

SAT-LB-P-2-CT(R)-05

INVESTIGATION OF INFLUENCE OF ZEOLITE BASED SPENT CATALYST ON DEPOSITED IN THE COMPOSITION OF CHAMOTTE REFRACTORY MASS

Senior Asist. Prof. Ganka Kolchakova, PhD

Department of Material Science and Technology,
“Prof. Dr. Assen Zlatarov” University, 8010 Burgas, Bulgaria
E-mail: gkolchakova@gmail.com

Milena Ivanova, PhD

Department of Silicate Technology,
“Prof. Dr. Assen Zlatarov” University, 8010 Burgas, Bulgaria
E-mail: milena_ivanova@abv.bg

Assos. Prof. Louiza Dimowa, PhD

Institute of Mineralogy and Crystallography,
Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria
E-mail: louiza.dimowa@gmail.com

Abstract: A processed amount of zeolite based catalyst in the amount of 20 and 40 mass % of chamotte refractory mass is imported. It is established that diffractograms doesn't register an amorphous phase due to the increase in the content of mullite and cristobalite, while the quantity of quartz remains almost constant.

It is found that the waste catalyst in the composition of the refractory mass doesn't improve the contact between the particles, the porosity is increased, micropores are formed, which explains the decrease of the apparent density.

Keywords: Spent catalyst, Refractory, Chamotte, Mullite, Cristobalite.

ВЪВЕДЕНИЕ

Големите нефтопреработващи и газопреработващи предприятия използват алумооксидни синтетични катализатори и сорбенти и катализатори - зеолити, които след отработване се съхраняват върху обработваеми земи. Използването на отработени катализатори, като суровини в производството на някои материали е привлекателна възможност за тяхното рециклиране от екологична и икономическа гледна точка.

Керамичната промишленост, като се има предвид големия обем материали, които се обработват, е един от най-големите потребители на естествени суровини, но има капацитет и потенциал да направи значителен принос към решаването на проблемите, свързани с отпадъци (Acchar *et al.*, 2009; Sorvari, 2003; Shinzato and Hypolito, 2005; Segadães, 2006; Lee *et al.*, 2007).

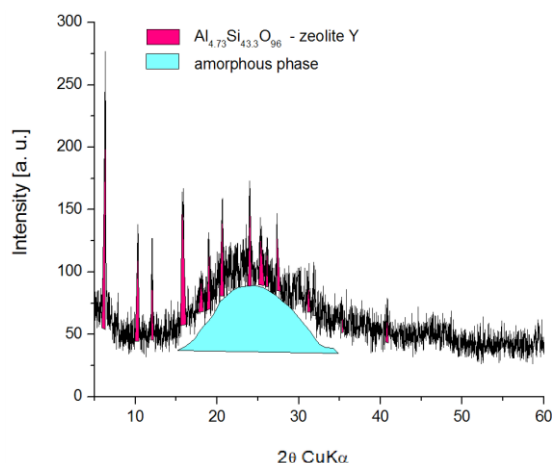
Извършената през последните две десетилетия научно-изследователска дейност показва, че в керамичната промишленост могат да се използват различни видове отпадъчни продукти, без да се влошават свойствата на синтезираните изделия (Crespo and Rincón, 2001; Souza and Mansur, 2004; Chandra *et al.*, 2005; Segadães *et al.*, 2005; Acchar *et al.*, 2006; Raupp-Pereira *et al.*, 2007). Garcia *et al* са използвали отпаден катализатор от каталитичен крекинг, състоящ се основно от активен компонент (зеолит) като изходна суровина за производство на алумосиликатни огнеупорни материали (Brosnan, 2004). Изследвана е възможността за получаване на огнеупорни материали, като за основни суровини са използвани каолин и отпаден катализатор на зеолитова основа (Garcia *et al.*, 2012).

Статистическият анализ на условията на експлоатация и физико-химичните характеристики на отработените катализатори позволява използването им като вторични минерални ресурси.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Изследвана е възможността за оползотворяване на отработен катализатор на зеолитова основа - маса шамотен огнеупор, в която частично, за сметка на шамота се внася отработен катализатор.

