

**ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДЕЗАКТИВИРОВАННОГО АЛЮМОХРОМОВОГО
КАТАЛИЗАТОРА В ТОНКОДИСПЕРСНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ**

Абрамов М.А., Качалов Д.В., Пешков Н. М.

Михаил Андреевич Абрамов, Дмитрий Васильевич Качалов, Никита Максимович Пешков
Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Россия,
Москва, ORCID 0000-0003-0558-5493
ОАО НИИ Ярсинтез, Россия, Ярославль
Ярославский государственный технический университет, Россия.
e-mail: p3shkov.n@yandex.ru, abramovma.yar@mail.ru, kachalov_dmitrii@mail.ru

В настоящей работе проанализированы существующие методы переработки отработанного алюмохромового катализатора. Показано, что использование некоторых восстановителей шестивалентного хрома может быть эффективно для переработки катализатора. В качестве восстановителей предложены технические лигно- и нафталинсульфонаты, используемые совместно с силикатным наполнителем. Полученные силикатные структуры в дальнейшем измельчаются в дезинтеграторе до получения однородного тонкодисперсного наполнителя. Этот наполнитель был испытан в качестве упрочнителя верхнего слоя для промышленных бетонных полов. Показано, что покрытие, в состав которого введен наполнитель из отработанного катализатора совместно с цементом, обладает лучшей стойкостью к износу по сравнению даже с промышленными упрочнителями. По сравнению с неупрочненным покрытием стойкость возрастает более чем в 5 раз.

Ключевые слова: алюмохромовый катализатор, утилизация, шестивалентный хром, лигносульфонаты, тонкодисперсный наполнитель

**TECHNOLOGY FOR PROCESSING DEACTIVATED ALUMOCHROME
CATALYST INTO A FINE ADDITIVE**

Abramov M. A., Kachalov D. V., Peshkov N. M.

Mikhail Andreevich Abramov¹, Dmitry Vasilyevich Kachalov², Nikita Maksimovich Peshkov³
NRU Moscow State University of Civil Engineering, 26, Yaroslavskaesha, Moscow, 129337, Russia
JSC Research Institute Yarsintez, Russia, Yaroslavl, e-mail: kachalov_dmitrii@mail.ru
Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia, e-mail: p3shkov.n@yandex.ru

In this paper, the existing methods of processing spent alumochrome catalyst are analyzed. It has been shown that the use of some Cr⁶⁺ reducing agents can be effective for processing the catalyst. Technical lignosulfonates and naphthalene sulfonates used in conjunction with silicate filler are proposed as reducing agents. The resulting silicate structures are further crushed in a disintegrator to obtain a homogeneous fine filler. This filler has been tested as a top layer hardener for industrial concrete floors. It is shown that the coating, which contains a filler from a spent catalyst together with cement, shows better resistance to wear compared even with industrial hardeners. Compared with the non-hardened coating, the durability increases by more than 5 times.

Keywords: alumochrome catalyst, recycling, hexavalent chromium, lignosulfonates, fine additive

В современной промышленности не снижается потребность в алюмохромовых катализаторах, применяемых для процессов дегидрирования изобутана. Используемые катализаторы – ИМ-2201, СПС, КДИ, КДИ-М [1,3] – схожи между

собой по внешнему виду и химическому составу. Особенности работы катализаторов в псевдооживленном слое предполагает ежегодное образование отходов данного катализатора в объеме, оцениваемом по стране около 5 тысяч тонн.

Известно несколько методических подходов к переработке дезактивированных алюмохромовых катализаторов:

1) Термический метод обезвреживания, основанный на использовании вращающихся высокотемпературных печей, в которых происходит восстановление шестивалентного хрома. После обработки материал используется как наполнитель для огнеупорных материалов [2]. Основным недостатком такого метода, безусловно, является его высокая энергоёмкость. Разновидностью термического метода можно назвать термохимический, в котором перевод Cr_6+ в Cr_3+ происходит за счет восстановителей различной природы. Некоторыми авторами приводятся данные о возможности восстановления хрома в отработанном катализаторе при температурах 60–85 °С [7].

