

Секция III
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
ХИМИЧЕСКИХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДСТВ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

УДК 628.544:665.644.097.3(043.3)

Козловская И.Ю.

(Белорусский государственный технологический университет)

Павлова А.А.

(УО «Национальный детский технопарк»)

ПЕРСПЕКТИВЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА

В настоящее время все больше внимания уделяется поиску путей и способов использования отходов в качестве сырья для получения ценных продуктов. В условиях ограниченности ресурсов актуально пересмотреть подходы к использованию отработанных катализаторов и сорбентов, которые преимущественно применяются в качестве инертных наполнителей при производстве асфальтобетонных смесей, резинотехнических изделий, пластмасс.

Перспективным вторичным сырьем является отработанный катализатор крекинга (ОКК). Он представляет собой композиционный материал, состоящий из алюмосиликатной основы и цеолита. Широкое применение в синтезе катализаторов находят также синтетические сверхвысококремнеземные (СВК или ZSM) цеолиты, цеолиты типа Y. Для улучшения эксплуатационных свойств катализатора проводят промотирование цеолитного компонента ионами РЗЭ [1], содержание которых в катализаторе может достигать до 4,0 % (преимущественно 1,7–2,5 %) [2]. Преобладающей формой катализатора крекинга являются микросфероиды со средним диаметром частиц 60 мкм и шарики диаметром 3–4 мм [3].

Мировыми лидерами по производству катализаторов крекинга являются фирмы «Grace Davidson» (США), «Akzo Nobel» (Голландия), «Engelhard Corp.» (США). В России производятся каталитические системы КМЦР, Микроцеокар-8, КМЦ-96 и КМЦ-99. Были разработаны, внедрены или находятся на стадии внедрения российские катализаторы крекинга на основе цеолитов FAU. Основными производителями этих

катализаторов в России являются «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» (10 тыс. т в год при мощности 20 тыс. т в год) и «Газпромнефть – Каталитические системы» (проектная мощность производства 15 тыс. т в год) [4]. Полученные катализаторы крекинга являются современными и технологичными материалами, которые после использования переходят в отходы. По данным [5], количество ОКК достигает 170–200 тыс. тонн в год.

В Республике Беларусь ОКК образуется на ОАО «Мозырский нефтеперерабатывающий завод» (отход четвертого класса опасности, код отхода 5959900 «Прочие катализаторы испорченные загрязненные и их остатки, не вошедшие в группу 5»). ОКК представляет собой мелкодисперсную фракцию, которая образуется в результате механического истирания катализатора крекинга и улавливается из отходящих газов в аппаратах газоочистки, также ОКК образуется при периодической замене катализатора. В настоящее время в Республике Беларусь зарегистрирован только один объект по использованию ОКК – технологическая линия по производству цемента сухим способом ОАО «Кричевцементношифер» [6]. Данное направление не позволяет в полной мере использовать ресурсный потенциал отхода, приводят к безвозвратной потере ценных компонентов, какими являются редкоземельные элементы и цеолит.

Преимуществами ОКК как сырья для получения РЗЭ являются:

- не многокомпонентный состав (в отличие от других отходов, используемых для получения РЗЭ, – фосфогипс, золошлаковые отходы, шламы глиноземных производств и др.);
- относительно высокое содержание РЗЭ;
- сорбционные свойства, обусловленные присутствием цеолита;
- повышение сорбционной емкости цеолита и алюмосиликатной матрицы после кислотной обработки;
- отсутствие необходимости в измельчении.

Указанные особенности ОКК свидетельствуют о возможности его комплексной переработки с получением ценных продуктов – соединений РЗЭ и сорбционного материала.

Цель работы – установить закономерности выделения, состав и свойства лантансодержащих продуктов и сорбционного материала из отработанного катализатора крекинга для разработки технологии его комплексной переработки.

