

3 ч. Ч. 1. Вода / А. И. Булатов, П. П. Макаренко, В. Ю. Шеметов. – Москва, : ООО «НедраБизнесцентр», 1999. – 641 с.

8. Патент Республики Беларусь № 9053 Способ удаления тяжелых металлов из избыточного активного ила / А. А. Саховский, И. М. Грошев, И. Э. Головнев, В. Н. Марцуль, Н. А. Минин, Л. В. Головнева ; заявит. и патентообл. БГТУ
9. ТУ ВУ 300003249.001-2008. Удобрение и почвоулучшающая добавка из осадков сточных вод. – Введ. в действие с 01.09.2009

Статья поступила в редакцию 19.10.2010 г.

#### SYMMARU

The effect of ultrasonic treatment on the composition of the phases of the suspension of activated sludge of sewage treatment facilities. Focus of research has been activated sludge, selected after the secondary sedimentation tanks and excess activated sludge is compacted. It is established that ultrasonic treatment shows considerable changes in the composition phase of the suspension of activated sludge. Heavy metals from the solid phase into the liquid state and this process is most pronounced for lead and zinc and the lowest for copper and cadmium. The degree of removal of heavy metals depends mainly on the energy consumption for ultrasonic treatment, and to a lesser extent on the type of radiator. The content of heavy metals in the solid phase of excess activated sludge subjected to ultrasonic treatment, lower limit values for precipitation used in the soil.

УДК 665.64.097.3

### ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

*И.Ю. Козловская, В.Н. Марцуль*

Каталитический крекинг является основным процессом глубокой переработки нефти. Он обеспечивает получение высокооктановых товарных бензинов, а также ценного сырья для нефтехимии. Выход продуктов крекинга и их качество в значительной степени определяются используемым катализатором.

Катализатор крекинга представляет собой композиционный материал, состоящий из матрицы и цеолита, модифицированного ионами редкоземельных элементов. При модификации цеолитов происходит перераспределение кислотных центров и сужаются каналы цеолита за счет отложения в них части оксидов редкоземельных элементов, что обуславливает повышение селективности катализатора [1].

Цеолиты, входящие в состав катализатора, представляют собой кристаллические водные алюмосиликаты, содержащие в качестве катионов элементы I и II групп периодической системы. Они относятся к группе каркасных алюмосиликатов, образованных при сочленении через общие вершины тетраэдров  $[AlO_4]$ - и  $[SiO_4]$ - [2]. В катализаторах крекинга наиболее часто используется цеолит типа Y [1], структурная формула которого ближе всего соответствует элементарной ячейке состава  $(Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ln^{3+})_x/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$  [2]. Структура каналов цеолита Y – трехмерная, каналы имеют параллельные направления [3]. Содержание цеолита в катализаторе составляет от 3 до 25% [4].

В качестве матрицы чаще всего используют специально синтезированные могокомпонентные алюмосиликаты, содержащие 30–45% глинозема, которые имеют минимальную активность, но обладают комплексом свойств, необходимых для обеспечения термической стабильности катализатора [1].

Расход катализатора в процессе каталитического крекинга достигает 2,5 кг/т сырья (в среднем 1,1 кг/т) [4] и определяется его потерями в процессе регенерации. На нефтеперерабатывающих предприятиях ежегодно образуется до нескольких тысяч тонн отработанного катализатора крекинга в год. Он относится к отходам 3-го класса опасности и складывается в отвале производственных отходов, вызывая загрязнение атмосферного воздуха и подземных вод [6].

В ранее выполненных исследованиях показана возможность использования отработанного катализатора в сорбционных процессах извлечения тяжелых металлов из многокомпонентных полиметаллических растворов, в процессах концентрирования благородных металлов, в качестве сорбентов радионуклидов, компонентов битумных и цементных композиций [5], а также для синтеза пористых материалов [7].