2) Захоронение и складирование отработанных алюмохромовых катализаторов в шламонакопителях и специальных полигонах. Однако такие полигоны быстро наполняются, а строительство новых требует значительных финансовых затрат [6].

Этот метод, хоть и является наиболее простым для реализации, нельзя назвать экологичным, поскольку всегда есть опасность фильтрации вредных веществ, уносимых с дождевыми водами. Кроме того, законодательство Российской Федерации (ФЗ-89 «Об отходах производства и потребления») ограничивает захоронение промышленных отходов, которые могут быть переработаны.

А с 1 января 2030 года данный закон вообще не допускает захоронение вторичных ресурсов.

3) Получение керамических материалов из отработанных хромоалюминиевых катализаторов [6]. Данный метод предполагает не только восстановление шестивалентного хрома при высокотемпературном обжиге, но и использование полученного порошка в производстве высокопрочного лицевого кирпича, клинкерного кирпича и плитки. [4]

4) После восстановления Cr_6+ до Cr_3+ отработанный катализатор также используют в качестве наполнителя резиновых смесей неответственных резинотехнических изделий [6].

5) Получение пигментных наполнителей из отработанных хромоалюминиевых катализаторов [5], возможное благодаря окраске катализатора и образованию ярко-зеленого цвета в процессе его восстановления. Кроме того, такие пигменты обладают антикоррозионными свойствами.

Химический состав отработанного катализатора представлен в таблице 1 и получен методами как химического анализа, так и по результатам элементного анализа, представленного на рисунке 1.

Допустимым количеством Cr_6+ после термического обезвреживания считается 0,05 %.

Таблица 1

Химический состав исследуемых катализаторов [10]
Table 1 Chemical composition of the studied catalyts [10]

Состав	ИМ-2201/СПС
$n \cdot Al_2O_3$	остальное
CrO_3	0,78%
Cr_2O_3	13,51%
SiO_2	6,47%
Fe_2O_3	0,50%

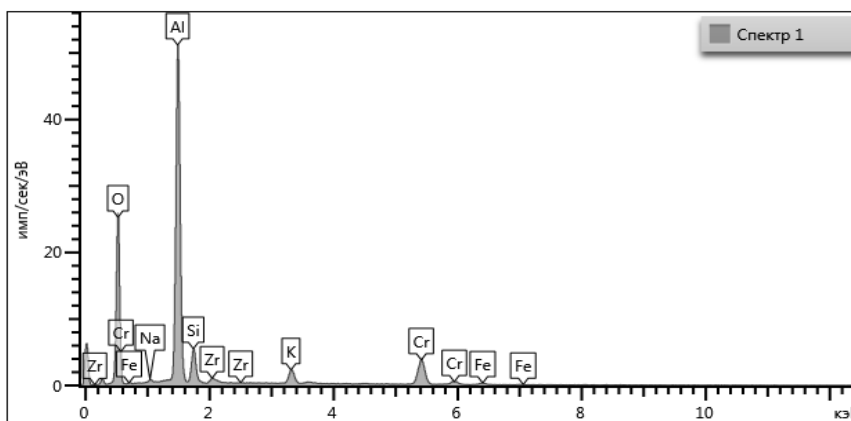


Рисунок 1 Элементный состав отработанного катализатора
Figure 1 Elemental composition of the spent catalyst

Алюмохромовый катализатор как правило микросферический и представляет собой порошок серо-зеленого цвета с насыпной плотностью 1,2-1,4 г/см³ и средним размером частиц 20 мкм.

