

Развитие химической технологии хрома тесно связано с историей и экономикой химического комплекса России. Хромовая промышленность - одна из немногих отраслей, имеющая экспортный потенциал еще в дореволюционном периоде помимо удовлетворения внутреннего спроса. Еще в начале XIX века на Урале были обнаружены месторождения хромитов, служившие сырьем для получения всех соединений хрома, в то же время они начали экспортироваться в Европу. Одним из первых было небольшое производство в Екатеринбурге хромата и бихромата калия для нужд ситцепечатания, организованное еще в 1825 году московским аптекарем Гельмом. Увеличение спроса благодаря расширению области применения соединений хрома привело к строительству новых заводов. Например, Кокшанский завод производил 1000-1500 т/год натриевого хромпика, также действовали Богословский, Воздвиженский и несколько более мелких заводов. В 1915 году был введен в эксплуатацию Шайтанский, позднее переименованный в Первоуральский хромпиковый завод - ПХЗ. Уже в советские времена, в 1957 и 1963 годах, были введены в эксплуатацию новые крупные заводы хромовых соединений - Актюбинский (АЗХС) и Новотроицкий (НЗХС). Все они были обеспечены прекрасной сырьевой базой - мощным Кемпирсайским (Донским) месторождением хромитов с высоким содержанием хрома и месторождением в Актюбинской области на северо-западе Казахстана. В 60-80-е годы отрасль интенсивно развивалась, в 1990 году доля отечественного производства составляла одну треть от мирового, номенклатура продукции насчитывала свыше 50 наименований. Для расширения экспорта заводы хромовых соединений в союзе с прикладной наукой вкладывали большие средства в совершенствование технологии производства, начиная от аналитических методик контроля и кончая упаковкой продукции. Благодаря этому СССР получал значительные валютные поступления. Если в 1965 г. экспорт хромовых соединений составлял 6,6 , в 1970 г. - 15, то в 1980-1985 г. - 40-50 млн. долларов США [1]. Наиболее мощное ускорение химизации народного хозяйства произошло после известных решений майского пленума ЦК КПСС (1958г.) и ряда партийно-правительственных постановлений. Наиболее значимым из них было постановление «Об ускорении развития химической промышленности и особенно синтетических материалов и изделий из них для удовлетворения потребности населения и нужд народного хозяйства». Благодаря повышенному вниманию государства в те годы практически заново было создано целый ряд современных производств, среди которых Нижнекамский химкомбинат, крупнейшее в Восточной Европе нефтехимическое производство [2]. Следует отметить, что советское государство уделяло внимание и проблемам защиты окружающей среды. Несмотря на значительный рост объемов производства, количество выбрасываемых в атмосферу веществ неуклонно снижалось за счет плановых общегосударственных мероприятий. Для снижения негативного воздействия на окружающую среду вводились в действие сооружения для очистки сточных вод,

системы оборотного водоснабжения, проводились мероприятия по улавливанию, обезвреживанию и утилизации вредных веществ [3]. За последние годы наряду с ростом промышленного производства в Республике Татарстан происходит ухудшение состояния окружающей среды, происходит трансформация природных комплексов [4]. Вследствие этого необходимо системно подходить к проблеме использования отходов в рамках комплексного использования сырья [5]. Несмотря на значительные усилия в области охраны окружающей среды ряд проблем, связанных с утилизацией твердых отходов, остался до сих пор нерешенным. Одной из проблем является утилизация отработанных хромосодержащих катализаторов после потери активности в процессах дегидрирования углеводородов. Отработанные катализаторы, так же как и свежие имеют практически постоянный состав с содержанием хрома в виде оксида, в основном, от 12 до 20%. Помимо оксида хрома в составе имеются оксид алюминия, примерно 70-75%, возможно содержание оксида кремния (12-13%) и незначительное количество других оксидов, в основном щелочных и щелочноземельных металлов. По составу отработанные катализаторы приближаются к бедным хромитовым рудам [6]. Хромиты (хромовые руды) — природные минеральные агрегаты, содержащие хром в концентрациях и количествах, при которых экономически целесообразно извлечение металлического хрома и его соединений. По составу среди них выделяют хромит, магнохромит, алюмохромит и хромпикотит. Химический состав хромитов колеблется в широких пределах - так, содержание оксида хрома от 14% до 62%, FeO от 0% до 18% и более 96%; значительна также амплитуда колебаний содержания окиси магния, окиси алюминия, кремнезёма. В отличие от хромовых руд отработанный хромосодержащий катализатор имеет постоянный состав, чаще всего мелкодисперсную структуру в связи с тем, что процесс дегидрирования протекает в реакторах с кипящим слоем катализатора. После завершения своего жизненного цикла в связи с потерей необходимых для процесса дегидрирования свойств отработанный катализатор отправляется нашламоотвал в весьма значительных количествах. Для предотвращения негативного воздействия отработанных хромосодержащих катализаторов на подземные воды, нефтехимические производства компаний, декларирующих ответственное отношение к природе, строят бетонные резервуары. Таким образом, практически однородное сырье, в виде отработанных хромосодержащих катализаторов, по составу пригодное для получения хромовых промышленных соединений, после завершения жизненного цикла требует еще вложений для хранения, уменьшая при этом площадь землепользования. В то же время следует отметить, что после распада СССР в России осталось единственное эксплуатируемое месторождение хромитов – Сарановское, находящееся на Северном Урале в Горнозаводском районе Пермской области. Балансовые запасы хромовых руд всех категорий составляют порядка 10-15 млн.т. по разным

