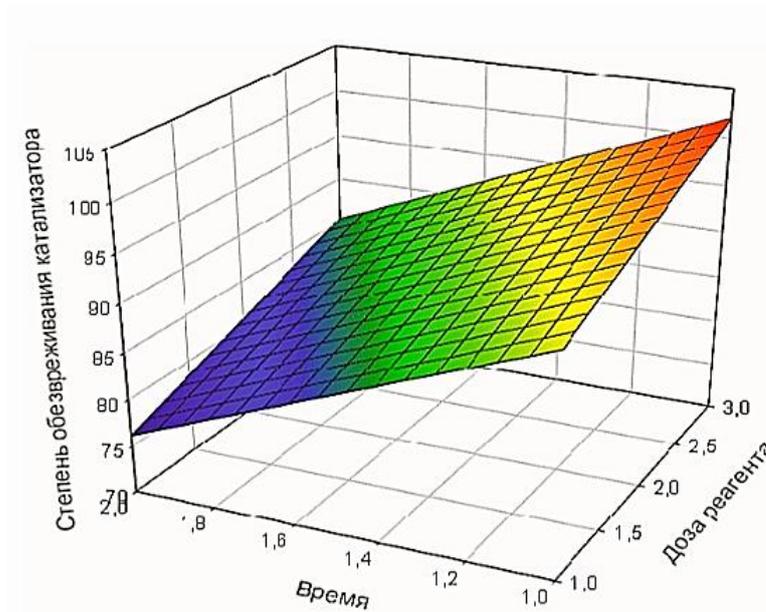


Рисунок 14 – Диаграмма обезвреживания катализатора, зависящая от времени и дозы гидразина

$$Y = 94,05 + 4,57m - 16,71v \quad (16)$$

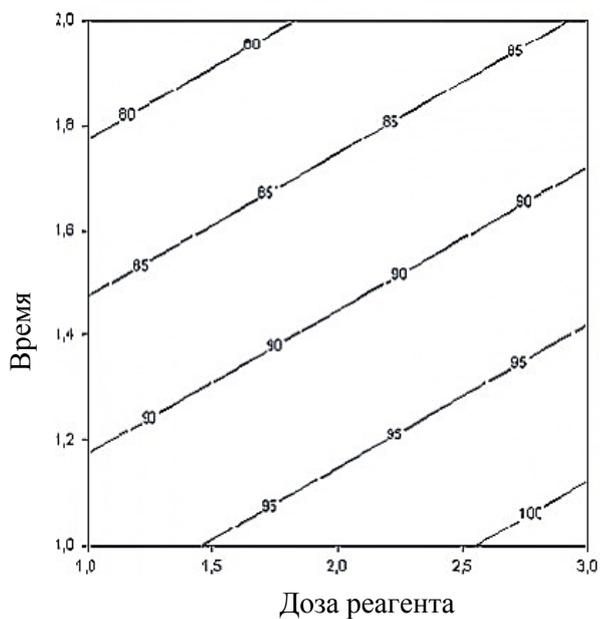


Рисунок 15 – Сечение отлика обезвреживания катализатора, зависящая от времени и дозы гидразина

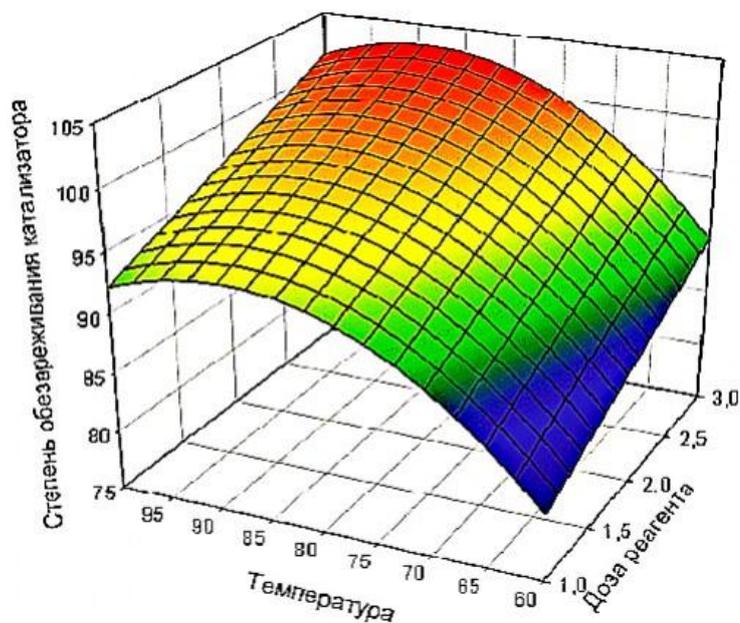


Рисунок 16 – Диаграмма обезвреживания катализатора, зависящая от температуры и дозы гидразина