Как видно из рисунка 2 в процессе использования происходит истирание отработанного катализатора. В результате появляются частицы, форма которых уже далека от сферических, и коэффициент формы находится в пределах $K_f = 0,5-0,6$. Фракционный состав отработанного катализатора, определенный на приборе ФСХ-4, подтверждает это наблюдение – в составе порошка появляются мелкие частицы около 10 мкм и агломераты частиц крупно-

стью 100-200 мкм. Ранее [10] нами была показана возможность восстановления шестивалентного хрома при относительно невысоких температурах. Предложенный термохимический метод восстановления состоит из трех стадий: а) стадия смачивания, на которой исходный катализатор контактирует с восстановителем; б) стадия гомогенизации; в) стадия термической обработки при температуре 105-120 °С.

Результаты определения шестивалентного хрома представлены на рисунке 5. Фотографии оптической микроскопии указанных этапов представлены на рисунке 4.

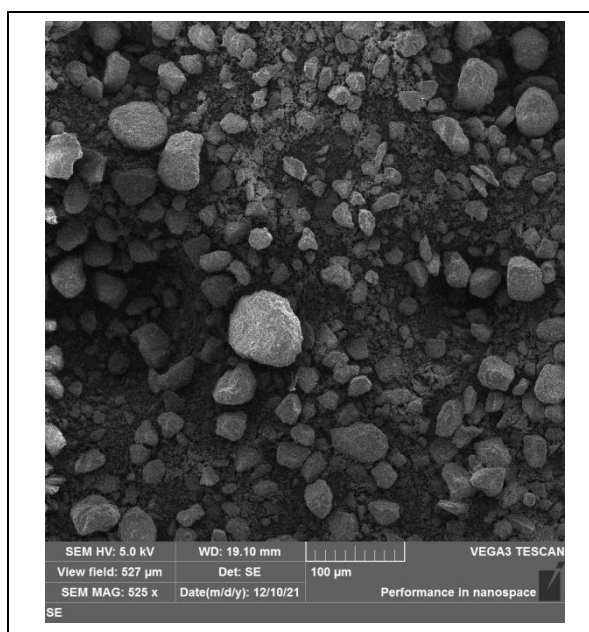


Рисунок 2. Микрофотография отработанного алюмохромового катализатора
Figure 2. Micrograph of the spent alumochromic catalyst

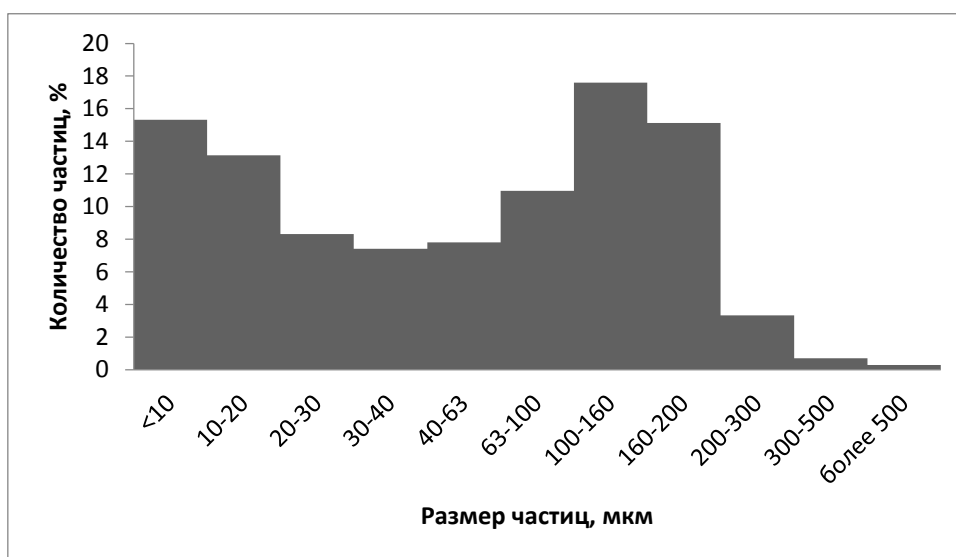


Рисунок 3 Фракционный состав отработанного катализатора
Figure 3 Fractional composition of the spent catalyst