Практическое использование отработанного катализатора сдерживается недостаточной изученностью его свойств в сравнении с исходным катализатором и возможностей их направленного изменения. Важными для использования отработанного катализатора являются его сорбционные свойства, химическая и термическая стойкость.

Целью работы было исследование физико-химических свойств исходного и отработанного катализатора крекинга, обоснование новых направлений использования отработанного катализатора и/или возврата в крекинг-процесс.

Объектом исследования в работе был отработанный катализатор, отобранный на ОАО «Мозырский нефтеперерабатывающий завод».

Элементный состав катализатора определяли методом сканирующей электронной микроскопии при увеличении до 1000 крат на сканирующем электронном микроскопе JSM 5610 LV с системой химического анализа EDX JED 2201 JEOL (Япония).

ИК-спектроскопию образцов катализатора проводили на инфракрасном спектрометре TR INFRARED в среде азота и в среде воздуха с охлаждаемым азотом детектором, работающим при низких температурах.

Термогравиметрический анализ проводили на аппарате TGA Standard с программным обеспечением TGA V5.1A. Образцы нагревались в среде азота от 25 до 800 °С со скоростью 10 °С/мин в закрытых алюминиевых капсулах.

Определение удельной поверхности катализатора по сорбции азота проводили на приборе NOVA 2200, который позволяет определять удельную поверхность в интервале от 10 до 1000 м<sup>2</sup>/г.

Сравнительный анализ сорбционных свойств катализатора крекинга проводили по ионам железа и меди. Содержание железа в пробах определяли фотометрически [8], меди – титриметрически и фотометрически в зависимости от концентрации ионов [8, 9].

Результаты исследования состава исходного и отработанного катализатора каталитического крекинга, приведенные в таблице 1, свидетельствуют о том, что в процессе эксплуатации происходит изменение элементного состава катализатора, особенно заметное по изменению содержания алюминия (на 4,4%) и кремния (на 14,8%).

Таблица 1 – Элементный состав исходного и отработанного катализатора каталитического крекинга

| Элемент   | Содержание, %           |                             |
|-----------|-------------------------|-----------------------------|
|           | в исходном катализаторе | в отработанном катализаторе |
| <i>O</i>  | 52,11                   | 50,28                       |
| <i>Al</i> | 27,04                   | 25,85                       |
| <i>Si</i> | 18,38                   | 21,58                       |
| <i>La</i> | 1,29                    | 1,22                        |
| <i>Na</i> | 1,18                    | 1,07                        |

ИК-спектры исходного и обработанного катализатора приведены на рис. 1.