$$Y_1 = -56,41 + 4,57m + 2,85W - 0,016W^2 \quad (17)$$

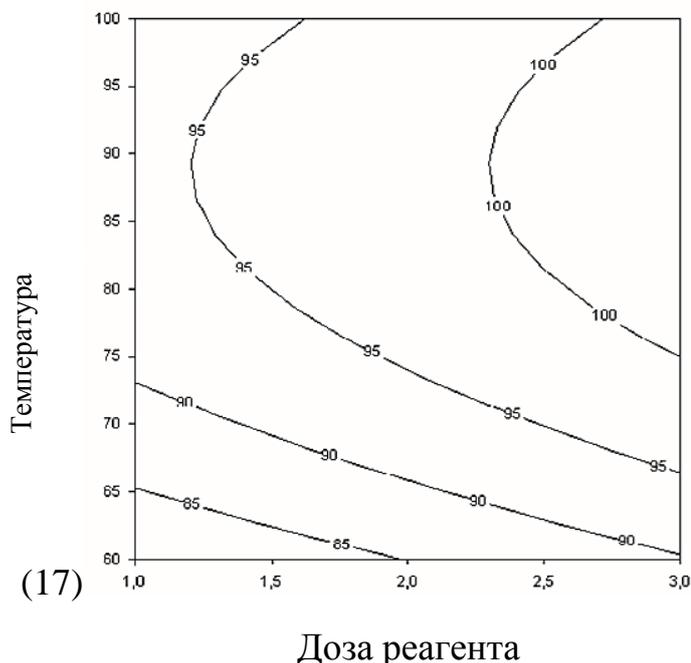


Рисунок 17 – Сечение отклика обезвреживания катализатора, зависящая от температуры и дозы гидразина

В ходе проведенных экспериментов, можно построить математическую модель степени восстановления шестивалентного хрома, которая показывает значения факторов, при которых осуществима максимальная селективность.

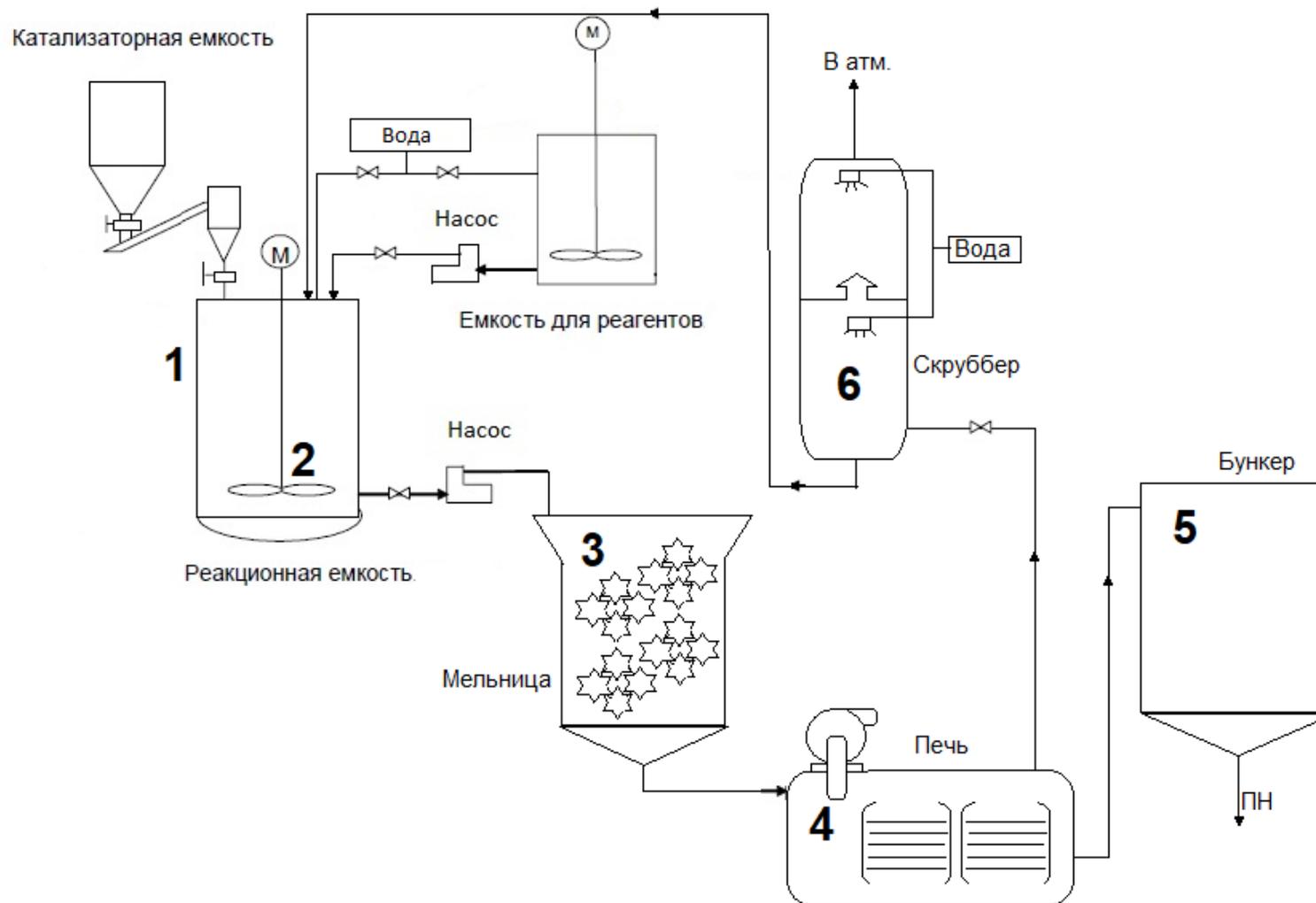
Для обеспечения обезвреживания необходимо: дозы реагента — 2,2- 3% масс; реакцию проводить при температуре — 70-90 °С, в течение — 1-1,45 часа.

2.5 Технологическое решение по утилизации хромсодержащих отходов

Базируясь на полученных результатах исследования, можно предоставить решение утилизации отработанного катализатора, а именно технологическое получение пигмента-накопителя, представлены на рисунке 18.

