УДК 661.183.129

И. Ю. Козловская, аспирант (БГТУ); В. Н. Марцуль, доцент (БГТУ)

СВОЙСТВА ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА И ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

В процессах очистки сточных вод сорбционные материалы используются в значительных количествах. Перспективным сырьем для производства сорбентов является отработанный цеолитсодержащий катализатор крекинга углеводородов нефти. В работе проведен сравнительный анализ сорбционных свойств отработанного катализатора и синтетических цеолитов типа NaA и CaX, который показал, что сорбционная емкость отработанного катализатора сравнима с сорбционной емкостью синтетических цеолитов.

In the process of wastewater treatment sorbents are used in significant quantities. Promising raw material for production of sorbents is spent zeolite catalyst cracking of petroleum hydrocarbons. The comparative analysis of the sorption properties of spent catalyst and synthetic zeolites such as NaA and CaX, which showed that the sorption capacity of the spent catalyst is comparable with the sorption capacity of synthetic zeolites.

Введение. Сорбционные материалы используются в процессах очистки сточных вод для удаления различных загрязняющих веществ, находящихся в ионизированном или растворенном состоянии. Использование эффективных сорбентов сдерживается их высокой стоимостью. В Республике Беларусь сорбенты производятся в незначительных количествах. Большинство материалов этого вида импортируется.

Среди эффективных сорбентов особое место занимают цеолиты, которые применяются для очистки сточных вод, разделения компонентов воздуха, извлечения радиоактивных изотопов из жидких отходов атомной промышленности, сушки хладагентов [1]. В качестве перспективного сырья для получения сорбционных материалов для очистки сточных вод может рассматриваться отработанный цеолитсодержащий катализатор процесса каталитического крекинга. Повторное использование и переработка отработанного цеолитсодержащего катализатора каталитического крекинга углеводородов нефти является актуальной проблемой, т. к. вовлечение этих отходов в хозяйственный оборот позволит значительно снизить уровень их воздействия на окружающую среду и сократить расходы, связанные с их хранением и транспортировкой.

В качестве катализаторов крекинга используются синтетические алюмосиликаты в форме цеолитов, которые содержат редкоземельные элементы. Содержание цеолита типа Y в редкоземельной форме в катализаторе составляет от 3 до 25%. Расход катализатора достигает 2,5 кг/т сырья (в среднем 1,1 кг/т сырья).

Регенерация отработанного катализатора представляет собой двухступенчатый процесс – на первой ступени при относительно низкой температуре из катализатора удаляется весь водород и 80–90% углерода и серы, на второй ступени в избытке кислорода при температуре 650–750°С выжигается кокс до содержания менее 0,1% [2].

Регенерация позволяет использовать катализатор для участия в процессе крекинга, но значительное его количество переходит в отходы. Только на Мозырском НПЗ количество отработанного катализатора достигает 2-х тыс. т/год. Он относится к отходам 3-го класса опасности и складируется в отвале производственных отходов, вызывая загрязнение атмосферного воздуха и подземных вод.

Необходимо отметить, что входящий в состав отхода цеолит имеет уникальное свойство: его каркас, образованный тетраэдрами $[SiO_4]^{-4}$ и $[AlO_4]^{-4}$, пронизан полостями и каналами, в которых находятся молекулы воды и катионы металлов, благодаря чему катализатор на основе цеолита обладает высокой обменной и сорбционной способностью [2].

Целью работы является сравнительный анализ сорбционных свойств отработанного цеолитсодержащего катализатора и синтетических цеолитов типа NaA и CaX.

Цеолиты типа X и Y – октаэдрические кристаллы типа фозажита, цеолит типа A является новой формой с кубическими кристаллами размером 1–2 мкм [3].

Основная часть. Размеры, форму и состав поверхности гранул отработанного катализатора оценивали при увеличении до 1000 крат методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе JSM 5610 LV с системой химического анализа EDX JED 2201 JEOL (Япония).