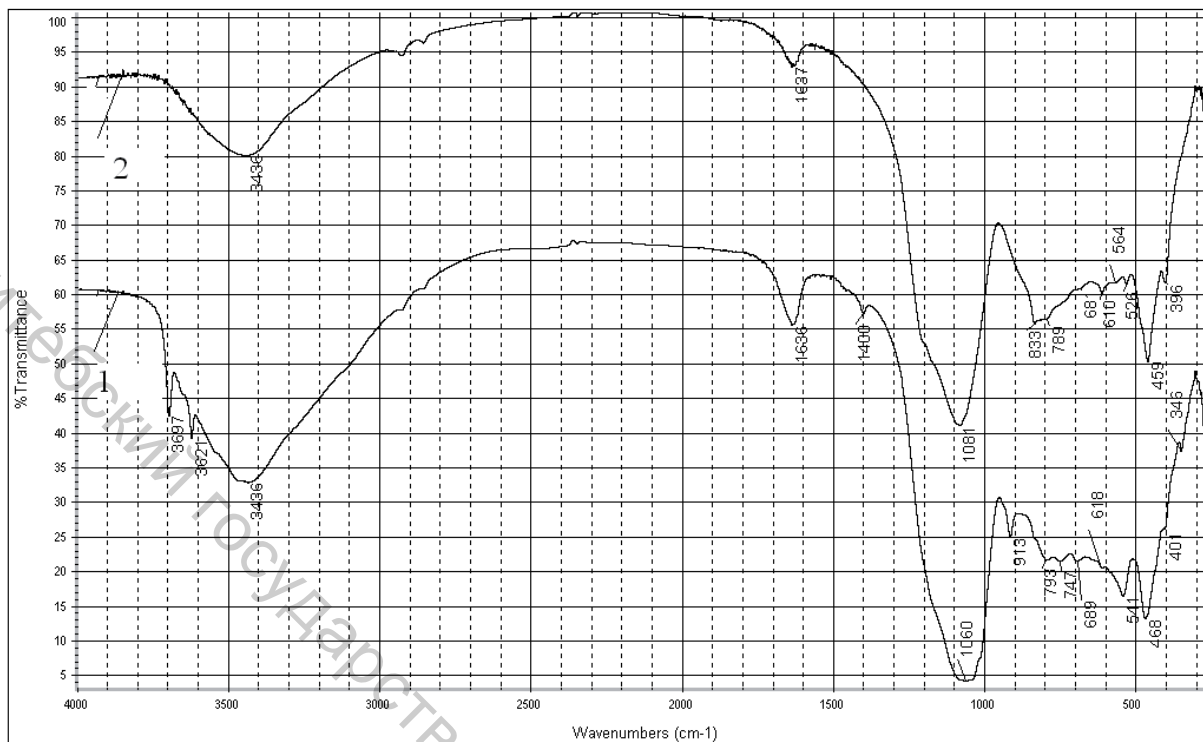


Рисунок 1 – ИК-спектр исходного (1) и обработанного (2) катализатора крекинга

Известно, что на ИК-спектрах цеолитов полосы поглощения отвечают колебаниям связей  $Si-O$ ,  $Al-O$ . Особенно полезна в этом отношении средняя область ИК-спектра ( $200-1300\text{ см}^{-1}$ ), так как именно там находятся полосы поглощения основных колебаний тетраэдров  $Si-O$ ,  $Al-O$  [2]. Наблюдаемые полосы поглощения в этой области спектра можно отнести к двум типам колебаний: 1) колебаниям внутри тетраэдров, являющихся первичными структурными единицами; эти колебания не отражают особенностей структуры цеолита; 2) колебаниям по внешним связям тетраэдров. Второй тип зависит от структуры цеолита, характера сочленения тетраэдров во вторичные структурные единицы, а также в структуры, образующие входные отверстия в полости цеолита.

Спектры обработанного и исходного катализатора имеют существенные отличия в области спектра  $3500-3700\text{ см}^{-1}$ . Спектры катализатора в области  $200-1300\text{ см}^{-1}$  также различаются, но общий вид их соответствует ИК-спектру цеолита  $Y$  [2].

Результаты ИК-спектроскопии свидетельствуют об изменениях как в структуре цеолитовой составляющей катализатора, так и изменениях в связях цеолита с алюмосиликатной матрицей.

Результаты термогравиметрического анализа проб исходного катализатора представлены на рисунке 2. Анализ проводился для двух образцов катализатора, отобранных в 2009 и 2010 гг.

