



И.Ю. Козловская,

старший преподаватель кафедры промышленной экологии БГТУ, канд. техн. наук

Возможности использования цеолитсодержащих отходов

Цеолитсодержащие отходы, образующиеся в различных технологических процессах, могут рассматриваться в качестве перспективного вторичного сырья. Возможные направления использования таких отходов определяются составом и свойствами цеолитов.

СПРАВКА

Цеолиты – это кристаллические алюмосиликаты, которые содержат катионы I и II групп периодической системы. Они относятся к группе каркасных алюмосиликатов, которые имеют четко упорядоченную структуру и размеры пор, поэтому их часто называют молекулярными ситами. Удельная поверхность цеолитов достигает порядка нескольких сотен и даже тысяч квадратных метров на грамм. Удельная поверхность – это усредненная характеристика размеров внутренних полостей (каналов, пор) пористого тела или частиц раздробленной фазы дисперсной системы. Удельную поверхность выражают отношением общей поверхности пористого или диспергированного в данной среде тела к его объему или массе. Цеолиты характеризуются большой удельной поверхностью.

Известны природные и синтетические цеолиты. В производственных процессах более широко применяются синтетические цеолиты различных марок.

Цеолиты проявляют ионообменные, а после удаления при нагревании из их полостей молекул воды – адсорбционные свойства.

Цеолиты с поливалентными катионами обладают каталитическими свойствами. Поэтому в промышленности цеолиты широко применяются в качестве адсорбентов, активных компонентов катализаторов, ионообменных материалов.



ЧТО ОТНОСИТСЯ К ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИМ ОТХОДАМ?

Перечень цеолитсодержащих отходов в соответствии с общегосударственным классификатором Республики Беларусь ОКРБ 021-2019 «Классификатор отходов, образующихся в Республике Беларусь», утвержденным постановлением Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь от 09.09.2019 № 3-Т¹, представлен в таблице 1.

Таблица 1. Перечень цеолитсодержащих отходов

Код отхода	Наименование отхода	Класс опасности отхода
5960300	Цеолиты отработанные	четвертый класс
5960302	Сорбенты (отработанные молекулярные сита-цеолиты) процессов осушки водородсодержащего газа, осушки азота в воздушных компрессорах	четвертый класс
5960303	Цеолиты природные синтетические в гранулах (отработанные) или молекулярные сита производства этилена и пропилена, осушки попутного нефтяного газа	четвертый класс
5960304	Цеолиты синтетические отработанные	четвертый класс
5960305	Цеолиты незагрязненные	неопасные

Кроме указанных отходов, цеолит может входить в состав некоторых отработанных катализаторов, перечисленных в группе 5 ОКРБ 021-2019. В цеолитсодержащих катализаторах частицы цеолита распределены в матрице, в качестве которой используются аморфные алюмосиликаты, природные глины, двойные или тройные системы оксидов. Содержание цеолита в отработанных катализаторах обычно не превышает 30 %. В отличие от отходов, перечисленных в таблице 1, отработанные катализаторы содержат металлы в различных формах, которые присутствуют в катализаторе изначально либо попадают в катализатор из сырья и ухудшают его каталитические свойства.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

В настоящее время в Республике Беларусь зарегистрирован только один объект по использованию цеолитсодержащих отходов: отход с кодом 5959900 «Прочие катализаторы испорченные загрязненные и их остатки, не вошедшие в группу 5». Он используется на технологической линии по производству цемента сухим способом в ОАО «Кричевцементношифер»².

При этом цеолитсодержащие отходы обладают большим потенциалом, возможностям их использования посвящено много исследований. Можно выделить 3 основных направления использования таких отходов:

- производство строительных материалов и асфальтобетонных смесей;
- получение сорбционных материалов;
- получение концентратов металлов из отработанных катализаторов.

¹ Далее — ОКРБ 021-2019.

² Ранее отходы, указанные в таблице 1, могли передаваться производственному унитарному предприятию «КИТОС» для использования на мобильном комплексе сооружений по производству реагента АФ-1МК — аналога едкого натра. Сейчас указанного объекта в реестре объектов по использованию отходов (<https://www.ecoinfo.by/content/90.html>) нет.



Цеолитсодержащие отходы в строительстве

Наиболее изученной областью использования цеолитсодержащих отходов является производство строительных материалов и асфальтобетонных смесей. Заполнитель с открытой пористостью (которой обладает цеолит) сообщает различным строительным материалам, в частности бетонам, теплоизолирующие свойства. Бетоны, изготовленные с добавками цеолитсодержащих материалов, полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалу для изоляции конструктивных элементов зданий и ограждающих поверхностей промышленных холодильников. При использовании цеолитов вместе с антипиреном — хлоридом аммония можно получить трудновозгораемый материал.

Возможно использование цеолитсодержащих отходов в качестве компонента асфальтобетонной смеси, рекомендуемое содержание таких отходов — не более 12 %. Полученный продукт будет соответствовать требованиям СТБ 1033-2004 «Смеси асфальтобетонные дорожные, аэродромные и асфальтобетон», предъявляемым к смеси марки ЦМБг — II/2,55. Рассматриваемые отходы могут найти применение в составе вяжущего компонента в кладочном растворе, предназначенном для кладки наружных кирпичных стен жилых зданий и сооружений, при производстве кирпича, в качестве кремнеземсодержащего компонента при получении пористых строительных материалов.

Возможно применение цеолитсодержащих отходов в качестве наполнителя полимеров.

Недостатками данного варианта использования цеолитсодержащих отходов являются:

- неполное использование потенциала цеолита (цеолит используется в качестве инертного наполнителя, но его ионообменные и адсорбционные свойства никак не задействованы);
- потеря ценных компонентов (например, редкоземельных элементов).