Отработанный катализатор представляет собой порошок серого цвета с пористостью 27%. Дисперсный состав его неоднороден, размеры частиц находятся в диапазоне от 0,4 до 1,0 мкм, медианный диаметр составляет 0,7 мкм. Частицы катализатора имеют сферическую форму.

Средний размер частиц отработанного катализатора отличен от размера кристаллов типичных синтетических цеолитов NaA и CaX. Значение радиуса частиц порошка этих цеолитов находится в диапазоне 1–5 мкм [3]. Величина истинной плотности отработанного катализатора составляет 1,78 г/см^3, насыпная плотность – 1,30 г/см^3. Эти значения для синтетических цеолитов составляют 1,9–2,3 г/см^3 [2].

Внешний вид частиц катализатора представлен на рис. 1.

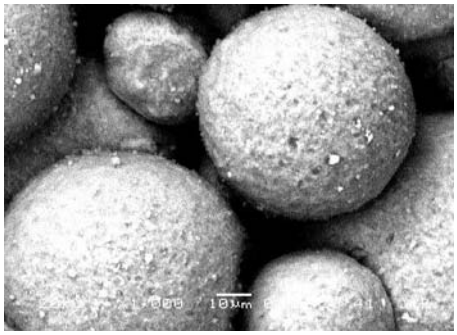

Рис. 1. Частицы отработанного цеолитсодержащего катализатора

Методом электронной микроскопии были получены данные по элементному составу отработанного катализатора каталитического крекинга, приведенные в таблице.

Элементный состав отработанного цеолитсодержащего катализатора каталитического крекинга

Элемент	Содержание, %
O	50,28
Al	25,85
Si	21,58
La	1,22
Na	1,07

В пересчете на оксиды на долю Al_2O_3 приходится 50,40%, SiO_2 – 47,98%. Цеолит в катализаторе находится в форме NaY.

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что оксид алюминия в образцах катализатора находится в различных модификациях, основной из которых является δ-форма. Кремний присутствует в виде оксида, а также в незначительном количестве в нестехиометрическом соединении с кислородом.

Таким образом, основываясь на литературных данных о структуре цеолитов, а также на результатах анализа элементного и фазового состава отработанного катализатора, можно говорить о возможности его использования в качестве сорбента.

Содержание органических веществ оценивали по значению химического потребления кислорода (ХПК) [4]. ХПК определяли в экстракте после кипячения суспензии катализатора в воде. Установлено, что в отработанном катализаторе не содержатся вещества, экстрагируемые водой при температуре 100°С. Об этом свидетельствует сравнение значений ХПК экстракта и дистиллированной воды, используемой для экстракции.

Определение сорбционной емкости отработанного катализатора проводилось по ионам меди и железа в диапазоне концентраций металлов от 1 до 100 мг/л, при pH = 3,5 и 5,0 соответственно. Контроль значения величины pH обязателен, т. к. при его увеличении больше 5,3 для меди и 7,5 для железа возможно осаждение ионов металлов за счет образования гидроксокомплексов. Время сорбции составляло 24 ч, температура – 20°С.

Содержание железа в пробах определяли фотометрически [5], меди – титриметрически и фотометрически в зависимости от концентрации [5, 6].

Изотермы сорбции ионов меди и железа отработанным катализатором представлены на рис. 2 (диапазон концентраций от 1 до 100 мг/л) и на рис. 3 (диапазон 1–10 мг/л).

