

БИОТЕХНОЛОГИЯ И ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ

DOI: 10.15593/2224-9400/2018.3.01

УДК 66.094.2: 546.766

**Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, Г.А. Старкова,
К.Г. Кузьминых**

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ УТИЛИЗАЦИИ НЕКОНДИЦИОННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МЕДНО-ХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Образование значительного объема отходов в результате производственной деятельности приводит к возникновению экологических проблем. Некондиционный медно-хромовый катализатор относится к техногенным отходам, и задача его утилизации не теряет своей актуальности.

Проанализирована возможность утилизации углеродного медно-хромового катализатора различными химическими методами. Как правило, методы извлечения соединений хрома основываются на использовании восстановителей для перевода соединений Cr (VI) в соединения Cr (III) с последующим осаждением в виде гидроксидов.

Методом РФА исследована структура кристаллической фазы активной добавки в составе катализатора. Для определения возможности регенерации углеродного носителя проведены лабораторные исследования процесса выщелачивания хрома и меди из некондиционного углеродного медно-хромового катализатора. Рассмотрены два варианта выщелачивания: щелочное и кислотное. Некондиционный углеродный катализатор подвергали воздействию 30 % раствора KOH или 10 % раствора азотной кислоты.

Степень регенерации углеродного носителя оценивали по характеристикам его пористой структуры, которые были определены на анализаторе удельной поверхности и пористости NOVA 1200e методом физической адсорбции азота.

Установлено, что регенерируемый носитель по своим характеристикам не уступает активным углям аналогичного типа и может быть использован вторично. Из фильтрата, образовавшегося после отделения носителя, реагентным методом были выделены соединения Си (II) и Cr (III) в виде гидроксидов, которые могут быть использованы в различных процессах.

Разработана принципиальная технологическая схема утилизации углеродного медно-хромового катализатора. На основании проведенных исследований составлены рекомендации по разработке технологии извлечения хрома (VI) и меди (II) из некондиционного медно-хромового катализатора, а также регенерации углеродсодержащего носителя.

Ключевые слова: утилизация, углеродный медно-хромовый катализатор, восстановитель, пористая структура, активные угли, регенерация носителя.

**E.A. Farberova, E.A. Tin'gaeva. G.A. Starkova,
K.G. Kuz'minyh**

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

RESEARCH OF A POSSIBILITY OF OFF-SPEC CARBON COPPER-CHROMIUM CATALYSTS UTILIZATION

Formation of the considerable volumes of industrial wastes leads to environmental problems. The off-spec copper-chromium catalyst falls into a technogenic waste; therefore, the problem of its utilization is on top of its relevancy.

The possibility of the carbonic copper-chromium catalyst utilization was analyzed by various chemical methods. As a rule, chromium compounds extraction methods are based on use of reducing agents for transfer of Cr (VI) compounds to Cr (III) compounds with the subsequent deposition in hydroxide form.

The X-ray fluorescence analysis method was used for investigation of the structure of active additive crystal phase taken as a part of the catalyst. The laboratory tests of process of chrome and copper lixiviation from off-spec copper-chromium catalyst were conducted for determination of a carbon carrier regeneration possibility. Two options of a lixiviation were considered: alkaline and acid ones. The off-spec carbonic catalyst was treated by potassium hydroxide 30 % solution or nitric acid 10 % solution.

The carbon carrier regeneration degree was estimated basing on its cellular structure characteristics which were determined with the specific surface area and porosity analyzer (NOVA 1200e) by nitrogen physical adsorption method.

It was found that the regenerated carrier by its characteristics would not disgrace active carbons of similar type and can be recycled. Filtrate formed after the carrier extraction, was chemically treated for generation of Cu (II) and Cr (III) compounds in the hydroxide form which can be used in various processes.

The process flow sheet of the copper-chrome catalyst utilization was developed. Performed investigation results became the base for recommendations on development of technology for chrome (VI) and copper (II) extraction from off-spec copper-chromium catalysts and for carboniferous carriers regeneration as well.