Научно-техническая процедура изготовления ПН содержит последующие этапы:

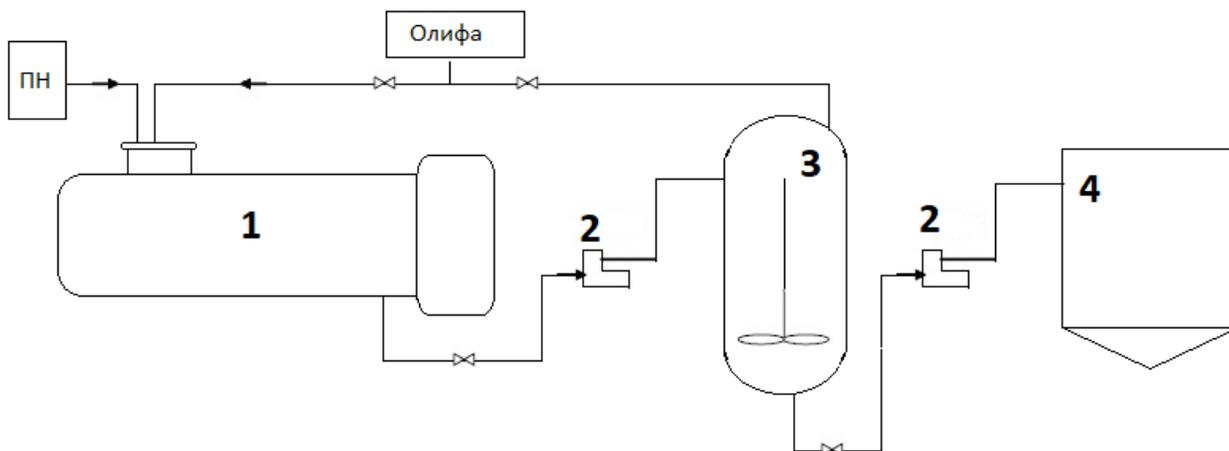
1. Обезвреживание отхода хрома – гидразином при температуре 80 °С, с предварительным измельчением и перемешивании.
2. Истирание массы до дисперсности частиц 30-40 нкм.
3. Высушивание массы в печах перегревания при 200-250 °С



1 – Емкость; 2 – Шнек; 3 – Мельница; 4 – Печь; 5 – Бункер; 6 – Скруббер

Рисунок 18 – Схема производства ПН

2.5.1 Разработка технологического устройства для получения масляных красок



1 – Шаровая мельница; 2 – Насос; 3 – Смеситель; 4 – Бункер

Рисунок 19 – Принципиальная схема получения масляных красок

Технологический процесс получения красок готовых к применению с использованием мельниц включает следующие стадии:

1. Предварительное измельчение и перемешивание пигмента с олифой в мельнице со шнеками.
2. Перекачивание в емкость 3, где происходит насыщение краски
3. Перекачивание краски в бункер. Для дальнейшего использования.

2.5.2 Использование отработанного хромсодержащего отхода в качестве пигментов и наполнителей в составе ЛКМ

Для проведения исследований применения отходов алюмохромового катализатора в структуре ЛКМ, проведем сравнительный анализ существующего пигмента и катализатор с разной дисперсностью частиц. Полученные результаты внесли в таблицу 16.

Таблица 16 – Сравнительная характеристика хромсодержащего отхода (отработанного катализатора) и пигмента

Показатели	Пигмент	Катализатор, менее 58 мкм	Катализатор, менее 73 мкм
Массовая доля общего хрома в пересчете на Cr_2O_3 , %, не менее	98	15-20	15-20
Массовая доля веществ, растворимых в воде, %, не более	0,1-0,3	4,38	2,3
Среда, pH водного раствора	6,5-8,5	6,9	7,1
Маслоемкость, г/100г, не более	26	25-27	47-51
Укрывистость, г/м, не более:			
На льняном масле	12-15	20,7	126
На олифе	-	68	165

По данным таблицы, катализатор с дисперсностью частиц меньше 58 мкм, не соответствует характеристикам.

Катализатор с дисперсностью частиц менее 73 мкм, обладает маслоемкостью в 2 раза больше чем у пигментной, а так же характеристика укрывистости в 10 раз превышает пигментной Cr_2O_3 . В ходе анализа, у катализаторной пыли, показатель впитывания масла не превышает нормы, а ее коэффициент укрывистости в 5 раз выше [54].

В процессе изучения, велись тестирования смеси пигмента накопителя в структуре красок. Результаты экспериментов сведены в таблицах 17.

Нами были изготовлены ЛКМ, с применением алюмохромового пигмента - наполнителя (ПН). В структуру ЛКМ добавляли катализаторную пыль, в качестве пигмента и накопитель. Приготовление масляной краски осуществлялось путем загрузки ПН и олифы в емкость, имеющую перемешивающий механизм, данный опыт длился от полчаса до часу при комнатной температуре. После чего, получившуюся консистенцию истерали.

Полученную краску проверяли на вязкость и укрывистость и готовили разные цвета по рецептурам [64]. Рецептура краски зеленого цвета представлена в таблице 20 и рисунке 13.