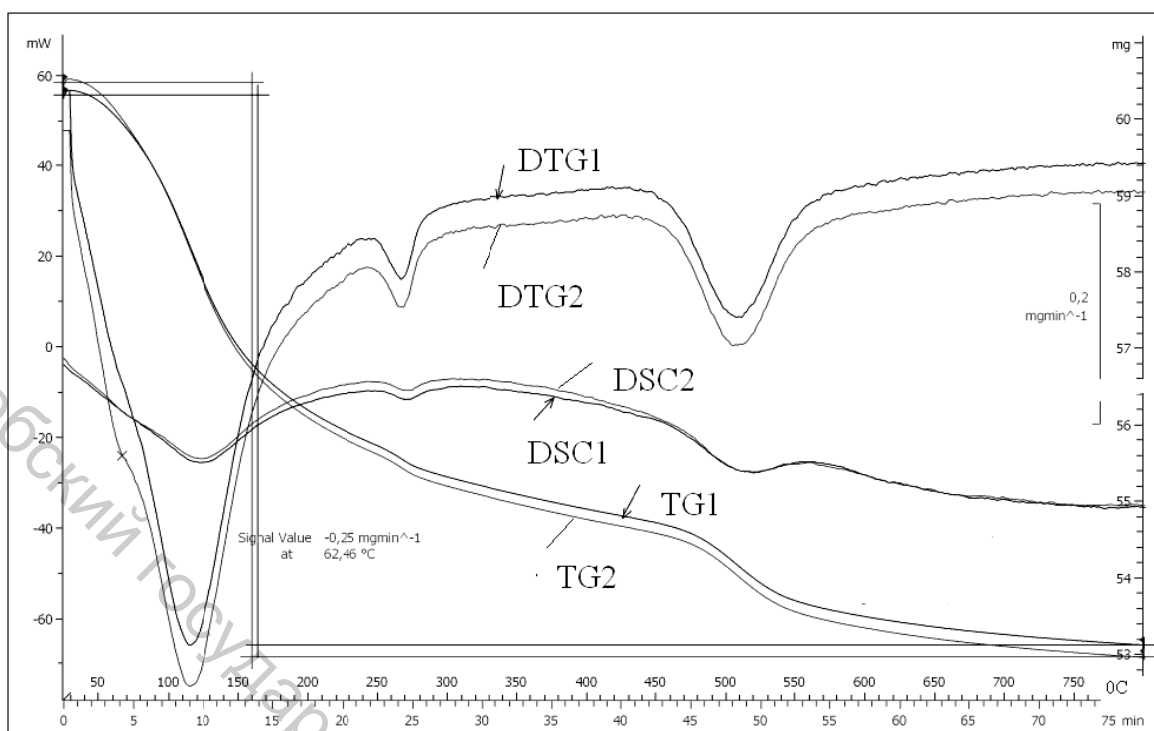


Рисунок 2 – Кривые термогравиметрического анализа исходного катализатора крекинга

Кривые термогравиметрического анализа для отработанного катализатора приведены на рисунке 3.

