

УДК 628.339

И.Ю. Козловская, В.Н. Марцуль

СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Представлены результаты исследований по использованию сорбционных материалов, полученных из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти. Показано, что сорбенты, полученные из цеолитсодержащих отходов, использованы для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, для ограничения подвижности металлов в осадках сточных вод. Получение сорбционного материала из вторичного сырья, которым является отработанный катализатор, способствует решению задач импортозамещения и охраны окружающей среды за счет вовлечения в оборот производственных отходов.

Введение

Важным направлением исследований является обеспечение различных отраслей экономики эффективными сорбционными материалами. В настоящее время сорбенты импортируются в Республику Беларусь, это делает актуальным вопрос их получения из доступного сырья, в качестве которого может рассматриваться отработанный катализатор крекинга углеводородов нефти (ОКК). Ежегодно в Республике Беларусь образуется 2000 т этого отхода. Учитывая, что ОКК является композиционным материалом, включающим цеолит и алюмосиликатную матрицу, интерес представляет изучение его сорбционных свойств и способов их активации.

Использованию цеолитов и цеолитсодержащих материалов в различных сорбционных процессах посвящено множество работ. Показана возможность их использования для извлечения тяжелых металлов из многокомпонентных полиметаллических растворов в процессах концентрирования благородных металлов. Цеолиты обладают селективностью по отношению к ионам Pb, Mn, Cr, Cs, Sr, Co, Cd, Cu, Ag, Au, Fe, Zn. Значение сорбционной емкости по этим металлам изменяется в диапазоне от 0,05 мг-экв/г до 4,5 мг-экв/г. Известны также варианты применения цеолитсодержащих материалов для очистки сточных вод от ионов аммония, фторид- и сульфат-ионов, органических соединений (метанол, нафталин). Сорбционные свойства цеолитсодержащих материалов используются для связывания и ограничения подвижности ионов тяжелых металлов в почве и осадках сточных вод. Цеолитсодержащие материалы и цеолиты применяются для очистки почв от нефтепродуктов, рекультивации почв загрязненных радионуклидами [1, 2, 4–9].

Для повышения сорбционных свойств цеолитсодержащих материалы, в том числе ОКК, могут быть предварительно активированы. Известны различные способы их активации – импрегнирование органическими соединениями, термообработка, гранулирование в аппаратах с ударной нагрузкой и др. Наибольшее распространение получил способ кислотной активации цеолитов и цеолитсодержащих материалов растворами соляной и серной кислот различных концентраций. Это приводит к последовательному замещению катионов в цеолите ионами гидроксония H_3O^+ или протоном H^+ и к увеличению ионно-обменной емкости [10].

Цель работы – установить влияние кислотного выщелачивания отработанного катализатора крекинга на его сорбционные свойства для определения направлений использования полученного сорбционного материала.

Методология работы

Для выщелачивания ОКК использовали раствор серной кислоты (х. ч., ГОСТ 4204-77) с концентрацией 6,0 моль/дм³ и азотной (х. ч., ГОСТ 4461-77) с концентрацией 7,0 моль/дм³, продолжительности выщелачивания – 3 ч, температура – 25 °С. Проводили однократное выщелачивание при перемешивании и отношении масс твердой фазы ОКК и раствора кислоты равном 1:2.

Удельную поверхность, удельный объем пор ОКК и твердого остатка после кислотного выщелачивания устанавливали с использованием низкотемпературного метода по

сорбции молекул азота. Образцы исследовали на приборе NOVA 2200, который позволяет определить удельную поверхность в интервале от 10 до 1000 м²/г.

О сорбционных свойствах ОКК и твердого остатка после выщелачивания судили по значениям полной статической обменной емкости (ПСОЕ). Сорбцию вели из водных растворов с заданной концентрацией (диапазон концентраций от 1 мг/дм³ до 100 мг/дм³, доза сорбента – 0,5 г/дм³, температура 20±2 °С, время сорбции – 2 ч). Исследование сорбционных свойств ОКК и ОКК после кислотного выщелачивания проводили по ионам железа (III), меди (II), цинка. Концентрацию ионов металлов определяли фотометрическим и титриметрическим методами [11].