Keywords: *utilization, copper chromium catalyst, reducing agent, porous structure, active carbons, regeneration of the carrier.*

Разнообразие современных каталитических процессов требует решения задачи утилизации отработанных и некондиционных катализаторов, что в ряде случаев приводит к накоплению твердых отходов и представляет опасность для экологии окружающей среды. Известные углеродные медно-хромовые катализаторы из-за присутствия в них хромата меди (II) являются экологически опасным отходом.

Выделяют две группы способов утилизации некондиционных неорганических катализаторов: термические и химические [1]. Недостатком первых является высокая энергоемкость за счет использования высоких температур и необходимость нейтрализации образующихся ды-

мовых газов. Химические методы предполагают использование различных восстановителей и осадителей. В качестве реагентов-восстановителей применяют натриевые соли сернистой кислоты, сульфат двухвалентного железа, железную стружку, пероксид водорода, сернистый газ, гидразин и др. При этом расход реагентов для нейтрализации хромосодержащих отходов очень значителен, и в результате обработки образуется большое количество осадка [2–8]. Продукты утилизации некондиционного углеродного медно-хромового катализатора можно использовать в качестве вторичного сырья в других химических процессах: абразивного порошка для получения абразивной пасты, как пигмент для производства краски, для получения асфальто-бетонной смеси и т.д. [9–11].

Наиболее распространенный способ утилизации некондиционных катализаторов, содержащих Cr (VI), состоит в их размещении на полигонах захоронения, что не исключает впоследствии возможности загрязнения подземных вод и почвы токсичными хромосодержащими отходами.

Известен и успешно реализуется метод утилизации медьсодержащего углеродного материала – отработанного угольного адсорбента, используемого для очистки медно-аммиачных растворов от тяжелых олигомеров на медеплавильном комбинате г. Омска [12]. Авторами предложена подача отработанного адсорбента в шахтную печь совместно с рудными концентратами. При температурах 1000–1400 °С происходит восстановление меди коксом. Однако данный метод является энергетически затратным и возможен только в условиях действующего металлургического комбината. Кроме того, при его реализации происходит безвозвратная потеря угольной составляющей материала.

Цель данной работы состоит в разработке метода утилизации некондиционного углеродного Cu (II)–Cr (VI) катализатора.

Каталитическая и сорбционная способность активных углей, обусловленная особенностями их пористой структуры, может быть усилена каталитическим действием активных добавок в виде соединений различных металлов, синтезированных на их поверхности. В качестве активных добавок могут использоваться соли, оксиды, гидроксиды некоторых металлов. Поэтому при утилизации некондиционных углеродных медно-хромовых катализаторов необходимо помимо утилизации соединений хрома и меди провести регенерацию угольного носителя с целью его повторного использования.

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования использован углеродный медно-хромовый катализатор с законченным сроком реализации. С помощью метода рентгенофазового анализа определена структура кристаллической фазы активной добавки.

Исследование фазового состава кристаллической фазы на поверхности активного угля проводили с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 фирмы Shimadzu. Обработка рентгенограмм производилась с применением программного обеспечения XDR 6000/7000 Ver. 5.21. Определение фазового состава проводилось с использованием базы данных ICRD PDF-4+2014.

С учетом возможного наложения пиков на рентгенограмме на поверхности носителя возможно предположить присутствие на поверхности углеродного носителя:

- хромата меди (II), относящейся к пространственной группе $Cmcm$;
- дихромита меди (II), относящейся к пространственной группе F ;
- хромита меди (I) – пространственная группа $R-3m$, структура минерала Mcconnellite.

Первоочередной задачей исследования была регенерация углеродного носителя, путем удаления с его поверхности активного компонента.

Для определения возможности регенерации углеродного носителя и определение оптимальных условий выщелачивания активной добавки проведены три эксперимента.