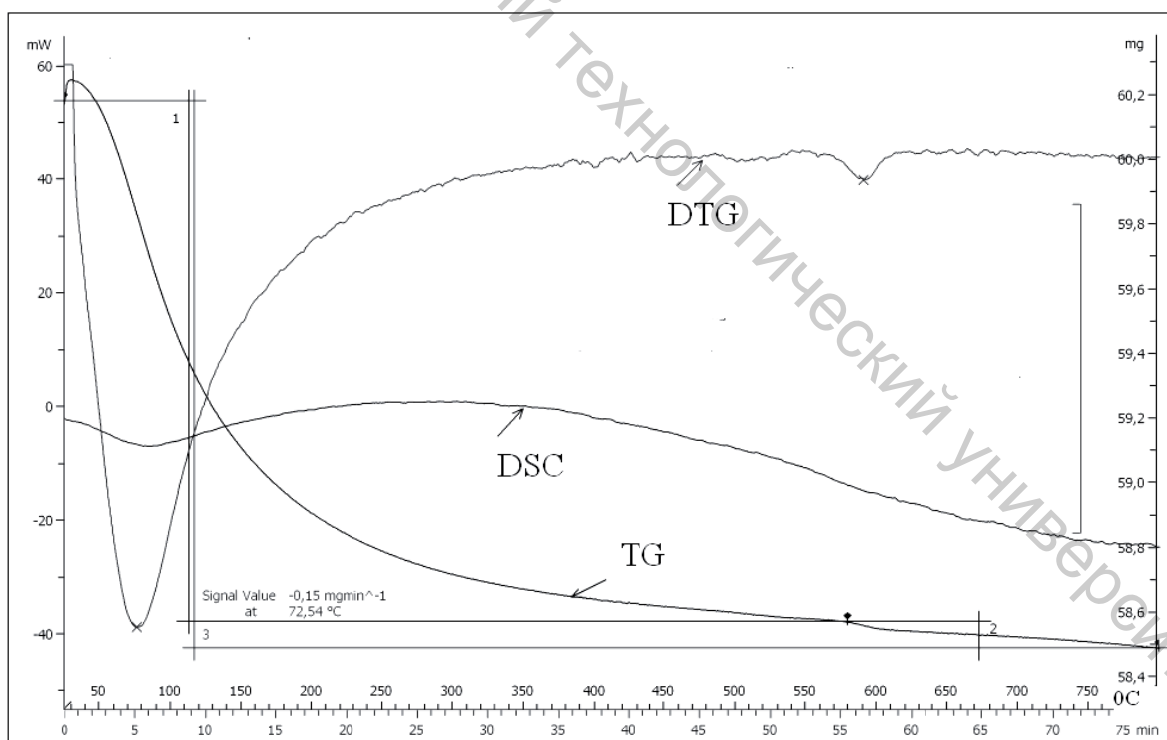


Рисунок 3 – Кривые термогравиметрического анализа отработанного катализатора крекинга

Дифференциальные кривые DTG1 и DTG2 показывают скорость изменения массы образцов при изменении температуры. Горизонтальный участок кривой на термограммах соответствует полному поглощению поступающего тепла образцом.

Наибольшая потеря массы для обеих проб исходного катализатора (около 7,9%) наблюдается в диапазоне температур 50–250°C, она связана с удалением гигроскопичной влаги. В диапазоне температур 450 – 550°C потеря массы равна 1,9% и, вероятно, связана с удалением воды из аморфной алюмосиликатной матрицы. Для диапазона 240 – 300°C изменение массы составляет 0,8%. Общая потеря массы исходного катализатора в диапазоне температур 20 – 800 °C составляет 12%.

Кривая DTG для отработанного катализатора свидетельствует о том, что в процессе использования и периодической регенерации, которая протекает при температуре 650–750°C, из катализатора удаляется связанная вода. Для отработанного катализатора характерна небольшая потеря массы (2,8%), причем 2,6% воды теряется в диапазоне температур 50–250°C, остальное – при 450–550 °C.

Кривые DSC1 и DSC2 отражают тепловые эффекты, наблюдаемые при нагревании исследуемых образцов и свидетельствуют о преобладании эндотермических процессов дегидратации исследуемых материалов.

Значения величины удельной поверхности для исходного и отработанного катализатора отличаются незначительно: для исходного катализатора – 54 м<sup>2</sup>/г, для отработанного – 64 м<sup>2</sup>/г.

Сравнительный анализ сорбционных свойств исходного и отработанного катализатора крекинга проводили по ионам железа и меди. Установлено, что полная сорбционная емкость отработанного катализатора по ионам железа в диапазоне концентраций до 100 мг/л не превышает 15 мг/г [6]. Величина полной сорбционной емкости для исходного катализатора в диапазоне концентраций до 100 мг/л составляет 18 мг/г. Это отличие, возможно, связано с изменением пористой структуры катализатора и концентрации активных центров.

Важным для практического использования отработанного катализатора в качестве сорбента является его способность выдерживать определенное количество циклов сорбции-регенерации. В работе рассмотрены различные варианты регенерации катализатора после сорбции. В качестве регенерирующих растворов использовали растворы соляной и серной кислот различных концентраций. Установлено, что при регенерации растворами кислот из сорбента практически полностью удаляются сорбированные ионы металлов. Однако при обработке серной кислотой из отработанного катализатора в определенном диапазоне концентраций кислоты удаляется до 34,6% алюминия. Масса катализатора при обработке растворами серной кислотой снижается на 33% за счет образования геля. Содержание алюминия в образцах при добавлении соляной кислоты уменьшается на 0,9 и 2,2% в зависимости от концентрации кислоты. Поэтому отработанный катализатор более целесообразно использовать для связывания и ограничения подвижности тяжелых металлов в почве и осадках сточных вод.