Отработеният катализаторен прах на фирма BASF е отпадък от производството на бензини и е на основа зеолити. Химичният състав на катализатора е както следва в mass% : SiO₂-57,46; Al₂O₃-37,24; La₂O₃-1,69; REO-1,74; Fe₂O₃-0,58; Na₂O-0,31; TiO₂-0,98. Специфичната повърхност, определена по метода на Brunauer - Emmett - Teller (BET) е 87 m²/g. На рентгенограмата на отработения катализатор (Фиг.1), се регистрират дифракционните линии на зеолита (Ca,Na){Al₂Si₃O₁₀}·2H₂O с междуплоскостни разстояния, d/n, nm:0,811; 0,716; 0,644; 0,407; 0,350; 0,295; 0,318 и др., както и наличие на голямо количество аморфна фаза.



Фиг.1. Дифрактограма на отработен катализатор

За провеждане на експеримента са разработени маси на база на шамотна маса (състав А0) състояща се от 60 mass% шамот, 30mass% глина и 10mass% каолин. За сметка намаляване съдържанието на шамота към основния състав се внася отработен катализатор в количество 20mass% (състав В1) и 40mass% (състав В2).

Въз основа на рецептурните състави на пробните маси е изчислен химичния състав на маси А0, В1 и В2, представени в Табл.

Табл.1 Химичен състав на огнеупор и състави В1 и В2, mass%

Състав	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	La ₂ O ₃	REO	ЗН
А0	33,97	57,10	0,22	0,39	1,66	0,31	0,67	1,22	-	-	4,46
В1	33,61	57,00	0,24	0,31	1,37	0,27	0,82	1,23	0,34	0,35	4,46
В2	33,32	56,91	0,27	0,28	1,12	0,24	0,95	1,07	0,68	0,70	4,46

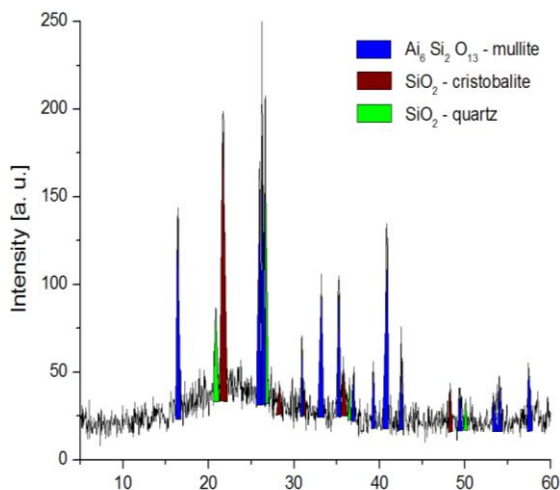
От данните в Табл. 1 се вижда, че при замяна на шамота с отработен катализатор, химичният състав на работните маси се променя незначително.

Пробните образци са изпечени при температури 1250, 1350 и 1440°C с изотермична задръжка при максималната температура 1h. Същите са охарактеризирани по отношение на водопоглъщаемост, привидна плътност и привидна порестост. Получените резултати са представени в Табл. 2.

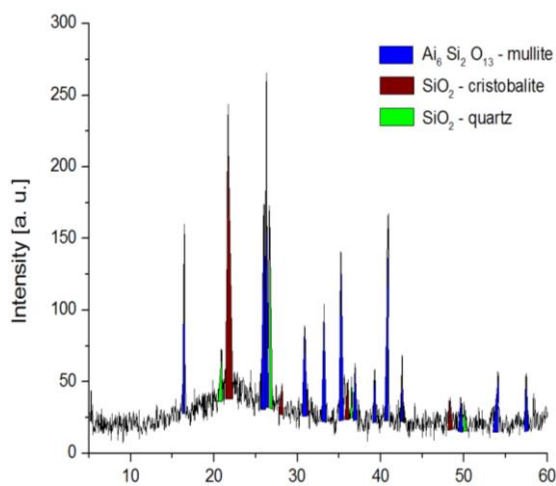
Табл. 2 Физикохимични свойства на образци от състави А0, В1 и В2

Състав	$T, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{пр.}} \cdot 10^{-3},$ kg/m^3	$P_{\text{пр.}}, \%$	$BP, \%$
A0	1250	2,14	16,94	7,92
	1350	2,18	11,99	5,51
	1400	2,22	9,75	4,39
B1	1250	2,01	22,26	11,07
	1350	2,04	19,22	9,42
	1400	2,07	15,76	7,64
B2	1250	1,92	25,51	13,27
	1350	1,94	18,89	9,78
	1400	1,98	18,65	9,44

От данните представени в Табл. 2 се вижда, че с увеличаване съдържанието на катализатор двукратно, привидната плътност на синтезираните образци намалява, с повишаване на температурата на изпичане нараства незначително и остава по-ниска от тази на чист огнеупор.