Из полученных результатов можно утверждать, что эффективность восстановления Cr^{6+} зависит от физико-химических процессов на поверхности порошка: коммерческие лигносульфонаты и нафталинсульфонаты являются поверхностно-активными веществами и смачивают отработанный катализатор лучше, к примеру, изопропилового спирта. Введение в состав других неорганических мелкодисперсных порошков увеличивает образующую суммарную поверхность смачи-

вания, поэтому введение компонентов с развитой удельной поверхностью не столь эффективно. Однако кварцевый песок кристаллической структуры и после измельчения не обладает высокой удельной поверхностью, поэтому не так сильно увеличивает потребность в смачивающем агенте. В результате термической обработки отработанного катализатора с восстановителем и приведенными на рисунке 5 неорганическими материалами получают прочные силикатные структуры.

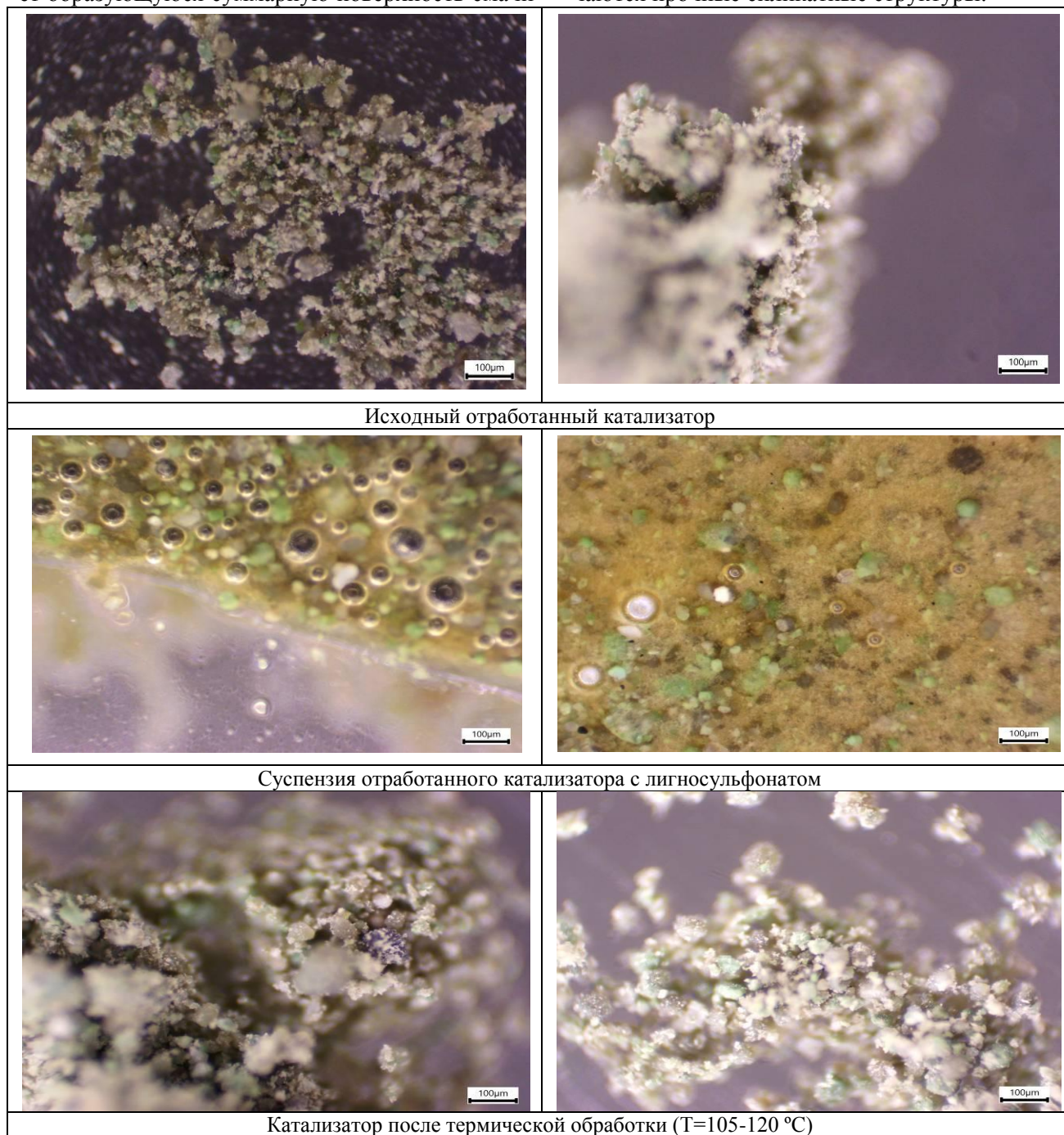


Рисунок 4 Оптическая микроскопия стадий термической переработки алюмохромового катализатора
Figure 4 Optical microscopy of the stages of thermal processing of an alumochrome catalyst

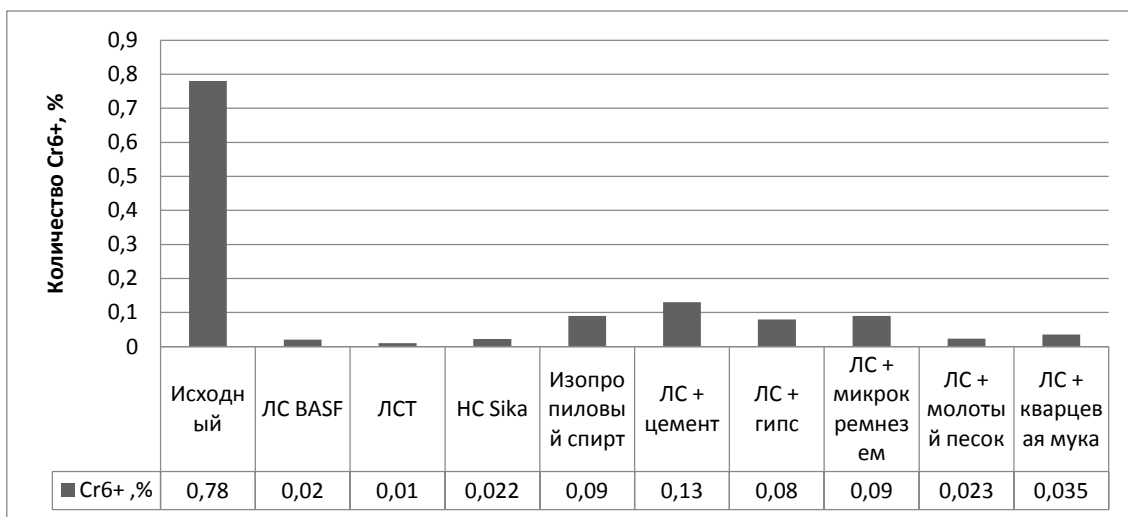


Рисунок 5. Термохимическое восстановление отработанного катализатора различными комбинациями реагентов. ЛС – лигносульфонат коммерческий, ЛСТ – лигносульфонат технический, НС – нафталинсульфонат [10]
 Figure 5. Thermochemical recovery of the spent catalyst by various combinations of reagents

Таблица 2

Износ поверхности образцов после 10000 циклов механического воздействия на различных покрытиях бетонного пола (без упрочнения, с пропиткой, с топпингом).
Table 2 – Wear of the surface of the samples after 10,000 cycles of mechanical action on various concrete floor coverings (without hardening, with impregnation, with topping).