Таблица 17 – Рецептура зеленой краски

Состав	% масс
ПН (катализатор менее 73 мкм)	63
Олифа	37

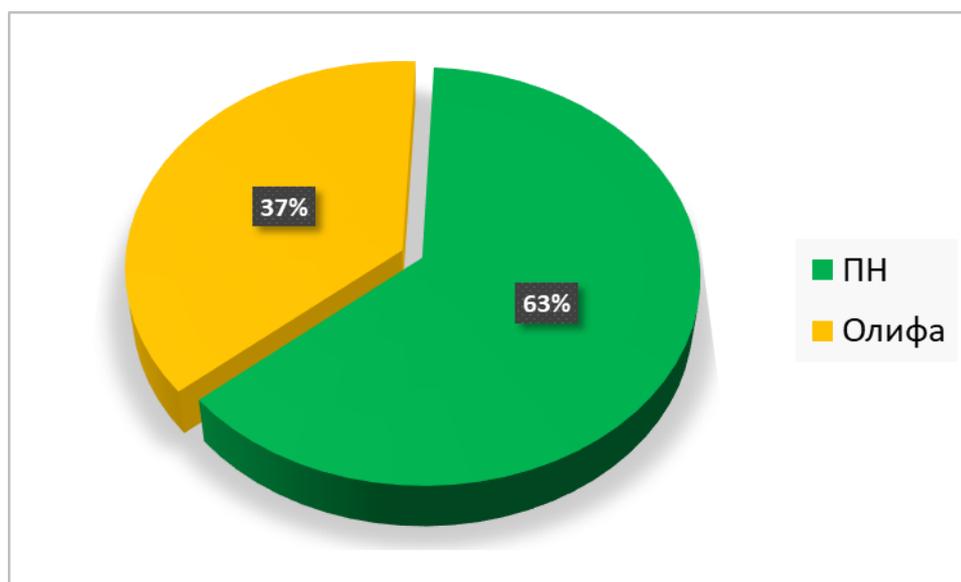


Рисунок 13 – Рецептура краски зеленого цвета

Сравнительные характеристики промышленной масляной краски МА-25 и краски, приготовленной на основе катализаторной пыли и олифы по собственной рецептуре, приведены в таблице 18.

По полученным данным, можно сделать вывод, что характеристика краски полностью совпадают с нормативными показателями МА-25[55-57].

Таблица 18 – Сравнительная характеристика рецептур масляных красок

Нормируемые показатели	МА-25	Рецептура 1
Вязкость при 20	67-143	87
Укрывистость, г/м, не более	85-240	138
Время высыхания при 20, ч, не более	26	14
Водостойкость пленки при 20, ч, не менее	0,7	0,7
Цвет	Матовый, зеленый	Матовый, зеленый
Стойкость пленки к сухому облучению, не менее	3	3

После восстановления шестивалентного хрома и его дальнейшей обработки, полученное сырье можно использовать в ЛКМ, который будет стойким к разным средам и применим в разных областях промышленности.

2.6 Варианты модернизации схемы переработки катализаторного шлама ИМ-2201

Изучив проблему утилизации отработанного катализатора на производстве ООО «Сибур Тольятти», предложили технологическое решение по восстановлению шестивалентного хрома. Установка химического реактора с мешалкой на 1500 литров.

На рисунке 20 представлена принципиальная схема химического реактора с мешалкой для протекания массообменных процессов. Различают три вида реакторов по механизму процесса:

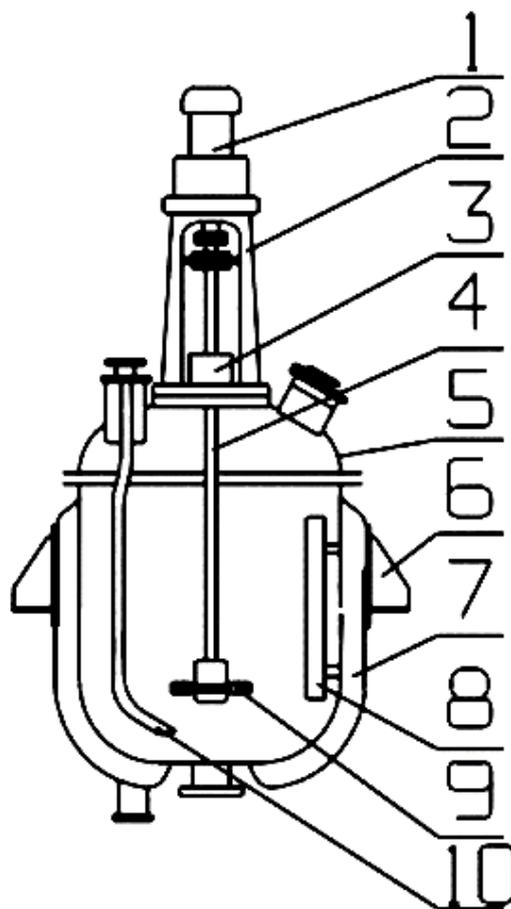
1. Реакторы периодического действия. Его особенностью является протекание реакции при единовременной загрузке сырья. Технологический режим состоит из трех стадий: загрузки сырья; сама химическая реакция и выгрузка готового продукта из системы.

2. Реакторы непрерывного действия. Само название говорит за себя, непрерывно поступает сырье, протекает химическая реакция и отводится готовая продукция. Для таких реакторов особенно важна система безопасности и отсекающих элементах на загрузке и выгрузке компонентов.

3. Полунепрерывные реактора. Характеристика данного аппарата это вспомогательная загрузка или выгрузка компонентов осуществляется периодически, а вторая непрерывно.

Для выбора реактора рассматриваются основные показатели как производительность, селективность, низкие энергозатраты и малая стоимость монтажа.

Для нашей технологической установки были рассмотрены реактора с мешалкой двух типов: винтовые и якорные, которые представлены на рисунках 20,21 и 22.



1-привод;2-стойка привода; 3- уплотнение вала; 4-вал мешалки;5-корпус; 6- опора; 7-гладкая рубашка; 8-отражательная перегородка; 9-мешалка; 10-труда передавливания.

Рисунок 20 - Конструкция химического реактора

Расстояние между лопастью и стенкой реактора 25–150мм. Якорные мешалки используются для перемешивания суспензий с плотностью до 1700 кг/м³. Винтовые мешалки представляют собой винт с лопастями от двух до четырех [58]. Осуществляет перемешивание сред плотностью 1200 кг/м³.

