

Возможность получения высокоэффективного противокоррозионного пигмента посредством утилизации отработанного хромсодержащего катализатора нефтехимической промышленности.

М.С. Петровнина, Д.А. Феоктистов

А.В. Вахин, к.т.н., доцент

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет

каф. Высоковязких нефтей и природных битумов

Как известно, 90% всех нефтехимических и нефтеперерабатывающих процессов являются каталитическими, они протекают с использованием специальных веществ – катализаторов. Ряд гетерогенных катализаторов в широких пределах (1÷4%) содержат соединения шестивалентного хрома. В частности, общемировое производство полиэтилена на окиснохромовых катализаторах превышает 100 млн.т/г и для этого требуется более 60 тыс.т окиснохромовых катализаторов. В технологическом процессе образуется до 10 т некондиционного хромосодержащего катализатора на 100 тыс.т произведенного полиэтилена. Для процесса дегидрирования бутана, изопентана и изобутана в кипящем слое циркулирующего катализатора на установках непрерывного действия применяются хром-алюминиевые катализаторы ИМ-2201. Этот катализатор также содержит в своем составе трех и шестивалентный хром. С экологической точки зрения наибольшую опасность представляет шестивалентный хром Cr (VI), особенно водорастворимый, являющийся по своей химической природе канцерогенным продуктом, вызывающим нарушение работы иммунной системы. В настоящее время наиболее распространенный способ утилизации некондиционных хромосодержащих катализаторов в России состоит в их размещении на полигонах захоронения в специальных железобетонных бункерах. Однако, со временем, под действием атмосферных явлений железобетонные хранилища стареют и разрушаются, что создает угрозу загрязнения подземных вод и почвы токсичными хромосодержащими отходами. В связи с этим весьма актуальны исследования, направленные на поиск новых способов утилизации высокотоксичных хромсодержащих отходов.

С целью снижения загрязнения окружающей среды и уменьшения токсичных выбросов, нами разработан новый, эффективный путь перевода Cr(VI) в катализаторах в нерастворимые соединения, обеспечивающие возможность их последующего использования в качестве вторичного сырья для получения противокоррозионных пигментов ингибирующего типа. А также была разработана рецептура алкидных грунтовок на основе полученного пигмента.

В работе впервые показана возможность получения высокоэффективных противокоррозионных пигментов посредством утилизации ОХК, включающей высокотемпературный синтез хроматов щелочноземельных металлов (Са, Ва) на основе хромсодержащих соединений, входящих в состав утилизируемого отхода.

Проведенные исследования и результаты:

1. Исследован состав и малярно-технические свойства отработанного хромсодержащего катализатора ИМ-2201 и предложен способ получения на его основе противокоррозионного пигмента, основанный на термообработке этого отхода производства в смеси с оксидами кальция и бария.
2. Найдены температурно-временные параметры термообработки смесей отработанного катализатора и оксидов кальция и бария, обеспечивающие протекание процесса окисления содержащегося в катализаторе Cr+3 до Cr+6 с приемлемой, с технологической точки зрения, скоростью. Установлено положительное влияние присутствия воды при смешении исходных компонентов на их химическую активность.
3. Исследованы малярно-технические и противокоррозионные свойства пигментов полученных на основе отработанного катализатора с различным содержанием оксидов кальция и бария в шихте. Показано, что водные вытяжки кальцийсодержащего пигмента обладают более высокой способностью подавлять коррозионные процессы, однако повышенное содержание водорастворимых веществ в его составе вызывает снижение барьерных свойств пигментированных покрытий.
4. Показана возможность оптимизации соотношения противокоррозионных свойств получаемых пигментов и содержания в них водорастворимых веществ за счёт совместного использования в качестве исходных компонентов оксидов кальция и бария, найдено оптимальное содержание указанных оксидов в реакционной шихте.
5. Установлен синергический эффект совместного использования синтезированных хромсодержащих пигментов и фосфата цинка, обусловленный усилением водной экстракции ингибирующих коррозию соединений Cr+6.
6. На основе проведённых исследований разработана оптимальная рецептура алкидной грунтовки, содержащей в качестве

действующего начала смесь синтезированного пигмента и фосфата цинка, по защитному действию не уступающая штатной грунтовке ГФ-0119.

Опишем некоторые достоинства и недостатки идеи.