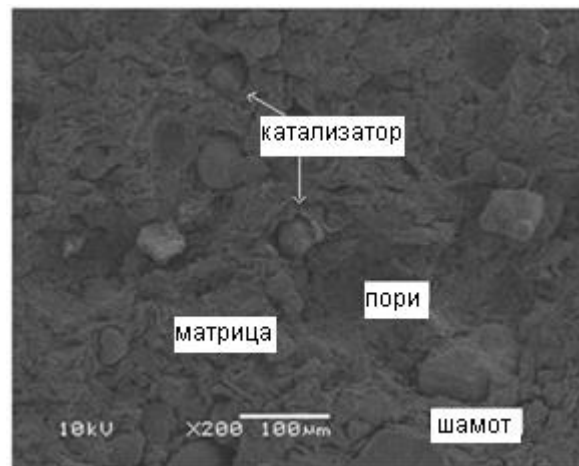
Фиг.2. Дифрактограма на образци от състав В1 при 1350°C



Фиг.3. Дифрактограма на образци от състав В2 при 1350°C

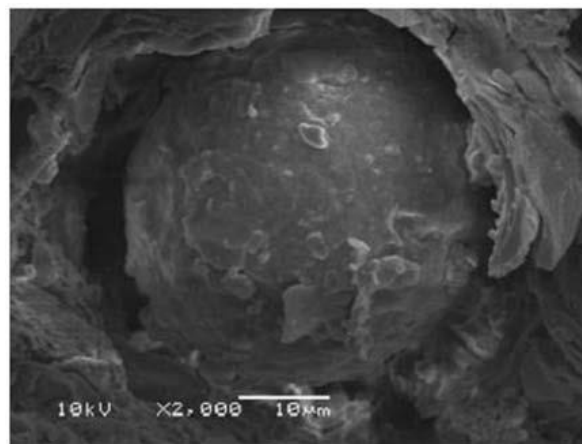
При частична замяна на шамота в базовия състав на шамотен огнеупор с отработен катализатор на дифрактограмите не се регистрира аморфна фаза (Фиг.2 и Фиг.3). Увеличава се съдържанието на мулит и кристобалит, като количеството на кварца остава почти постоянно. Проведеният анализ показва, че с нарастване количеството на отработения катализатор, интензивността на екзотермичния пик, характерен за синтез на мулит значително нараства.

Отпадъчният катализатор, който се различава от частиците на шамота по размер и форма се разпределя в шамотната матрица, както е показано на Фиг.4.



Фиг.4. SEM на състав В1
Разпределение на отпадъчен катализатор в матрицата

Около частиците на катализатора се наблюдава празно пространство, което доказва, че имат по-висока степен на свиване от матрицата, което се илюстрира по-ясно на Фиг.5.



Фиг.5. SEM на състав В1
Отпадъчен катализатор при по-голямо увеличение

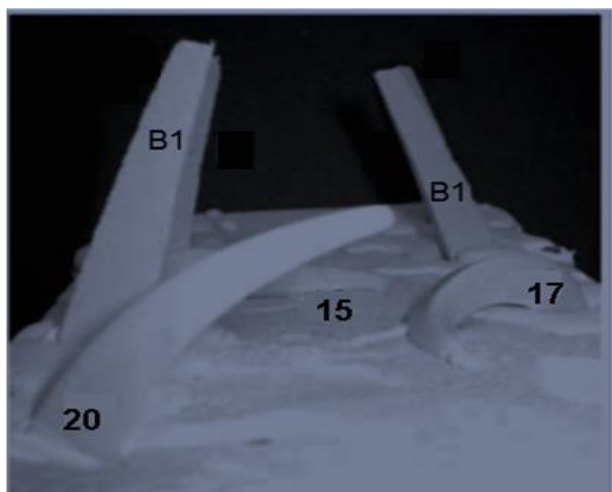
Фактът, че катализаторът има по-висока свиваемост от матрицата, обяснява защо не показва типичен ефект на добре спечен материал, т.е. да намали общата свиваемост на образеца и да доведе до увеличаване на привидната плътност, когато се използва като заместител на част от шамота. Фините частици са най-активни при изпичането и осигуряват добро спичане на черепа. В случая поради факта, че масата за шамотен огнеупор е едрозърнеста, а отпадният катализатор изключително финодисперсен, този ефект не може да се прояви. Фиг. 4 показва, че отпадъчният катализатор не образува мрежа между частиците, и не допринася за по-плътна структура, което обяснява понижаването на привидната плътност.