В первом случае навеску катализатора помещали в колбу с 30%-ным раствором КОН в соотношении 1:3 и в течение 60 мин перемешивали со скоростью 110 об/мин (образец 1). Во втором опыте пробу катализатора кипятили в растворе гидроксида калия в течение 15 мин с обратным холодильником (образец 2).

В третьем опыте навеску катализатора кипятили с обратным холодильником в течение 15 мин в 10%-ном растворе азотной кислоты (образец 3). После химической обработки образцы катализатора промывали дистиллированной водой до pH воды. Фиксировали объем промывных вод. Образцы, отмытые от активной добавки, сушили при температуре 110–120 °С. Степень регенерации носителей оценивали по характеристикам их пористой структуры, которую определяли на быстроедействующем анализаторе удельной поверхности и пористости NOVA 1200e методом физической адсорбции азота при 77 К.

Результаты исследований регенерированных носителей в сравнении с исходным активным углем АГ [13] представлены в табл. 1.

Таблица 1

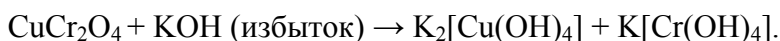
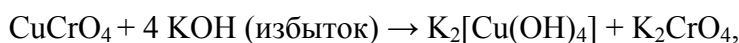
Характеристика пористой структуры регенерированных активных углей в сравнении с исходным

Показатель	АГ промыш.	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	992	852,8	883,9	904,4
Удельная поверхность микропор, м ² /г	1166	629,2	1021,0	1061,0
Предельный объем сорбционного пространства W_0 , см ³ /г	0,500	0,485	0,519	0,512
Объем мезопор $V_{ме}$, см ³ /г	0,130	0,125	0,151	0,127
Объем микропор $V_{ми}$, см ³ /г	0,370	0,351	0,363	0,377
Полуширина щели микропор по DR, нм	0,817	0,847	0,852	0,827
Характеристическая энергия адсорбции, кДж/моль	15,914	15,345	15,265	15,712

Анализ пористой структуры регенерированных углей свидетельствует о практически полном восстановлении носителя при любом из использованных методов удаления добавки. Таким образом, регенерированный носитель может быть рекомендован для повторного использования, например, в процессах очистки воды, воздуха или технологических газов.

Вторая не менее важная задача состояла в утилизации растворов, полученных в результате отмывки катализаторов от активных добавок. С этой целью использовали реагентный метод, который заключается в последовательном отделении ионов меди (II) в виде гидроксида, восстановлении Cr^{6+} до Cr^{3+} в сильноокислой среде и последующем осаждении Cr^{+3} в щелочной среде. Далее полученный гидроксид хрома (III) прокачивали при температуре 200–400 °С.

Принимая во внимание состав кристаллической фазы на поверхности катализатора, можно предположить, что в процессе обработки образцов катализатора раствором щелочи будут протекать следующие процессы:



В щелочном растворе ионы хрома (III) и меди, вероятнее всего, находятся в виде комплексных соединений, а шестивалентный хром – в виде хромата калия.

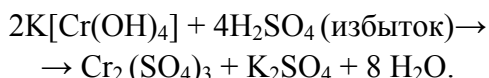
Чтобы выделить из щелочных растворов гидроксид меди и сохранить в растворе соединения хрома (III) и (VI), в раствор добавляли азотную кислоту для связывания избыточной щелочи.

Константы нестойкости комплексных ионов $K_n [Cu(OH)_4]^{2-} = 7,6 \cdot 10^{-17}$ и $K_n [Cr(OH)_4]^{2-} = 1,26 \cdot 10^{-30}$ отличаются более чем в 10^{13} раз, что указывает на большую стабильность иона тетрагидроксохромата (III).

Нейтрализация избыточной щелочи в фильтрате приводит к тому, что комплексное соединение Cu (II) начинает разрушаться с выпадением осадка $Cu(OH)_2$ уже при pH 8–9. При этом комплексное соединение Cr (III) сохраняется в растворе до pH 6–7. Соединения шестивалентного хрома присутствуют в растворе в виде хромата.