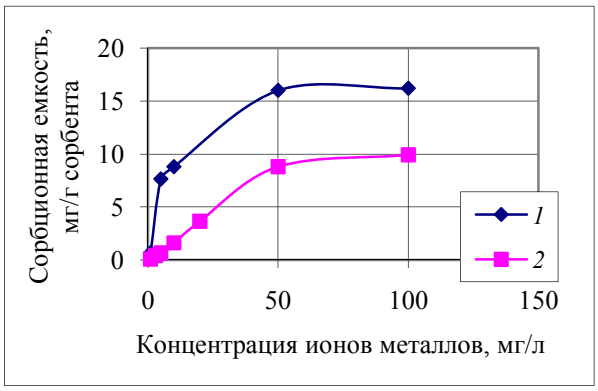

Рис. 2. Изотермы сорбции ионов меди и железа отработанным катализатором:
1 – железо; *2* – медь

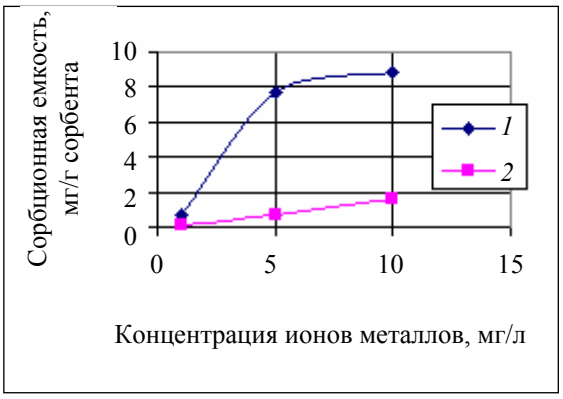

Рис. 3. Изотермы сорбции ионов железа и меди отработанным катализатором:
1 – железо; *2* – медь

Представленные выше изотермы иллюстрируют, что полная сорбционная емкость отработанного цеолитсодержащего катализатора по ионам железа и меди в диапазоне концентраций до 100 мг/л не превышает 15 мг/г сорбента.

Изотермы сорбции по ионам железа и меди для синтетических цеолитов NaA и CaX приведены соответственно на рис. 4 и 5.

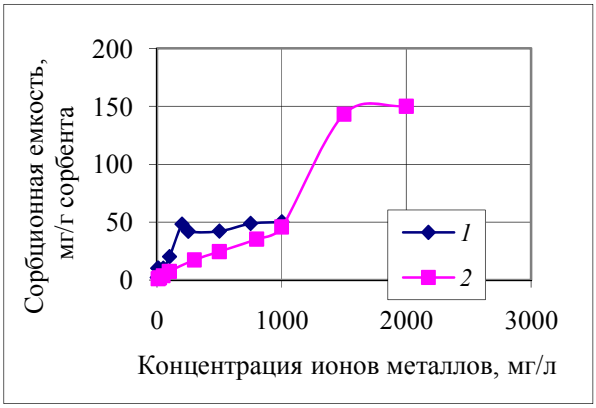

Рис. 4. Изотермы сорбции ионов меди и железа синтетическим цеолитом NaA:
1 – железо; *2* – медь

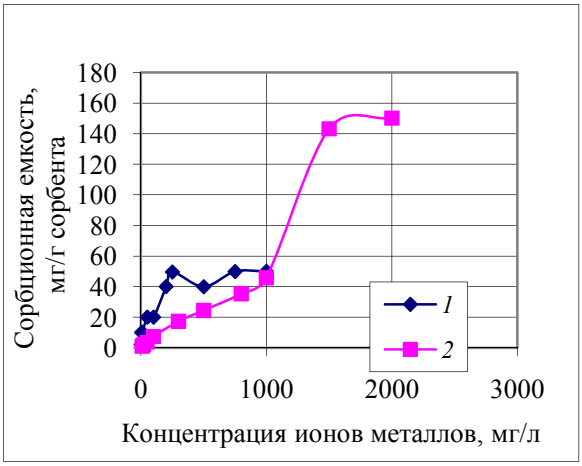

Рис. 5. Изотермы сорбции ионов меди и железа синтетическим цеолитом CaX:
1 – железо; *2* – медь

Сорбционная емкость синтетических цеолитов по ионам железа достигает 50 мг/г сорбента, по ионам меди – 150 мг/г сорбента при высоких концентрациях адсорбтива (500–2000 мг/л). В диапазоне концентраций 0,01–0,20 г/л сорбционная емкость синтетических цеолитов и отработанного катализатора практически не отличается.