Порестостта в резултат на свиването на катализатора и образуването на микропори (Фиг. 4), може да има положителен ефект върху свойствата на огнеупора, от гледна точка на термичната устойчивост.

Адсорбционната изотерма на проба чист катализатор е характерна за микропорести структури. Като цяло, огнеупорните материали имат порестост над 20%, което е достатъчно, за да се получи добра топлоизолация и да има висока термоустойчивост. Присъствието на катализатор в шихтата би трябвало да допринесе за подобряване на тези свойства, тъй като

той осигурява добро разпределение на микропорите. От друга страна, трябва да се подчертае, че малки пори не намаляват механичната якост на получените образци.

За определяне огнеупорността на синтезирания материал е проведен пирометричен анализ. Конуси от състав В1 заедно със стандартни конуси 15 (1430°C), 17 (1485°C) и 20 (1550°C) са нагreti до температура 1600°C (Фиг. 6). Вижда се, че температурата на деформация (при която върхът на конуса омеква и докосва основната плоча) при стандарти 15 и 17 е достигната, а при стандартен конус 20 е частично достигната. Деформацията на конус В1 е незначителна, което го определя като материал с огнеупорност по-висока от 1600°C.



Фиг. 6. Пирометрично определяне огнеупорността на състав В1

ИЗВОДИ

Установено е, че при частична замяна на шамота в базовия състав на шамотен огнеупор с отработен катализатор на дифрактограмите не се регистрира аморфна фаза, вследствие увеличаване съдържанието на мулит и кристобалит, като количеството на кварца остава почти постоянно.

Намерено е, че отпадъчният катализатор в състава на огнеупорната маса, не подобрява контакта между частиците, увеличава се порестостта, образуват се микропори, което обяснява понижаването на привидната плътност. Това повишава термичната устойчивост на огнеупора.

REFERENCES

- Acchar, W., Rulff, B. M. & Segadães, A. M. (2009). Effect of the incorporation of a spent catalyst reject from the petroleum industry in clay products. *Applied Clay Science*, 42(3-4), 657-660.
- Acchar, W., Vieira, F. A. & Segadães, A. M. (2006). Using ornamental stone cutting rejects as raw materials for red clay ceramic products: properties and microstructure development. *Materials Science and Engineering*, 435, 606-610.
- Brosnan D. A. (2004). Alumina-silica brick, In: A Schacht (ed.) *Refractories handbook*. New York: Marcel Dekker, 79-107.
- Chandra N., Agnihotri N., Bhasin, S., & Khan, A. F. (2005). Effect of addition of talc on the sintering characteristics of fly ash based ceramic tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 81-88.
- Crespo, M. S. H. & Rincón, J. M. (2001). New porcelainized stoneware materials obtained by recycling of MSW incinerator fly ashes and granite sawing residues. *Ceramics International*, 27, 713-720.

Garcia, L. P., Cruz, R. & Braganca, S. R. (2012). Waste catalyst as raw material in alumina-silica refractories. *Journal of Materials: Design and Applications*, 226(4), 286-292.

Lee, W., Boccaccini, A. R., Labrincha, J. A., Leonelli, C., Drumond, C. H. & Cheeseman, C. R. (2007). Green engineering: ceramic technology and sustainable development, *American Ceramic Society Bulletin*, 86, 18-25.

Raupp-Pereira, F., Ribeiro, M. J., Segadães, A. M. & Labrincha, J. A. (2007). Extrusion and property characterization of waste based ceramic formulations. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 2333-2340.

Segadães, A. M. (2006). Use of phase diagrams to guide ceramic production from wastes. *Advances in Applied Ceramics Journal*, 105, 46-54.

Shinzato, M. C. & Hypolito, R. (2005). Solid waste from aluminum recycling process: characterization and reuse of its economically valuable constituents. *Waste Management*, 25, 37-46.

Sorvari J. (2003). By-products in earth construction - environmental assessments. *Journal of Environmental Engineering*, 129, 899-909.

Souza, L. P. & Mansur, H. S. (2004). Production and characterization of ceramic pieces obtained by slip casting using powder wastes. *Journal of Materials Processing Technology*, 145, 14-20.