Осадок гидроксида меди отфильтровывают от раствора, сушат и далее он может быть использован для получения мелкодисперсной меди или других ее соединений.

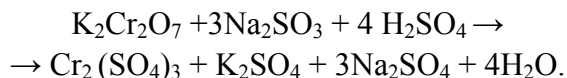
Оставшийся фильтрат, содержащий соединения шести- и трехвалентного хрома в слабощелочной среде, доводят до pH 2–3 серной кислотой, при этом комплексное соединение хрома разрушается в соответствии с реакцией



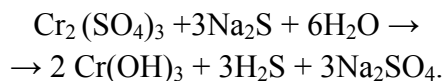
При этом хромат калия переходит в дихромат:



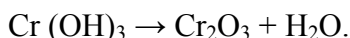
В сильноокислой среде шестивалентный хром восстанавливают раствором сульфита натрия до трехвалентного состояния по реакции



Затем в раствор добавляли раствор сульфида натрия. В результате реакции осаждался гидроксид хрома (III):

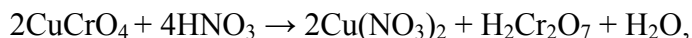


Осадок $Cr(OH)_3$ отделяли от фильтрата, промывали водой и сушили. После сушки прокаливали при температуре 200–400 °С.



Полученный оксид хрома (III) может быть использован в качестве пигментной добавки.

Если отмывку активной добавки с поверхности катализатора проводить раствором азотной кислоты, будут протекать следующие реакции:



Таким образом, в кислом растворе присутствуют $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и дихромовая кислота.

Далее по схеме, описанной выше, осаждали гидроксид меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ из слабощелочного раствора, отделяли от фильтрата. Фильтрат переводили в кислую среду, восстанавливали хром до трехвалентного состояния и осаждали в виде $\text{Cr}(\text{OH})_3$ сульфидом натрия.

По обеим схемам утилизации хрома и меди из растворов, полученных кислотным и щелочным выщелачиванием углеродных катализаторов, определен выход основных утилизируемых продуктов.

Таблица 2

Выход утилизируемых продуктов

Продукт утилизации	Выход, %	
	Кислотное выщелачивание	Щелочное выщелачивание
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	25,5	18,3
Cr_2O_3	6,3	5,2

Наибольший выход утилизируемых компонентов получен при использовании метода кислотного выщелачивания.

На рисунке приведена принципиальная технологическая схема утилизации отработанного или некондиционного углеродного медно-хромового катализатора.

Предложенный способ утилизации некондиционного углеродного медно-хромового катализатора позволяет решить экологическую проблему утилизации токсичных хромсодержащих отходов с одновременным получением угольного сорбента и соединений тяжелых металлов, которые могут найти применение в качестве пигментов.