Для изучаемых сорбентов был определен коэффициент концентрации – отношение исходной концентрации ионов в растворе к концентрации ионов в сорбенте. Зависимость коэффициента концентрации от исходной концентрации ионов металла в растворе при сорбции отработанным катализатором представлена на рис. 6.

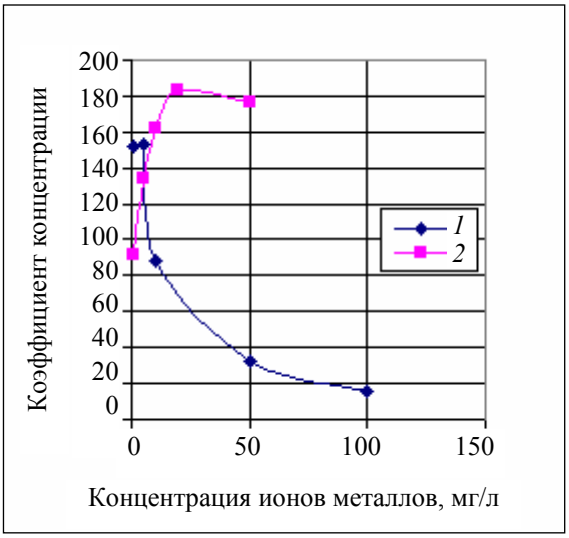

Рис. 6. Зависимость коэффициента концентрации от концентрации ионов металла в растворе при сорбции на отработанном катализаторе:
1 – железо; *2* – медь

На рис. 7 изображена зависимость коэффициента концентрации от исходной концентрации ионов в растворе при сорбции на синтетическом цеолите NaA.

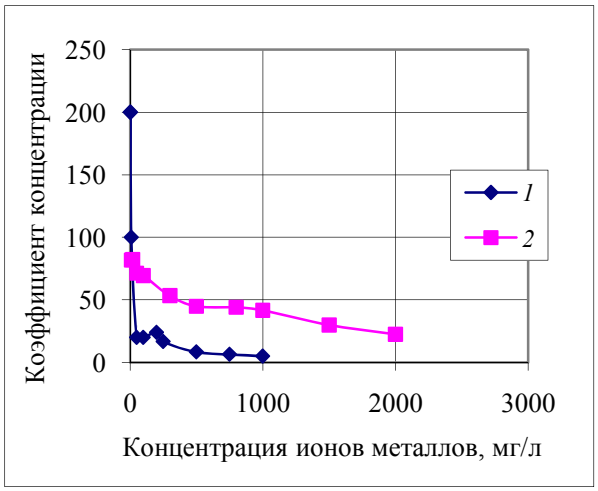

Рис. 7. Зависимость коэффициента концентрации от концентрации ионов металла в растворе при сорбции на цеолите NaA:
1 – железо; *2* – медь

Максимальный коэффициент концентрации для исследуемых сорбентов находится в диапазоне концентраций адсорбтива от 1 до 20 мг/л. Максимальное значение коэффициента при сорбции отработанным катализатором достигается при концентрации 20 мг/л для меди и 10 мг/л для железа. При этой же концентрации наблю-

дается и максимальная эффективность извлечения ионов металлов из раствора, равная 91,5 и 70,2% соответственно.

При исследовании кинетики сорбции на отработанном катализаторе для ионов меди было отмечено, что полная статическая обменная емкость достигается через 15 мин после введения сорбента в раствор. Сорбция железа, напротив, требует достаточно длительного времени, о чем свидетельствует кривая кинетики сорбции, представленная на рис. 8.