Исследование влияния ОКК после кислотного выщелачивания на подвижность ионов тяжелых металлов, содержащихся в осадках очистных сооружений канализации, проводили на осадках Минской очистной станции (избыточный активный ил). Эффективность ограничения подвижности тяжелых металлов (Э, %) оценивали по содержанию их подвижных форм в осадке до и после обработки ОКК после выщелачивания. Содержание подвижных форм определяли в экстракте после обработки осадка ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН 4,6–4,8 методом атомно-абсорбционной спектроскопии, измерение проводили на спектрометре Avanta.

Основная часть

При проведении экспериментальных исследований установлено, что выщелачивание ОКК растворами азотной и серной кислот сопровождается активацией его составляющих, которая выражается в увеличении удельной поверхности (на 20,5–25,0 % и 32–35,0 %), удельного объема пор (на 21,0–27,0 % и 56,0–60,0 %). Сравнение сорбционных свойств ОКК до и после выщелачивания по ионам железа, меди и цинка свидетельствует о существенном их увеличении (рисунки 1, 2).

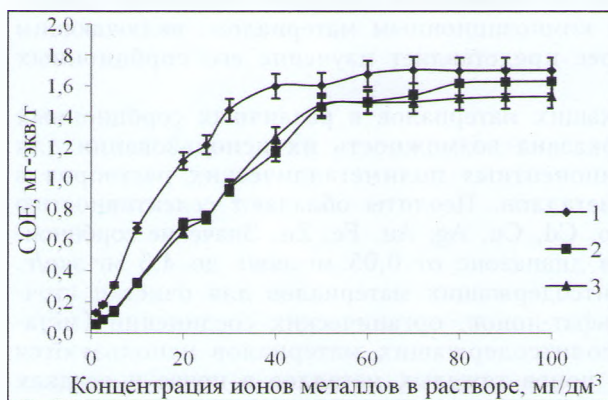


Рисунок 1 – Изотермы сорбции ионов металлов ОКК после выщелачивания раствором азотной кислоты. 1 – железо; 2 – медь; 3 – цинк.



Рисунок 2 – Изотермы сорбции ионов металлов ОКК после выщелачивания раствором серной кислоты. 1 – железо; 2 – медь; 3 – цинк.

Значение ПСОЕ ОКК после азотно-кислого выщелачивания составило по ионам железа (III) – 1,7±0,05 мг-экв/г, меди (II) – 1,6±0,05 мг-экв/г, цинка – 1,5±0,05 мг-экв/г, что выше, чем в ОКК на 48,8 %, 66,2 % и 66,0 % соответственно.

Обработка серной кислотой сопровождается более значительным увеличением сорбционной емкости ОКК. ПСОЕ отработанного катализатора после сернокислого выщелачивания составило по ионам железа (III) – 3,7±0,05 мг-экв/г, меди (II) – 4,2±0,05 мг-экв/г, цинка – 1,6±0,05 мг-экв/г, что выше, чем в ОКК на 76,5 %, 87,1 % и 68,1 % соответственно.

Отличия в значениях сорбционных емкостей ОКК после выщелачивания растворами азотной и серной кислот объясняется тем, что активация ОКК преимущественно связана с его деалюминированием. Степень перевода в раствор алюминия при обработке серной кислотой выше и достигает до 29,7 % (азотной – до 20,4 %) [3].

Одним из направлений использования ОКК после кислотной обработки является внесение взамен синтетических цеолитов для ограничения подвижности тяжелых металлов в осадках сточных вод (рисунк 3). Установлено, что при добавлении фиксирующего материала к избыточному активному илу происходит связывание части металлов. С иммобилизирующим материалом свя-

зывалось до 68,7 % меди, до 53,7 % никеля, до 84,8 % и 54,5 % кадмия и свинца соответственно.