Провели сравнительный анализ мешалок и наиболее менее затратной будет применить якорную мешалку, так как по эффективности она ничем не уступает винтовой [52].

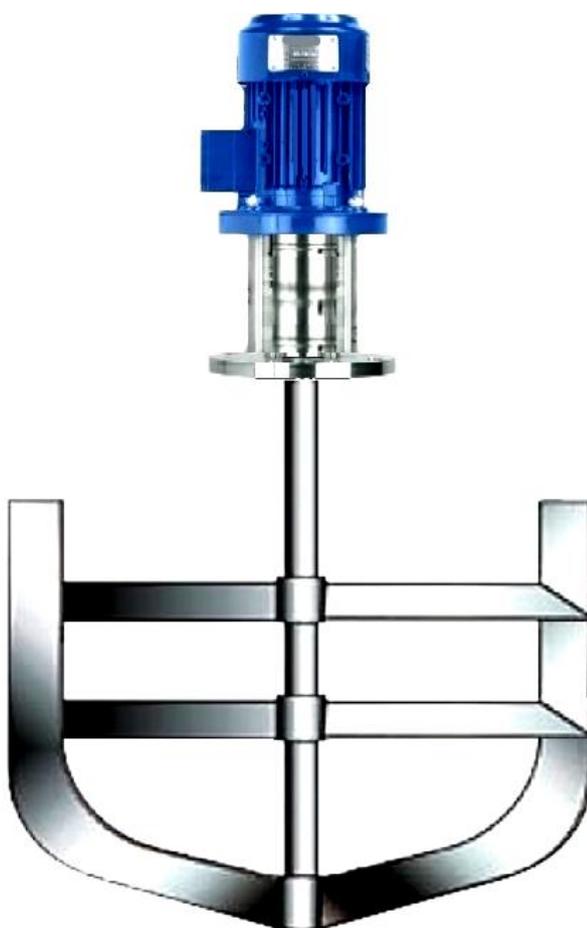


Рисунок 21 – Якорная мешалка для химического реактора



Рисунок 22 – Винтовая мешалка для химического реактора.

2.6.1 Виды эффектов, получаемых от использования хромосодержащих отходов

Исследование экспериментальных данных, демонстрирует, важность утилизации отходов и решение природоохранных задач:

- ликвидации источника воздействия на окружающую среду;
- избежание выхода в свет нового источника влияния на окружающую среду;
- сокращения объемов воздействия на окружающую среду;
- централизации источников воздействия на окружающую среду.

Проблема утилизации токсичных отходов хрома, ориентирована на разрешении трудных задач и позволяет достичь положительных эффектов в: природоохранном, финансовом и сырьевом балансе. Природоохранный эффект сопряжен с усовершенствованием природоохранной ситуации в населенных пунктах Самарской области, согласно 3-ем главным аспектам [58].

Аспект первый – усовершенствование природоохранных показателей в населенных пунктах Самарской области.

Аспект второй – общий благоприятный результат, благодаря осуществлению утилизации отработанного катализатора.

Аспект третий – применение грамотных методов, способов и материалов не обнаруживших использование во всемирной практике.

Решение проблемы утилизации отходов отработанного катализатора, предлагаемым нами способом, позволяет достичь: уменьшение загрязняющего элемента (шестивалентный хром) в разных составляющих окружающей среды, усовершенствование состояния почв, восстановление загрязнённых земель. Переработка хромосодержащих отходов не повлечет за собою: негативных воздействий, суммации либо синергизму загрязняющих элементов, изъятию аграрных ресурсов. В ходе утилизации хромосодержащих отходов, станут использоваться новейшие технологические процессы, апробированные в промышленных масштабах [2].

Экономический эффект достигается, путем понижения расходов на строительство шламонакопителей и захоронения хромосодержащих остатков/ Возможность внедрения, предлагаемой установки по утилизации хромового отхода, даст крупномасштабный экономический результат [45].

В ходе исследований, было выявлено, что ежегодно образуется 2200 тонн отработанного катализатора, для размещения этого отхода необходим к примеру бункер общей площадью 12000 м³, помимо всего этого необходимо разрешения на постройку данного сооружения, и всевозможные финансовые затраты на захоронение, которое составляет 400 долларов за 1 тонну. Постройка сооружения для захоронения составляет 467 тысяч долларов.

Сырьевой эффект показан на рисунке 24.

Рассмотренные все факторы положительного влияния восстановления отработанного хромового катализатора. Данные факторы позволяют решить экологическую и экономическую проблему для Самарской области и РФ:

- позволит увеличить территории, которые ранее отчуждались для отходов;

- позволит расширить рабочие места в области данной установки по восстановлению отхода хрома;
- решит проблему экономике, из-за расширения линейки товарных продуктов на рынке.

Внедрение данной установки в областной округ города Тольятти позволит улучшить обстановку в городе и в регионе.