Для переработки отработанного катализатора интерес представляет обработка растворами сильных щелочей. Обработка щелочами может быть использована для разделения катализатора на цеолит и алюмосиликатную матрицу. Сравнение элементного состава катализатора до и после обработки концентрированным раствором гидроксида натрия свидетельствует о том, что при щелочной обработке содержание алюминия в пробе в среднем снижается на 33%, кремния – на 44 %, что связано с образованием алюмо-и силикагелей.

Сравнение результатов обработки отработанного катализатора растворами серной кислоты и гидроксида натрия показывает, что количество алюминия, удаляемого из твердой фазы, в обоих случаях примерно одинаково и, вероятно, объясняется его переходом в раствор преимущественно из аморфной алюмосиликатной матрицы.

Таким образом, в работе установлено, что в процессе крекинга происходит изменение структуры и элементного состава катализатора, что отражается на

сорбционных свойствах. Однако остаточная сорбционная емкость отработанного катализатора позволяет его использовать для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Так как регенерация отработанного катализатора после использования в качестве сорбента затруднена вследствие значительной потери массы в результате растворения алюминия, то его целесообразно использовать для ограничения подвижности тяжелых металлов в почве и осадках сточных вод.

#### Список использованных источников

1. Доронин, В. П. Химический дизайн катализаторов крекинга / В. П. Доронин, Т. П. Сорокина // Рос. хим. ж. – 2007. – Т. LI, № 4. – С.23 – 28.
2. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. – Москва: Мир, 1976. – 782 с.
3. Пигузова, Л. И. Высокремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии / Л. И. Пигузова. – Москва : Химия, 1974. – 176 с.
4. Мановян, А. К. Технология переработки природных энергоносителей / А. К. Мановян. – Москва : Колос, 2004. – 456 с.
5. 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.
6. Козловская, И. Ю. Свойства отработанного катализатора каталитического крекинга и возможности его применения для сорбционной очистки сточных вод / И. Ю. Козловская, В. Н. Марцунь // Труды БГТУ. Сер. III Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С.127–130.
7. Комаров, В. С. Синтез пористых материалов на основе отработанных цеолитсодержащих адсорбентов и катализаторов / В. С. Комаров [и др.] // Весці Акадэміі навук Беларусі. – 2004. – № 4. – С.10–14.
8. Лурье, Ю. Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю. Ю. Лурье, А. И. Рыбникова. – Москва: Химия, 1974. – 336 с.
9. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. – Москва : Химия, 1965. – 976 с.

Статья поступила в редакцию 19.10.2010 г.

#### SUMMARY

In this paper, we studied the properties of the source and spent zeolite catalyst cracking of petroleum hydrocarbons. A comparative analysis showed that in the process of cracking a change in the structure and elemental composition of the catalyst. Determined sorption capacity of the catalyst of copper ions and iron, surface area and the source of spent catalyst. The findings suggest that the possibility of using spent catalyst for binding, limiting the mobility of heavy metals in soil and sewage sludge.

УДК 543.253

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВАХ

*Н.П. Матвейко*

Рассмотрены результаты исследований совместного определения *Zn*, *Cd*, *Pb*, *Cu* в синтетических моющих средствах методом инверсионной вольтамперометрии с применением анализатора вольтамперометрического марки ТА-4 и ртутного пленочного индикаторного электрода.

Содержание тяжелых металлов (*Pb*, *Cd*, *Cu* и *Zn*) во многих видах продукции нормируется техническими нормативными правовыми актами (ТНПА) и