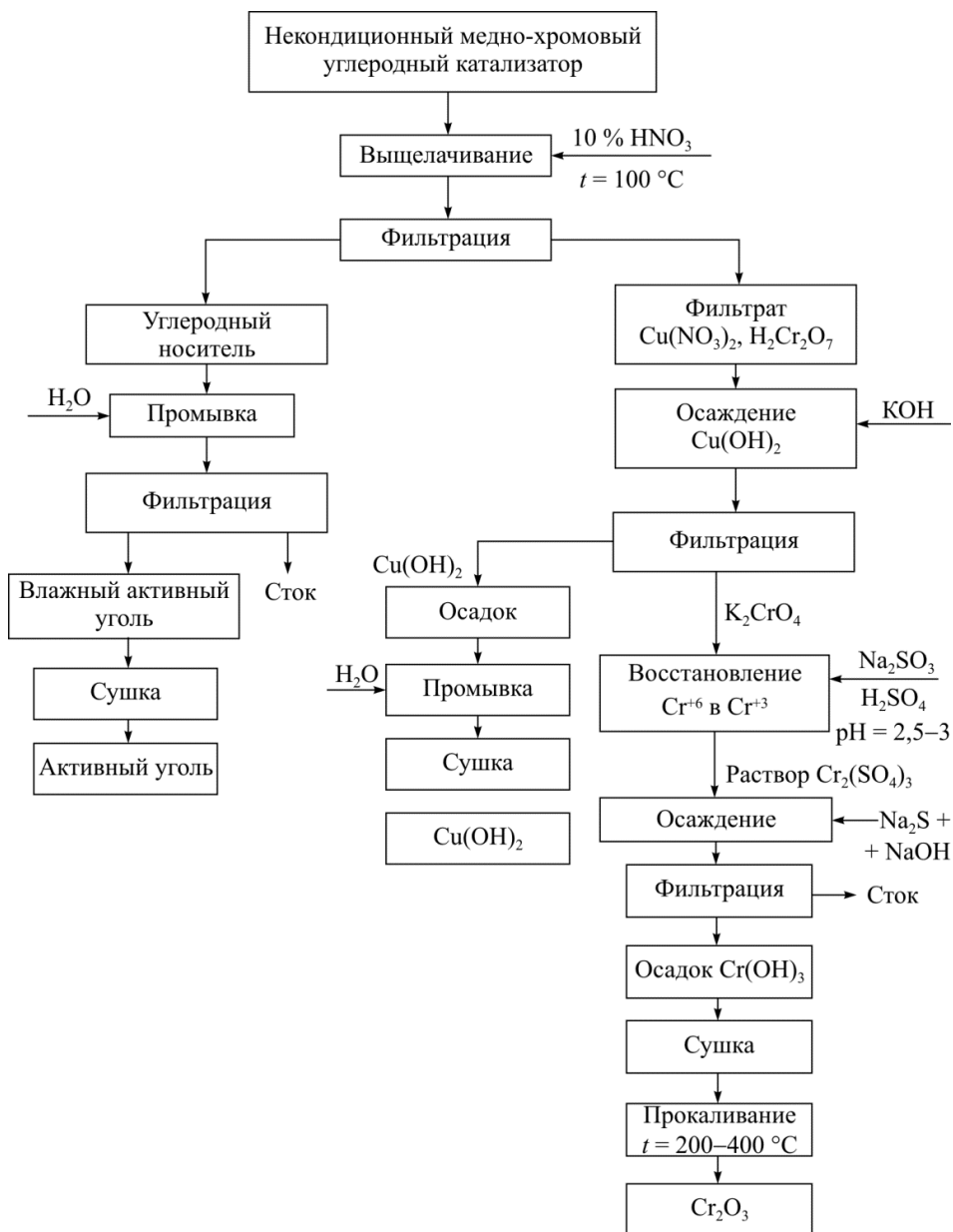


Рис. Схема утилизации некондиционного медно-хромового углеродного катализатора

Список литературы

1. Янтилина Д.Р. Утилизация отработанных и некондиционных катализаторов полимеризации этилена за счет восстановления Cr (VI): дис... канд. техн. наук: 03.00.16. – Уфа, 2006. – 105 с.