Для достижения цели решались следующие задачи: установить химический и фазовый состав, физико-химические свойства ОКК, определяющие возможность и направления его использования в качестве вторичного сырья; определить влияние природы и концентрации

выщелачивающего агента, температуры и продолжительности процесса на степень выщелачивания лантана из ОКК; обосновать и экспериментально апробировать способы выделения лантансодержащих продуктов из растворов выщелачивания ОКК; обосновать технологические параметры переработки ОКК с получением лантансодержащих продуктов и сорбционного материала.

Предложенная технология переработки ОКК с получением лантансодержащих продуктов и сорбционного материала включает: кислотное выщелачивание раствором азотной кислоты (7 моль/дм^3) при соотношении ОКК : раствор кислоты 1 : 2, температуре $60 \text{ }^\circ\text{C}$ и продолжительности 2 ч; отделение раствора выщелачивания; промывку и сушку остатка после выщелачивания; выделение соединений лантана выпариванием не менее $80,0 \%$ азотнокислого раствора выщелачивания с последующим охлаждением остатка до $30\text{--}35 \text{ }^\circ\text{C}$; термическую обработку остатка после выпаривания при температуре $500\text{--}550 \text{ }^\circ\text{C}$.

Остаток после выпаривания представляет собой смесь гидратированных нитратов алюминия и лантана и их сложных соединений. Содержание лантана в нем после термической обработки достигает $20,2 \%$. Обработка ОКК азотной кислотой приводит к повышению удельной поверхности на $20,5\text{--}25,0 \%$, удельного объема пор на $21,0\text{--}27,0 \%$, сорбционная емкость полученного материала по ионам железа достигает $1,7 \text{ ммоль-экв/г}$.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о перспективах комплексной переработки ОКК с получением ценных продуктов, что позволяет снизить воздействие на окружающую среду и способствует импортозамещению.

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.: Химия, КолосС, 2004. – 456 с.
3. Каминский, Э. Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин. – М.: Техника ТУМА ГРУПП, 2001. – 384 с.
4. Инновации в области цеолитного катализа [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://energypolicy.ru/innovaczii-v-oblasti-czeolitnogo-kataliza/neft/2021/14/18/>. – Дата доступа: 03.10.2023.
5. A “Wastes-Treat-Wastes” Technology: Role and Potential of Spent Fluid Catalytic Cracking Catalysts Assisted Pyrolysis of Discarded Car Tires

Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/16/2732> . – Дата доступа: 03.10.2023.

6. Реестры объектов по использованию, хранению, захоронению и обезвреживанию отходов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.ecoinfo.by/content/90.html>. – Дата доступа: 03.10.2023.

УДК 622.693.2.004.4

Кологривко А.А., Кузьмич В.А.

(Белорусский национальный технический университет)

ОТХОДЫ КАЛИЙНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ: НОВЫЕ РЕШЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТРАБОТАННЫХ ШЛАМОХРАНИЛИЩ

Активизация развития калийного производства ОАО «Беларуськалий» продолжает требовать особого внимания в части использования отработанных шламохранилищ в качестве слабых оснований при расширении солеотвалов способом гидронамыва, сокращению изъятия дополнительных земельных ресурсов под солеотвалы, что способствует снижению техногенеза в районах работ сильвинитовых обогатительных фабрик.

Значимым объектом реализации производства работ по складированию гидронамывом отходов обогащения калийных руд следует считать производство работ на отработанном шламохранилище ЗРУ. Так, проведенные многолетние исследования позволили установить пространственно-временные закономерности изменения водно-физических и физико-механических свойств, инженерно-геологических процессов с момента складирования галитовых отходов до их консолидации. Также установлены особенности получения галитовыми отходами новых физико-механических свойств при высотном складировании, а также представлены рекомендации в части развития солеотвала за счет увеличения объема складирования галитовых отходов в пределах шламохранилища ЗРУ с отметки +240,00 м. Результаты обоснованных решений позволили рекомендовать продолжить производственные и проектные работы по формированию солеотвала способом гидронамыва на слабом шламовом основании до отметки не ниже +207,5 м, а также внести изменения в нормативные документы [1].

Важным выводом в исследованиях является подтверждение о минимизации локального выпора шламов, прослеживаемого в обводненных