Способ упрочнения	Без упрочнения	Железнение	Пропитка	Топпинг	Корундовый наполнитель (с цементом)	Корундовый наполнитель (с цементом и пластификатором)
Износ покрытия, г/см ²	0,72	0,34	0,39	0,29	0,14	0,16

Для эффективного использования полученного из дезактивированного катализатора материала необходимо его измельчить. Применение методов механохимии на стадии производства катализаторов известно давно [1] и эффективно используется в современных исследованиях [9]. В настоящей работе полученные дезактивированные силикатные структуры измельчались в лабораторном дезинтеграторе ДСЛ-94 в сепарационном режиме. Полученный тонкодисперсный порошок из отработанного алюмохромового катализатора был испытан в качестве наполнителя для промышленного покрытия пола. Износостойкость покрытия оценивалась по потере массы покрытия после нагружения динамической колесной нагрузкой с интенсивностью 1 проход колеса в секунду. Покрытие колеса стальное, полное количество ЦИК

лов испытания 10000. Результаты представлены таблице 1. Полученный наполнитель сравнивался как с историческим вариантом упрочнения покрытия пола – железнением (втирание цемента в поверхностный слой), так и с современными промышленными вариантами упрочнения топпингом и пропиткой поверхности. Стойкость наполнителя объясняется большим содержанием $n \cdot Al_2O_3$ в составе катализатора. Таким образом, получен наполнитель, содержание шестивалентного хрома в котором не превышает экологических требований, и при этом который может быть применен в строительном сегменте промышленности.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Степанов Е.Г., Котельников Г.Р. Дезинтеграторная технология приготовления и утилизации гетерогенных катализаторов// Ярославль: ЯГТУ, 2005
2. Sokorev A.A., Mishurov S.S., Naumova E.A., Dolbachev A.P., Studies on the possibility of using industrial waste for manufacturing refractories Tsvetnye Metally Issue 1, 2019, Pages 45-51 DOI: 10.17580/tsm.2019.01.07
3. Егорова С.Р., Ламберов А.А. Опыт разработки и внедрения алюмохромовых катализаторов серии КДИ для дегидрирования изобутана в кипящем слое. *Катализ в промышленности*. 2022; 22(5): 61-69. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2022-5-61-69>
4. Хузин, А.Ф., Ламберов А. А., Егорова С.Р., Стоянов О.В., Габидуллин М.Г. Физико-механические свойства керамики на основе легкоплавкой глины, модифицированной отходами производства алюмохромового катализатора *Вестник технологического университета*. 2015. Т.18, №16, с.89-91
5. Герасимова Л.Г., Николаев А.И. Утилизация твердых отходов производства с получением пигментов и других неорганических материалов/ *Экология промышленного производства*, 2007, с. 34-43
6. Аксёнов В.И., Туренко С.В., Гафаров А.М., Шпанцева Л.В., Тюленцева Л.Е. Пути использования отработанного алюмохромового катализатора дегидрирования парафиновых углеводородов VII межрегиональная научно-практическая конференция «Взаимодействие предприятий и вузов по повышению эффективности производства и инновационной деятельности», г. Волжский, 19-20 мая 2011г. Электрон. текстовые дан. (12,0 МБ) – Волжский: ВПИ (филиал) ГОУ ВПО ВолгГТУ, Волгоград, 2011. – 76с.
7. Pyagay, I.; Zubkova, O.; Zubakina, M.; Sizyakov, V. Method for Decontamination of Toxic Aluminochrome Catalyst Sludge by Reduction of Hexavalent Chromium. *Inorganics* 2023, 11, 284. <https://doi.org/10.3390/inorganics11070284>
8. Арутюнов И.А., Кулик А.В., Хахин Л.А., Потапова С.Н., Королев Е.В., Светиков Д. В. Переработка отработанного хромсодержащего катализатора дегидрирования ИМ-2201 «Химия и технология топлив и масел», 2020, №1, с.52-56
9. Кунин А.В., Ильин А.А., Морозов Л.Н., Смирнов Н.Н., Никифорова Т.Е., Прозоров Д.А., Румянцев Р.Н., Афинеевский А.В., Борисова О.А., Гришин И.С., Верес К.А., Курникова А.А., Габрин В.А., Гордина Н.Е. Катализаторы и адсорбенты для переработки природного газа, производства минеральных удобрений, очистки технологических жидкостей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. Т. 66. Вып. 7. С. 132-150. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6849j
10. Абрамов М.А., Степанов Е.Г., Качалов Д.В., Мурашов А.О. Механохимическая технология эффективного использования вторичного техногенного сырья; *Вестник РГАТУ им. П.А.Соловьева*, №1(56), 2021, с.84-89