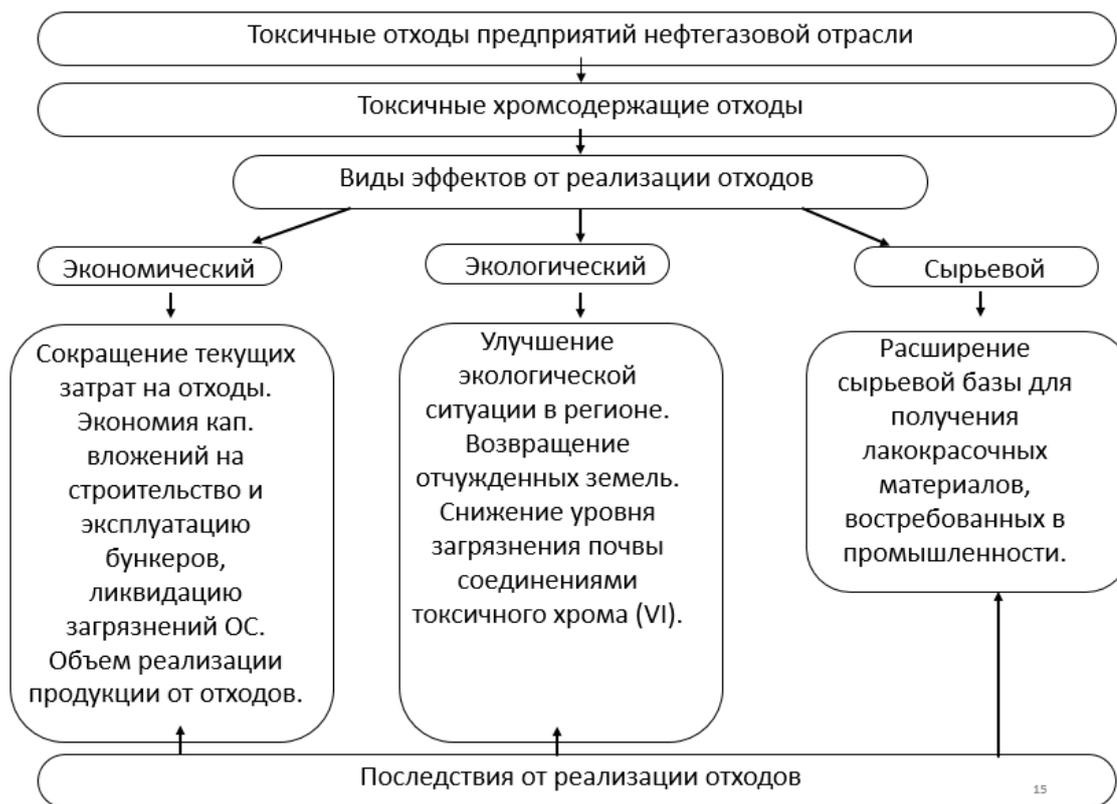


Рисунок 24 – Виды эффектов и основные последствия от реализации хромосодержащих отходов.

2.6.2 Экономическая эффективность

За годы эксплуатации производства только на предприятии захоронения составляют около 500 тыс. тонн. На сегодняшний день приблизительно затрачивается на обеспечение шламонакопителей от 1,5-2 млн. руб./год, не учтен тот факт, что на захоронение одной тонны катализатора необходимо потратить 2500 руб. В 2016 году было открыто новое шламохранилище, взамен старого, так как ранее построенное шламохранилище исчерпало свои мощности. Шламонакопитель рядом с предприятием ООО «Сибур Тольят-

ти», на создание которого было выделено около 38 миллионов рублей. Данный объект требует отведения дополнительных земельных территорий.

Стоимость предложенной в данной работе установки по переработки отработанного катализатора составит 1050000 руб.

1. Реактор с мешалкой – 150000 рублей.
2. Емкость под реагент – 100000 рублей.
3. Мельница для измельчения катализатора – 150000 рублей.
4. Печь – 200000 рублей.
5. Насосы 5 шт. – 450000 рублей

При использовании химических реагентов на каждую 1,25 тонну шлама будет расходоваться NH -40 кг (380 руб).

В год производится 110000 тонн изобутилена, на каждую тонну изобутилена образуется 22 кг катализаторного шлама, тогда в год 2420 тонн:

Следовательно затраты в пересчете на год составят:

$$2420/1,25=1936 \quad (13)$$

$$1936 \cdot 380=735680 \text{ рублей} \quad (14)$$

Если сопоставить затраты на создание шламохранилища и его эксплуатационную мощность в 30 лет и стоимость в 30 млн. рублей с предлагаемой нами установкой, то получим выгоду:

Если сравнить с затратами на создание нового шламохранилища, у которого срок эксплуатации рассчитан на 35 лет и стоимость создания составляет 40 миллионов рублей, то при использовании предложенного нами технологического решения получим выгоду в размере 14879600 рублей:

$$735680 \cdot 30=22070400 \text{ рублей} \quad (18)$$

$$38000000 - (22070400+1050000) =14879600 \text{ рублей} \quad (19)$$

Данный способ переработки позволит использовать шлам в качестве товарной продукции, что решает экономические проблемы производства и позволяет снизить негативное воздействие катализаторного шлама на окружающую среду при сбросе в шламонакопитель.

2.7 Выводы по второй главе

1. Предложен способ восстановления шестивалентного хрома из алюмохромового отработанного катализатора, гидразином. Превосходство метода является то, что сохраняются все полезные элементы, а именно происходит превращение токсичного шестивалентного хрома в трёхвалентный. Кроме того данный способ прост в аппаратурном исполнении, применение распространенных материалов и отсутствие энергетических затрат.

2. Проведен сравнительный анализ методов обезвреживания токсичных алюмохромовых катализаторов на удаление (Cr^{6+}), выявлены их недостатки.

3. Внедрение данной установки, позволит улучшить экологическую обстановку в городском округе Тольятти.

4. Получение ЛКМ на основе восстановленного катализатора, позволит расширить ассортимент на рынке, следовательно, принесет прибыль.