Сорбенты из цеолитсодержащих отходов

Использованию отработанных цеолитов и цеолитсодержащих материалов в различных сорбционных процессах посвящено множество работ. Это объясняется свойствами цеолитов, которые имеют высокую ионо-обменную и сорбционную емкость. Цеолиты обладают селективностью по отношению к ионам тяжелых металлов, поэтому могут использоваться для их извлечения из многокомпонентных полиметаллических растворов, для связывания и ограничения подвижности ионов тяжелых металлов в почве и осадках сточных вод.

Известны варианты применения цеолитсодержащих отходов для очистки сточных вод от ионов аммония, фторид- и сульфат-ионов, органических соединений (метанол, нафталин). Проведены научные исследования, по результатам которых установлено, что цеолитсодержащие материалы и цеолиты могут использоваться для очистки почв от нефтепродуктов.

Перед использованием в качестве сорбента цеолитсодержащий отход можно активировать или модифицировать для улучшения сорбционных свойств. Например, высококремнистые цеолиты, которые преимущественно используются при синтезе



катализаторов, обрабатываются растворами соляной и серной кислот различных концентраций. Известны варианты щелочной активации отработанного цеолит-содержащего сорбента.

Цеолиты, входящие в состав отходов, обладают высокой радиационной устойчивостью. Поэтому возможно их использование в качестве сорбента для жидких среднеактивных отходов атомных электростанций, ядерных энергетических установок, радиохимических производств. Известно также использование цеолитов для рекультивации почв, загрязненных токсичными или радиоактивными веществами, для создания агрохимических барьеров для Cs-137.

Недостатками указанного варианта использования цеолитсодержащих отходов являются:

- более низкая сорбционная емкость в сравнении с известными сорбентами;
- возможность вторичного загрязнения компонентами отхода;
- расход реагентов для активации цеолитсодержащего отхода и образование побочных растворов активации (для повышения сорбционной емкости (активации) отходов необходимо применять дополнительные реагенты, после активации образуются растворы, которые нужно очищать или обезвреживать. При использовании обычного цеолита нет такой необходимости).

Цеолитсодержащие отходы как сырье для получения соединений металлов

Отличительной особенностью отработанных цеолитсодержащих катализаторов по сравнению с другими цеолитсодержащими отходами является наличие в их составе ценных компонентов, которые можно извлечь из отходов и использовать повторно.

В настоящее время в мире отработанные катализаторы широко используются для получения металлов платиновой группы, но нарастает необходимость использования данного вида вторичного сырья для получения редкоземельных элементов (РЗЭ).

К СЛОВУ

Редкоземельные элементы применяются в нефтехимии, стекольной и керамической промышленности, металлургии, производстве электронных приборов. Рост их потребления происходит опережающими темпами по сравнению с другими металлами, что связано с развитием высокотехнологичных отраслей промышленности.

Наиболее изученным с точки зрения получения соединений РЗЭ является отработанный катализатор крекинга. На его примере рассмотрим возможности и перспективы такой переработки.

СЛОВАРЬ

Отработанный катализатор крекинга – отход четвертого класса опасности, удаляется из установки каталитического крекинга в виде мелкодисперсной фракции и улавливается в аппаратах газоочистки, а также образуется при периодической замене катализатора. Содержание оксида лантана (РЗЭ) La_2O_3 в нем составляет 1,1–2,11 %.



Основными стадиями в технологии получения РЗЭ из отработанного катализатора являются выщелачивание, выделение из полученного раствора РЗЭ осаждением или экстракцией, обработка с целью получения соединений элементов высокой степени чистоты.

В УО «Белорусский государственный технологический университет» разработана технологическая схема комплексной переработки отработанного катализатора крекинга, которая включает:

- кислотное выщелачивание лантана раствором азотной кислоты;
- отделение раствора выщелачивания от твердого остатка;
- промывку и сушку остатка после выщелачивания;
- выделение соединений лантана осаждением аммиаком или выпариванием азотнокислого раствора выщелачивания;
- термическую обработку лантаносодержащего осадка или остатка после выпаривания.

Полученные продукты, содержащие РЗЭ, могут применяться в производстве катализаторов крекинга, огнеупоров, термически стойкой керамики, лигатур. Кислотная обработка способствует активации цеолита в отработанном катализаторе и повышению его сорбционной емкости, что позволяет использовать его для очистки сточных вод и ограничения подвижности тяжелых металлов в осадках сточных вод. На сорбент, полученный из отработанного катализатора крекинга, разработаны ТУ ВУ 100354659.102-2014 «Сорбент для очистки воды».

Подходы, реализованные в этой технологической схеме, являются общими для различных цеолитсодержащих отходов, но условия проведения процесса должны быть адаптированы к каждому конкретному объекту.

Недостатками данного варианта использования цеолитсодержащих отходов являются:

- более трудозатратный и сложный процесс, требующий специального оборудования (аппаратурного оформления) (в сравнении с рассмотренными выше вариантами);
- образование побочных продуктов.



Резюме

1. Чтобы обоснованно подойти к выбору варианта использования цеолитсодержащих отходов, необходимо располагать информацией о его составе, условиях эксплуатации и регенерации, характеристиках исходного цеолита или катализатора.

2. Наиболее простым, но наименее прогрессивным является использование отработанных цеолитсодержащих отходов в качестве компонента строительных и асфальтобетонных смесей.

3. Большой интерес представляет комплексная переработка цеолитсодержащих отходов, содержащих ценные компоненты, позволяющая получить продукты для использования. 