REFERENECES

1. Stepanov E.G., Kotelnikov G.R. Disintegrator technology of preparation and utilization of heterogeneous catalysts// Yaroslavl: YAGTU, 2005
2. Sokorev A.A., Mishurov S.S., Naumova E.A., Dolbachev A.P., Studies on the possibility of using industrial waste for manufacturing refractories Tsvetnye Metally Issue 1, 2019, Pages 45-51 DOI: 10.17580/tsm.2019.01.07
3. Egorova S.R., Lamberov A.A. Experience in the Development and Implementation of Chromium-Alumina Catalysts of the KDI Series for Isobutane Dehydrogenation in a Fluidized Bed. *Kataliz v promyshlennosti*. 2022; 22(5):61-69. (In Russ.) <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2022-5-61-69>.
4. Khuzin A. F., Lamberov A.A., Egorova S.R., Stoyanov O. V., Gabidullin M. G. Physico-mechanical properties of ceramics based on low-melting clay modified by waste from the production of an alumochrome catalyst Bulletin of the Technological University. 2015. vol.18, No.16, pp.89-91
5. Gerasimova L.G., Nikolaev A.I. Utilization of solid production waste with the production of pigments and other inorganic materials./ *Ecology of industrial production*, 2007, pp. 34-43
6. Aksenov V.I., Turenko S.V., Gafarov A.M., Shpantseva L.V., Tyulentseva L.E. Ways of using spent alumochrome catalyst for dehydrogenation of paraffin hydrocarbons VII interregional scientific and practical conference "Interaction of enterprises and universities to improve production efficiency and innovation", Volzhsky, May 19-20, 2011. [Electronic resource]: abstracts of reports. – The electron. text data. (12.0 MB) – Volzhsky: VPI (branch) GO VPO VolgSTU., Volgograd, 2011.
7. Pyagay, I.; Zubkova, O.; Zubakina, M.; Sizyakov, V. Method for Decontamination of Toxic Aluminochrome Catalyst Sludge by Reduction of Hexavalent Chromium. *Inorganics* 2023, 11, 284. <https://doi.org/10.3390/inorganics11070284>
8. Arutyunov I. A., Kulik A.V., Khakhin L. A., Potapova S. N., Korolev E. V., Svetikov D. V Processing of spent chromium-containing dehydrogenation catalyst IM-2201 "Chemistry and technology of fuels and oils", 2020, No. 1, pp.52-56
9. Kulin A.V., Ilyin A.A., Morozov L.N., Smirnov N.N., Nikiforova T.E., Prozorov D.A., Rumyantsev R.N., Afineevsky A.V., Borisova O.A., Grishin I.S., Veres K.A., Kournikova A.A., Gabrin V.A., Gordina N.E. Catalysts and adsorbents for processing natural gas, production of mineral fertilizers, purification of process fluids. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2023. V. 66. N 7. P. 132-150. DOI: 10.60/ivkkt.2023-6607.6849j
10. Abramov M.A., Stepanov E.G., Kachalov D.V., Murashov A.O. Mechanochemical technology of effective use of secondary technogenic raw materials; *Bulletin of the Soloviyov Russian State Technical University*, No. 1(56), 2021, pp.84-89

Поступила в редакцию 10.05.2024
 Принята к опубликованию 10.07.2024
 Received 10.05.2024
 Accepted 10.07.2024