Снижение эффективности ограничения подвижности металлов при увеличении дозы ОКК после выщелачивания более 50 г/дм³ вызвано укрупнением его частиц и резким ростом скорости седиментации, вследствие чего не обеспечивается необходимое взаимодействие между сорбентом и илом.

Заключение

Проведенные экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что ОКК после кислотного выщелачивания является эффективным сорбентом ионов металлов и может использоваться для очистки сточных вод. Повышение его

сорбционной емкости по ионам металлов на 48,6–87,1 %, в сравнении с ОКК, объясняется активацией алюмосиликатной матрицы и цеолитного компонента, обусловленной преимущественно их деалюминированием. Полученный после кислотного выщелачивания продукт использован в качестве иммобилизирующего материала для ограничения подвижности тяжелых металлов в осадках сточных вод. При добавлении указанного сорбента к избыточному активному илу происходит связывание 54,5–84,8 % тяжелых металлов.

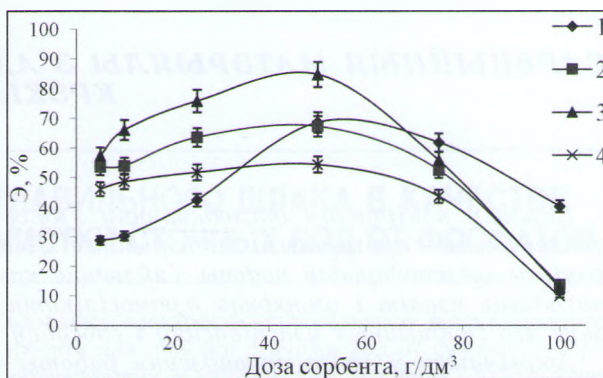


Рисунок 3 – Эффективность ограничения подвижности тяжелых металлов в избыточном активном иле при различных дозах ОКК после азотнокислого выщелачивания. 1 – медь; 2 – никель; 3 – кадмий; 4 – свинец.

• Список литературы

1. **IMMOBILIZATION** of selected heavy metals in sewage sludge by natural zeolites P. Kosobuck [et al.] // *Bioresource Technology*. – 2008. – № 99. – P. 5972–5976.
2. **ВАТИН Н.И.** Сорбционная очистка промышленных высококонцентрированных вод природными цеолитами от иона аммония / Н.И. Ватин, В.Н. Чечевичкин. – Санкт-Петербург: СПбОДЗПП, 2007. – 34 с.
3. **КОЗЛОВСКАЯ И.Ю.** Получение лантансодержащих продуктов из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти / И.Ю. Козловская, В.Н. Марцұл // *Природные ресурсы*. – 2014. – № 1. – С.114–118.
4. **ПОКОНОВА Ю.В.** Технология многоцелевой утилизации отработанных цеолитов нефтепереработки / Ю.В. Поконова, М.С. Олейник // Санкт-Петербургский гос. техн. унив. – 2007. – Т. 84, № 6. – С. 309–316.
5. **ПОКОНОВА Ю.В.** Органоминеральные сорбенты полученные на основе цеолитов с использованием крекинг-остатков / Ю.В. Поконова // *Химия и технология топлив и масел*. – 2009. – № 2. – С. 54–56.
6. **СПОСОБ** рекультивации почв, загрязненных радионуклидами: пат. 2028016 Россия, МПК G 21 F 9/24 / В.Н. Бакулин, А.В. Бакулин; заявитель В.Н. Бакулин, А.В. Бакулин. – № 5027906/03; заявл. 02.12.1991; опубл. 27.01.1995. – Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/202/2028016.html>. – Дата доступа: 23.02.2012.
7. **СПОСОБ** получения адсорбента алюмосиликатного для очистки углеводородов: пат. 2331466 Россия, МПК7 В 01 J 20/18 / В.К. Смирнов, К.Н. Ирисова, И.Ф. Усманов, А.Б. Бодрый, Н.В. Сидорина, О.В. Смирнов; заявитель В.К. Смирнов, К.Н. Ирисова, И.Ф. Усманов, А.Б. Бодрый, Н.В. Сидорина, О.В. Смирнов. – № 2007133523/15; заявл. 12.04.2007; опубл. 20.08.2008. Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/233/2331466.html>. – Дата доступа: 17.08.2012.
8. **ПРИМЕНЕНИЕ** цеолитов для очистки промышленных сточных вод / Ш. Хачатарян [и др.] // *Экологическая химия*. – 2010. – Т. 19. – № 1. – С. 58–64.
9. **ТЕРЕШЕНКО Н.Н.** Цеолиты и нефтяные загрязнения почвы / Н.Н. Терешенко, С.В. Лушников, А.Б. Бубина // *Энергия: экономика, техника, экология*. – 2007. – № 1. – С. 24–29.
10. **ЧЕЛИЩЕВ Н.Ф.** Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов / Н.Ф. Челищев, В.Ф. Володин, В.Л. Крюков. – М.: Наука, 1988. – 128 с.
11. **ШАРЛО Г.** Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. – М.: Химия, 1965. – 976 с.