источникам. Содержание оксида хрома в руде достигает 42%. По предварительным прогнозам его запасов при нынешнем уровне потребления хватит лишь на несколько десятков лет. В 2004 г. годовая добыча хромовых руд составила 198 тыс.т., такое количество по нашим расчетам в пересчете на отработанный катализатор поступает с одного крупного нефтехимического предприятия нашламоотвал за 10-15 лет. То есть в результате работы 5 крупных нефтехимических комплексов нашламоотвал отправляется примерно такое количество отработанного хромоксидного катализатора, что соответствует половине годовой добычи хромоксидной руды. Представляет интерес проанализировать баланс производства и потребления хромовых соединений до перехода к рыночной экономике. Таблица – Баланс производства и потребления хромовых изделий (тыс. т) Валовой выпуск дихромата натрия, в том числе:

Год	1989	1990	1991	ПХЗ «Хромпик»	258	260	283	АЗХС	114	120	120	НЗХС	38
38	57												
Потребности в пересчете на валовой дихромат натрия, в том числе:													
экспорт	55	55	55										
кожевенная и меховая промышленность	48	49	52										
черная металлургия на металлический хром	50	54	55										
на катализаторы													
На лакокрасочные и другие малотоннажные продукты	96	102	104										
прочие потребители	35	36	40										
Дефицит	-50	-62	-53										

Эти данные свидетельствуют о дефиците хромовых соединений еще до начала распада СССР. В настоящее время хромовая промышленность России представлена только двумя заводами: ПХЗ и НЗХС, они к тому же лишились сырьевой базы за пределами России. Несмотря на значительно меньшее, чем в богатых рудах содержание оксида хрома, отработанные катализаторы все же представляют интерес для получения полезной продукции в соответствии с составом данного отхода. При изучении путей применения отработанного катализатора было выявлено, что возможно использовать отработанный хромсодержащий катализатор в следующих направлениях [7-11]: в качестве сырья для синтеза дубителя для кожи и меха, в качестве абразивного порошка для получения абразивной пасты, как пигмент для производства краски, как наполнитель для получения полимерных композиций специального назначения. Известно, что в качестве дубителей при выделке кож и мехов используют как соединения хрома, так и алюминия, а также комплексные хромалюминиевые соединения, обладающие достоинствами тех и других. Для перевода оксидной формы катализатора в водорастворимую солевую использовались две технологии. Первая заключалась в спекании отработанного катализатора с щелочным реагентом при высоких температурах с образованием хромитов и алюминатов и дальнейшем их растворении в серной кислоте определенной концентрации. Полученные в результате известных операций соединения были испытаны для дубления обувных кож и меховых шкур кролика и норки. Согласно данным испытаний, можно использовать соединения, синтезированные на базе отработанных хромоксидных катализаторов наряду с применяемыми в настоящее время дубителями. Имеется

и другой путь для получения аналогичных соединений, для этого необходимо первоначально растворить отработанный катализатор в серной кислоте, а затем провести взаимодействие растворенной части со щелочным реагентом для синтеза веществ, обладающих дубящими свойствами. При этом способе получения дубителя в раствор переходит примерно половина исходного катализатора. Не растворившаяся часть после отмывки и осушки была использована в качестве компонента полимерной композиции для получения плитки, используемой при облицовке градирен вместо деревянных элементов, не отличающихся долговечностью. Проведенные исследования показали, что плитка с использованием в качестве наполнителя отработанного катализатора значительно более долговечна, чем деревянные элементы, что позволяет увеличить межремонтный пробег оборудования при более низкой цене этой плитки. Полировальные, притирочные, шлифовальные композиции, полученные на основе отработанного хромсодержащего катализатора, исследовались для обработки поверхности металлов в ремонтно-механических цехах «ОАО Нижнекамскнефтехим» и Нижнекамского механического завода. Опытные партии изготовленной продукции использовались для производственных нужд во время дефицита такого вида продукции. Специалистами в области изготовления и испытания лаков и красок было исследовано применение отработанного катализатора в качестве пигмент плюс наполнитель при изготовлении красок. Судя по результатам, такой способ утилизации данного отработанного катализатора возможен, особенно для красок, используемых для покраски оборудования, работающего в агрессивных средах. Мы предполагаем, что возможны и другие способы перевода отработанного хромсодержащего катализатора в ценные продукты химического производства, например, необходимо найти наиболее экономически эффективный способ получения металлического хрома из данного вида сырья. Чистый металлический хром в наши дни является важным экспортным продуктом. Для народного хозяйства России большое значение имеет не только экспорт хрома и его соединений с целью увеличения валютных поступлений, но и их широкое применение во многих отраслях промышленности. Соединения хрома обладают уникальными свойствами, их во многих случаях нечем заменить. Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о важности проблемы утилизации отработанных хромсодержащих катализаторов. Возможные пути использования их в качестве сырья будут способствовать не только увеличению количества дефицитных хромсодержащих соединений, но и способствовать развитию как хромовой промышленности, так и нефтехимического комплекса России в рамках концепции устойчивого развития.