2. Моделирование процесса восстановления шестивалентного хрома в сточных водах / М.Г. Ахмадиев, Ф.Ф. Шакиров, Л.М. Назипова [и др.] // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2014. – Т. 17, № 8. – С. 47–49.
3. Будилковский Ю.Я. Технология глубокой очистки стоков и утилизации отходов // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2006. – № 2. – С. 32–34.
4. Пашаян А.А., Зеркаленкова М.В. Новые бесшламовые и регенерационные методы очистки воды от соединений хрома // Экология и промышленность России. – 2014. – № 9. – С. 7–9.
5. Амиранова Н.А., Саяпова В.В. Сравнительная характеристика реагентных методов удаления шестивалентного хрома из электролитов ЭХРО // Экология и промышленность России. – 2013. – № 5. – С. 42–43.
6. Курбангалеева М.Х., Пергушова Л.Р., Минниханова Э.А. Разработка мероприятий по минимизации соединений хрома (VI) в сточных водах производства асбестоцементных изделий // Экология и промышленность России. – 2015. – № 1. – С. 38–41.
7. Обезвреживание хромсодержащих отходов гальванического производства / О.Н. Цыбульская, Т.В. Ксеник, А.А. Кисель [и др.] // Вестник ДВО РАН. – 2015. – № 4. – С. 104–112.
8. Использование железосодержащих реагентов и отходов металлообработки для обезвреживания хромсодержащих гальванических стоков / О.Н. Цыбульская, Т.В. Ксеник, А.А. Юдаков [и др.] // Вестник ДВО РАН. – 2016. – № 6. – С. 70–76.
9. Егоров А.Н., Шантарин В.Д., Гулиянц С.Т. Использование хромсодержащего отхода производства в качестве вторичного сырья // Изв. вузов. Нефть и газ. – 2010. – № 3. – С. 111–117.
10. Егоров А.Н. Использование хромсодержащего отхода производства в составе асфальтобетонной смеси // Нефть и газ Западной Сибири: материалы Всерос. науч.-техн. конф. / ТюмГНГУ. – Тюмень, 2009. – С. 134–139.
11. Ходяшев Н.Б. Сокращение отходов гальванических производств путем обезвреживания и утилизации концентрированных хромсодержащих стоков // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2008. – № 12. – С. 39–40.
12. Авдеева Л.Н., Борбат В.Ф., Михайлов Ю.Л. Использование медьсодержащего отработанного сорбента в качестве вторичного сырья для получения меди с целью ликвидации отвалов и улучшения экологической обстановки в Омском регионе // Омский научный вестник. – 2001. – № 17. – С. 64–67.
13. Усовершенствование технологии получения гранулированного активного угля мелкого зёрнения АГ-5 / С.Л. Глушанков, Е.А. Фарберова, Е.И. Зорина [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2014. – Т. 83, Вып. 6. – С. 714–720.

References

1. Iantilina D.R. Utilizatsiia otrabotannykh i nekonditsionnykh katalizatorov polimerizatsii etilena za schet vosstanovleniia Sr (VI) [Utilization of waste and sub-standard polymerization catalysts of ethylene due to restitution Cr (VI)]. Ph. D. thesis. Ufa, 2006, 105 p.

2. Akhmadiev M.G., Shakirov F.F., Nazipova L.M., i dr. Modelirovanie protsessa vosstanovleniia shestivalentnogo khroma v stochnykh vodakh [Model operation of process of restitution of hexavalent chrome in sewage]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, vol. 17, no. 8, pp. 47-49.

3. Budilovskis Iu.Ia. Tekhnologiya glubokoi ochistki stokov i utilizatsii otkhodov [Technology of deep cleaning of drains and salvag]. *Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie*, 2006, no. 2, pp. 32-34.

4. Pashaian A.A., Zerkalenkova M.V. Novye besshlamovye i regeneratsionnye metody ochistki vody ot soedinenii khroma [New scamless and regeneration methods of water treatment from compounds of chrome]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2014, no. 9, pp. 7-9.

5. Amirkhanova N.A., Saiapova V.V. Sravnitel'naia kharakteristika reagentnykh metodov udaleniia shestivalentnogo khroma iz elektrolitov EK_hRO [The comparative characteristic of reagent methods of removal of hexavalent chrome from EHRO electrolytes]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2013, no. 5, pp. 42-43.

6. Kurbangaleeva M.Kh., Pergushova L.R., Minnikhanova E.A. Razrabotka meropriatii po minimizatsii soedinenii khroma (VI) v stochnykh vodakh proizvodstva asbestotsementnykh izdelii [Development of actions for minimization of compounds of chrome (VI) in sewage of production of asbestos-cement products]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2015, no. 1, pp. 38-41.