5. Просчитана математическая модель зависимости степени восстановления от дозы реагента — 2,2 — 3% масс; температуры — 70 -90°C; времени — 1 — 1,45 часа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результатами исследования являются:

1. Обоснована актуальность и возможность утилизации хромсодержащих отходов, что обусловлено увеличением числа токсичных отходов, негативно влияющих на окружающую среду.

2. Утилизация и рециклинг хромсодержащих отходов, позволит их использование, как вторичного сырья для получения продукта, конкурентоспособного на отечественном рынке.

3. Представлено влияние токсичных хромсодержащих отходов – на окружающую среду.

4. Представлена сравнительная характеристика активности, содержания хрома в отработанном алюмохромовом катализаторе.

5. Проведен сравнительный анализ методов обезвреживания токсичных алюмохромовых катализаторов на удаление (Cr^{6+}), выявлены их недостатки

6. Предложен способ восстановления шестивалентного хрома из алюмохромового отработанного катализатора гидразином. Превосходство метода является то, что сохраняются все полезные элементы, а именно происходит превращение токсичного шестивалентного хрома в трёхвалентный. Кроме того данный способ прост в аппаратном исполнении, применение распространенных материалов и отсутствие энергетических затрат.

7. Испробован и предложен способы проведения эксперимента на получение пигмента, полученного из отработанного хромсодержащего отхода.

8. Внедрение данной установки по восстановлению отходов хрома позволит улучшить экологическую обстановку в городском округе Тольятти

9. Осуществление получения ЛКМ на основе восстановленного катализатора хрома, позволит расширить ассортимент на рынке, следовательно принесет прибыль.

10. Просчитана математическая модель зависимости степени восстановления от дозы реагента — 2,2 — 3% масс; температуры — 70 - 90°C; времени — 1 — 1,45 часа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Абдулаев, Р.З. Показатели качества стабильности химических предприятий//Нефтегазовая индустрия – 2011. - №3. – С.13.
2. Аверко, Л.А. Химия и технология синтетического каучука. М.: Химия, Колос, 2008.357 с.
3. Адеева, Л.Н. Научные и практические основы экологических технологий комплексной переработки производственных отходов в крупном промышленном регионе /Под ред. А.М. Шелехова. – 2002 – 241 с.
4. Астапенко, А.М. Принципиальная стратегия совершенствования России / под ред. Казапенко М.В. – М., 200. – С. 161.
5. Астимова, Е.К. Современные подходы к утилизации промышленных отходов / Астимова Е.К места // Экология отличительным и жизнь.. – 2003. - №14. – С. 15-21.
6. Квашиков, В.И Биологическая очистка хромсодержащих промышленных сточных вод / . и др. – К.: Наукова думка, 1990 – 112 с.
7. Богоященский, Г.А. Ресурсосберегающие технологии. – 2010. – №7. С. 11-19.
8. Быстролюбов, Д.Е. Мониторинг отходов производства и потребления// Проблемы истощения природных ресурсов. – 2003. – №4. – С. – 14-22
9. Вестаковский, Л.П. Технологии утилизации промышленных отходов и извлечение ценных компонентов Ресурсосберегающие технологии. – 2008. – 178 с.
10. Волошин, Е.И. Мониторинг хрома в почвах средней Сибири // Агрехимический вестник. – 2001. – № 2. – С. 29–32.
11. Воробьев, Н.К. Техносферная защита окружающей среды и природоохранные мероприятия // Инженерная элементы экология. – 2012. – 210 с.

12. Ворошилов, М.В. Обращение с отходами производства нефтегазовой отрасли / ВИНТИ. – 2007. – С. 27-43.
13. Гандурина, Л.В., Фомичева Е.В. Интенсификация физико-механической очистки сточных вод / Водоснабжение и санитарная техника. – 1994. – № 4.– С. 14 – 15
14. Грушко, Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. – Л.: Химия, 1979. – 161 с.
15. Глядичев, Н.А. Полигоны для захоронения отходов их структурная цепь в сфере взаимодействия с отходами / ВИНТИ. – 2006. – 135 с.
16. Грушевский, В.Э. Показатели качества сточных вод на присутствие шестивалентного хрома. – 1997. – 162 с.
17. Губанов, В.С. Сравнительная характеристика методов утилизации промышленных отходов. – 2002. - №1. – С. 42-51.
18. Данилова, И.Ф. Утилизация отходов в России, опирающаяся на зарубежные технологии / ВИНТИ. – 2007. – С. 73-89.
19. Девятеров, А.Г. Современный подход к управлению отходами производства// Экономика и экология. – 2005. - №4. – С. 33-38.
20. Деминов, Л. А. Проблема окружающей среды// Утилизация отходов . – 2009. – 167 с.
21. Десяткин, А. А. Разработка технологии утилизации нефтяных шламов: Дисс. канд. техн. н.–2004.– 220 с
22. Думова, А.Д. Стратегия перехода России к безотходному производству. – 2009. – С. 45-84.
23. Краснокутская, О.Н., Кузьмич, М.А., Выродова Л.П. Хром в объектах окружающей среды // Агрехимия. – 1990. – № 2. – С. 128–140.
24. Минискина, О.В. Комплексное применение утилизированных отходов в качестве вторичных ресурсов // Отечественные записки. – 2003. – 327 с.