Белорусский государственный технологический университет

Рецензент А.Ф. Минаковский

Поступила 19.11.2014

И.Ю. Козловская, В.Н. Марцұл – Сорбционные материалы из цеолитсодержащих отходов нефтепереработки

І.Ю. Казлоўская, У.М. Марцуль

САРБЦЫЙНЫЯ МАТЭРЫЯЛЫ З АДПРАЦАВАНАГА КАТАЛІЗАТАРА КРЭКІНГУ ВУГЛЕВАДАРОДАЎ НАФТЫ

Важным накірункам даследаванняў з'яўляецца забеспячэнне розных галін эканомікі эфектыўнымі сарбцыійнымі матэрыяламі. Улічваючы, што адпрацаваны каталізатар крэкінгу вуглевадародаў нафты з'яўляецца кампазіцыйным матэрыялам, у састаў якога ўваходзяць цэаліт і аморфная алюмосілікатная матрыца, цікавасць прадстаўляе вывучэнне яго сарбцыійных уласцівасцяў і спосабаў іх актывацыі.

Атрыманыя ў ходзе правядзення работы эксперыментальныя дадзеныя сведчаць аб тым, што адпрацаваны каталізатар крэкінгу вуглевадародаў нафты пасля кіслотнага вышчалочвання з'яўляецца эфектыўным сарбентаў іёнаў металаў. Велічыня сарбцыійных ёмістасцей па іёнах жалеза, медзі, цынку для яго складае $1,50-1,70 \pm 0,05$ мг-экв/г пасля апрацоўкі азотнай кіслотой, $1,6-4,20 \pm 0,05$ мг-экв/г – сернай. Пры дабайленні названага сарбента да лішкавага актыўнага глею адбываецца звязванне 54,5–84,8 % цяжкіх металаў. Павышэнне сарбцыійнай ёмістасці адпрацаванага каталізатара крэкінгу пасля кіслотнай апрацоўкі тлумачыцца актывацыяй яго складнікаў.

I.Y. Kozlovskaya, V.N. Martsul

SORPTION MATERIALS FROM SPENT PETROLEUM HYDROCARBON CRACKING CATALYST

An important area of research is to provide various industries of effective sorption materials. Considering that spent petroleum hydrocarbon cracking catalyst is a composite material, it consists of zeolite and aluminosilicate matrix, interesting is to study its sorption properties and methods for their activation.

Experimental data obtained during research confirm that spent petroleum hydrocarbon cracking catalyst after leaching is an effective sorbent of metal ions. Sorption capacity for iron, zinc, cuprum ions is $1,50-1,70 \pm 0,05$ mg-eqlg after leaching by nitric acid, $1,6-4,20 \pm 0,05$ mg-eqlg after leaching by sulphuric acid. Addition spent catalyst to surplus activated sludge reduces the amount of heavy metals on 54,5–84,8 %. Increase of sorption capacity of spent cracking catalyst after acid processing is explained by activation of its components.