Достоинства идеи:

1. Экологические: использование в качестве исходного сырья отработанного хромсодержащего катализатора позволяет избежать необходимости захоронения этого токсичного отхода, связанного со значительными материальными и экономическими затратами, способствовать сохранению природных сырьевых ресурсов.

2. Экономические: Производство грунтовки, содержащей пигмент на основе отработанного хромсодержащего катализатора, является рентабельным. При правильном бизнес-планировании данного производства, выпускаемая грунтовка способна занять определенную нишу на рынке противокоррозионных ЛКМ и принести дополнительную прибыль для НХЗ.

Использование в качестве исходного сырья отработанный хром содержащего катализатора позволяет значительно удешевить получаемый продукт. Если себестоимость аналога (ТОХЦ) составляет 60 тыс. руб./ т., то себестоимость нашего пигмента составляет по предварительным расчетам 20 тыс. руб./т. Соответственно стоимость грунтовки, содержащей наш пигмент, будет значительно ниже стоимости грунтовки ГФ-0119, содержащей в качестве пигмента ТОХЦ.

Также есть возможность поставлять получаемый пигмент производителям ГФ-0119, для частичной замены ТОХЦ, что также позволит получать прибыль.

Получение пигментов предложенным способом и получение грунтовок является низко затратным технологическим процессом, так как, во-первых, основой для получения пигмента является хромсодержащий отход, что позволяет значительно снизить затраты на сырье, во-вторых, возможность организации этого процесса на территории действующего нефтехимического завода (НХЗ) с использованием уже имеющегося технологического оборудования.

Срок окупаемости по предварительным расчетам составляет 3 года.

3. Научно-технические: Пигмент на основе отработанного хромсодержащего катализатора по эффективности противокоррозионного действия не уступает широко применяемому в промышленности тетраоксихромату цинку (ТОХЦ). Более того использование в качестве

исходного сырья ОХК для получения данного пигмента, позволяет значительно удешевить получаемый продукт, а также значительно снизить в составе пигмента содержание Cr^{+6} , который обладает повышенной токсичностью. На основе пигмента оптимального состава разработана рецептура алкидной грунтовки, по малярно-техническим характеристикам удовлетворяющей требованиям к этому классу лакокрасочных материалов, а по защитным свойствам покрытий не уступающей штатной грунтовке ГФ-0119.

4. Социальные: Создание нового производства будет способствовать созданию новых рабочих мест.

Недостатками идеи является:

1. Прямая зависимость объема выпускаемых грунтовок от объема использования существующего хромсодержащих катализаторов.

2. Вредность производства, что требует дополнительных мер по безопасности процесса.

3. Рынок противокоррозионных ЛКМ является довольно закрытым и консервативным для внедрения новой продукции, что требует дополнительных финансовых затрат на рекламу для продвижения на рынок.

4. Дополнительные неучтенные риски.

Объемы и перспективы рынка новой продукции.

Как уже отмечалось, хромсодержащие катализаторы используются в процессах получения полиэтилена, изобутелена, бутелена и др. непредельных углеводородов.

Сейчас в разных стадиях реализации находится целый ряд крупных полиэтиленовых проектов: Новоуренгойский ГХК, Каспийский ГХК, Астраханский ГХК, реконструкция мощностей на СНОСе. Поскольку их инвесторами являются структуры «Газпрома» и «ЛУКОЙЛ», чьи финансовые ресурсы весьма велики, можно не сомневаться, что уже к 2015 году в России будет производиться минимум на 1 млн т полиэтилена больше, чем сейчас. По прогнозам департамента аналитики компании «Креон», на российском рынке ПЭ ожидается положительная динамика спроса, которая сохранится в течение длительного времени.

Помимо производства полиэтилена на территории нефтехимического комплекса, как правило, введены в эксплуатацию установки процессов дегидрирования бутана, изопентана и изобутана для получения мономеров, являющихся основным сырьем для процессов получения полимеров различного назначения, которые также проводятся в присутствии

хромсодержащего катализатора. Объем выпуска изобутелена составляет более 200 тыс.т в год.

Учитывая вышесказанное, потребность в катализаторах не спадет в течении долгого периода времени. И соответственно количество некондиционного хромсодержащего катализатора также будет возрастать, что позволит нам увеличивать объем выпуска противокоррозионного пигмента на его основе.

Применение отработанного хромсодержащего катализатора в качестве вторичного сырья для получения противокоррозионного пигмента позволяет принести дополнительную прибыль нефтехимическому заводу и избежать необходимости захоронения данного токсичного отхода.