25. Мясников, В.М. Утилизация промышленных и бытовых отходов. – 2002. – С. 87-102.
26. Патент 4205869 ФРГ, МКИ5 С 02 G 53/00 Способ извлечения ценных металлов из отработанных катализаторов. Оpubл.26.07.95.
27. Патент RU 213861. Способ охлаждения контактного газа дегидрирования углеводородов / А.Г. Гавриянов, А.О. Строчкий. 156 Оpub. 13.11.1997. - 9 с.
28. Патент 2491232 RU C02F1/62, C02F1/70 Способ восстановления Cr (VI) содержащего в отработанных растворах / Перелыгин, Ю.П, Киреев, С.Ю и др. Оpub 17.02.2013, - 8с
29. Патент 2550890 RU C02F1/62, C02F1/48 Способ очистки растворов от токсичного хрома / Кисель, А.А, Юдаков, А.А и др. Оpub. 20.05.2015.- 7 с.
30. Патент 2142395 RU B65G 5/00 Водоем-хранилище для очистки стоков от хрома / Кропачев, А.М. Оpub. 10.12.1999. – 4 с.
31. Патент 1560488 RU C02F3/34 Способ биологической очистки раствора содержащий токсичный хром / Серпокрылов, Н.С., Суржко О.А. Оpub. 22.04.2008. – 8 с.
32. Патент 2084551 RU C22B34/32 Утилизация отработанного катализатора путем получения водонерастворимого хрома / Дорофеев, П.Л., Голицин, Д.Ю. Оpub 17.08.2006. – 6 с.
33. Патент 2083497 RU C01G37/02, C01G37/14 Утилизация отходов хроматного производства методом черной металлургии / Демидова, О.В. Попов Б.А. и др. Оpub. 25.06.2004. – 7 с.
34. Патент 2493153 RU C08D4/05 C08C2/05 Способ получения хромового пигмента / А.Н. Ступенский, В.Г. Глинко и др. Оpub. 20.02.2007. - 8 с.
35. Патент 2234557 RU C08C2/05 Способ получения неорганического пигмента / В. Г. Чернильный; Оpubл. 25.07.1997.-5 с..

36. Прохорова, А.А., Черниловская, И.Е. Регенерация и утилизация катализаторов гидрогенизационных процессов за рубежом // Химия и технология топлив и масел. 1986. № 9. С. 45-46.
37. Румянцев, М. О. Отходы бытового назначения. Хранение и утилизация. – 2003. - 287 с.
38. Рухляда, Н.Н. Физико-химические свойства органических токсикантов и их поведение в окружающей среде. – Обнинск: ИАТЭ, 1998 г. –78 с
39. СанПиН 2.2.1/2.1.1994-00 Санитарно – защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов.
40. СанПиН 42-128-4433-87. Санитарные нормы допустимых концентрация и химических веществ в почве.
41. Саркасинов Р.А. Отходы производств, применяемы как сырьё для стройматериалов. М: ФАИР-ПРЕСС. 2005. – С. 6-17
42. Синчиг, М.Г. Извлечение ценных веществ из отходов. – 1997. – 412 с.
43. Терещенков, П.М. Извлечение благородных компонентов из гальваношламов.- 2004 – 218 с.
44. Технологический регламент производства ТР-БК-2
45. Толстоянов, М.О. Инновационные технологии в сфере утилизации промышленных отходов. – 2011. – С. 12-23
46. Троховский, В.С. Оценка состояния территорий ближайших предприятий. – 2008. – 192 с.
47. Цветкова, М.С. Проблемы человечества и устойчивое развитие окружающей среды. – 2008. – С. 25-38
48. Шахтерская, Е.Н. Каталитические реакции насыщенных углеводородов. М.: Химия, 1997. – 398 с.
49. Шевцовская, В.К. Особенности процесса дегидрирования с протеканием побочных реакций. М.: Химия, 1994. – 178 с.

50. Шлегавский, Г.О. Разнообразие органических предельных и непредельных углеводородов. М.: Химия, 001. – 245 с.
51. Шлипский, З.П. Комплексное использование олефинов в химической индустрии. – 2004. – С. 36-87
52. Шлипченко, З.С. Насосы, компрессоры и вентиляторы. Киев, 1976г.
53. Хасанов, В.М. Надежность экологических систем и оценка риска. – М.: Изд. Центр «Метеорология распределением и гидрология», 1992. – 345 с.
54. Эмириянов, Р.З. Основные критерии качества ЛКМ. – 2005. – С 12-28.
55. Юшманский, А.Н. Управление твердыми бытовыми отходами и промышленными отходами. / ВИНТИ. – 2007. – С. 77-78.
56. Яковлева, М.А. Биохимические процессы утилизации хромсодержащих отходов. – 2009. С. 35-59.
57. Яковлев, Н.В. Восстановление токсичного хромсодержащего отхода – отработанного катализатора. / ВИНТИ. – 2009. – 157 с.
58. Ястребенецкий, М.А. Надежность автоматизированных систем управления технологическими процессами /М.А. Ястребенецкий, Г.М. Иванова. – Энергоатомиздат, 1989. – 264 с.
59. Acar, F.N., Malkoc, E., 2004. The removal of chromium (VI) from aqueous solutions by *Fagus orientalis* L. *Bioresourc. Technol.* 94, 13–15.
60. Aravindhana, R., Madhan, B., Rao, J.R., Nair, B.U., Ramasami, T., 2004. Bioaccumulation of chromium from tannery wastewater: an approach for chrome recovery and reuse. *Environ. Sci. Technol.* 38, 300–306.
61. Chemical Analysis of Water and Waste; EPA-600/4-79-020; U.S. EPA: Washington, DC, Revised March 1983
62. Bosinco S., Roussy J., Guibal E., Le Cloirec P., Interaction mechanisms between hexavalent chromium and corn cob, *Environ. Technol.* 17 (1996) 55–62.

63. Marczenko. Z, «Separation and Spectrophotometric Determination of Elements», 1986, Ellis Horwood, Chichester, 63.