7. Tsybul'skaia O.N., Ksenik T.V., Kisel' A.A. et al. Obezvrezhivanie khromsoderzhashchikh otkhodov gal'vanicheskogo proizvodstva [Neutralization of the chromcontaining wastage of galvanic production]. *Vestnik DVO RAN*, 2015, no. 4, pp. 104-112.

8. Tsybul'skaia O.N., Ksenik T.V., Iudakov A.A. et al. Ispol'zovanie zhelezosoderzhashchikh reagentov i otkhodov metalloobrabotki dlia obezvrezhivaniia khromsoderzhashchikh gal'vanicheskikh stokov [Use of ferriferous reagents and a wastage of metal working for neutralization of the chromcontaining galvanic drains]. *Vestnik DVO RAN*, 2016, no. 6, pp. 70-76.

9. Egorov A.N., Shantarin V.D., Gulians S.T. Ispol'zovanie khromsoderzhashchego otkhoda proizvodstva v kachestve vtorichnogo syr'ia [Use of a chrome bearing withdrawal of production as secondary raw materials]. *Izvestiia vuzov. Neft' i gaz*, 2010, no. 3, pp. 111-117.

10. Egorov A.N. Ispol'zovanie khromsoderzhashchego otkhoda proizvodstva v sostave asfal'tobetonnoi smesi [Use of the chromcontaining withdrawal of production as a part of asphalt concrete mix]. *Materialy Vserossiiskoi nauchno – tekhnich. konf. «Neft' i gaz Zapadnoi Sibiri»*, Tiumen, 2009, pp. 134-139.

11. Khodiashev N.B. Sokrashchenie otkhodov gal'vanicheskikh proizvodstv putem obezvrezhivaniia i utilizatsii kontsentrirrovannykh khromsoderzhashchikh stokov [Reduction of a wastage of galvanic productions by neutralization and utilization of the concentrated chromcontaining drains]. *Zashchita okruzhaiushchei sredy v neftegazovom komplekse*, 2008, no. 12, pp. 39-40.

12. Avdeeva L.N., Borbat V.F., Mikhailov Iu.L. Ispol'zovanie med'soderzhashchego otrabotannogo sorbenta v kachestve vtorichnogo syr'ia dlia polucheniia medi s tsel'iu likvidatsii otvalov i uluchsheniia ekologicheskoi obstanovki v Omskom regione [Use of a cupriferous waste sorbent as secondary raw materials for receiving copper for the purpose of elimination of dumps and improvement of an ecological situation in the Omsk region]. *Omskii nauchnyi vestnik*, 2001, no. 17, pp. 64-67.

13. Glushankov S.L., Farberova E.A., Zorina E.I. i dr. Usovershenstvovanie tekhnologii polucheniia granulirovannogo aktivnogo uгля melkogo zerneniia AG-5 [Improvement of Technology for Producing Fine-Grained Activated Carbon AG-5]. ZhPKh, 2014, vol. 83, iss. 6, pp. 714-720.

Получено 02.07.2018

Об авторах

Фарберова Елена Абрамовна (Пермь, Россия) – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: elenafarb@gmail.com).

Тиньгаева Елена Александровна (Пермь, Россия) – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: teengaeva@mail.ru).

Старкова Галина Алексеевна (Пермь, Россия) – старший преподаватель кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29).

Кузьминых Константин Геннадьевич (Пермь, Россия) – старший преподаватель кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29).

About the authors

Elena A. Farberova (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of chemistry and biotechnology Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: elenafarb@gmail.com).

Elena A. Tin'gaeva (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of chemistry and biotechnology Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: teengaeva@mail.ru).

Galina A. Starkova (Perm, Russian Federation) – Senior teacher, Department of chemical technologies of the Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990).

Konstantin G. Kuz'minyh (Perm, Russian Federation) – Senior teacher, Department of chemical technologies of the Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990).