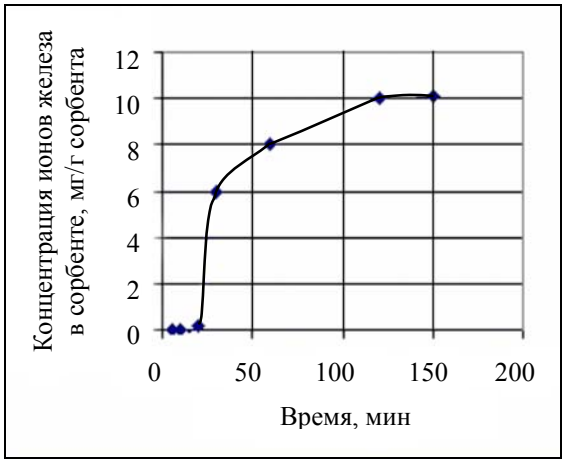

Рис. 8. Кривая кинетики сорбции ионов железа отработанным катализатором (концентрация ионов железа 5 мг/л)

Исследования кинетики сорбции ионов железа и меди синтетическим цеолитом NaA показали, что скорость сорбции ионов железа значительно выше в сравнении с сорбцией с отработанным катализатором. За 20 мин сорбировалось более 77% от исходного количества ионов металла.

Кривая кинетики сорбции ионов железа (при концентрации ионов в растворе 25 мг/л) синтетическим цеолитам NaA показана на рис. 9.

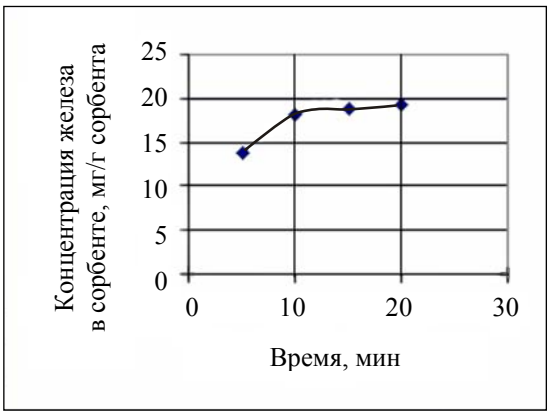

Рис. 9. Кривая кинетики сорбции ионов железа синтетическим цеолитам NaA

Кинетика сорбции ионов меди для синтетического цеолита и отработанного катализатора отличается незначительно.

Заключение. В работе были проведены исследования состава и сорбционных свойств отработанного катализатора каталитического крекинга. Сравнительный анализ сорбционных свойств синтетических цеолитов типа NaA и CaX и отработанного цеолитсодержащего катализатора по ионам меди и железа показал, что сорбционная емкость отработанного катализатора сравнима с сорбционной емкостью синтетических цеолитов. Это свидетельствует о целесообразности его использования в процессах очистки сточных вод от ионов меди и железа.

Максимальная степень очистки достигает 91,5% для меди и 70,2% для железа при концентрации этих металлов 20 мг/л и 10 мг/л соответственно.

Отработанный катализатор каталитического крекинга может использоваться взамен синтетических цеолитов для связывания, ограничения подвижности тяжелых металлов в почве, в осадках сточных вод и др.

Использование отработанных цеолитсодержащих катализаторов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов будет способствовать решению задач импортозамещения, уменьшит количество отходов, которые размещаются для захоронения на полигонах.

Литература

1. Пигузова, Л. И. Высококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии / Л. И. Пигузова. – М.: Химия, 1974. – 176 с.

2. Мановян, А. К. Технология переработки природных энергоносителей / А. К. Мановян. – М.: Колос, 2004. – 456 с.

3. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. – М.: Мир, 1976. – 782 с.

4. Мониторинг окружающей среды: лабораторный практикум по дисциплине «Мониторинг окружающей среды» для студентов специальности 1-57 01 01 / сост. Т. А. Жарская, А. В. Лихачева. – Минск: БГТУ, 2006. – 214 с.

5. Лурье, Ю. Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю. Ю. Лурье, А. И. Рыбникова. – М.: Химия, 1974. – 336 с.

6. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. – М.: Химия, 1965. – 976 с.

Поступила 31.03.2010