

CHANCES OF UTILIZING OF SPENT CATALYSTS FROM PETROCHEMICAL INDUSTRY

Senior Asist. Prof. Ganka Kolchakova, PhD

Department of Material Science and Technology,

Assen Zlatarov University, Bulgaria

E-mail: gkolchakova@gmail.com

Abstract: *The article investigates the possibility of utilization of spent catalyst from petrochemical industry. These waste products in combination with natural raw materials could be materials for a development of wide variety of products and can be successfully implemented in to industrial production.*

Keywords: *Spent Catalyst, Petrochemical Industry, Waste, Ecology*

ВЪВЕДЕНИЕ

Напредъкът на науката и техниката през последните десетилетия и нарастващата скорост на индустриалното развитие води до натрупване на големи количества промишлени и битови отпадъци от различни индустрии като нефтохимическата, металургичната и др. Депонирането им води до значително замърсяване на всички компоненти на околната среда (повърхностни и подземни води, атмосферен въздух, почви). В световен мащаб, значително внимание е отделено на управлението на отпадъците, тяхното оползотворяване и рециклиране, водещо до значителен икономически и екологичен ефект.

Големите нефтопреработващи и газопреработващи предприятия използват алумооксидни синтетични катализатори и сорбенти и катализатори – зеолити, които след отработване се съхраняват върху обработваеми земи. Ежегодно обемите отработени катализатори на корундова и зеолитова основа представляват стотици тонове и понастоящем използването им за производство на високоалумооксидни огнеупорни и керамични материали се явява много перспективно.

Обект на настоящата работа е да се проучат съвременните тенденции за оползотворяване на отработени катализатори от нефтохимическата промишленост като вторични суровини в различни отрасли на промишлеността.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Отработени катализатори от нефтохимическата промишленост

Голяма част от химическите процеси се осъществяват с използването на катализатори – повече от 90% от всички химични реакции се осъществяват с тяхната употреба. Това обуславя голямото количество на катализаторите, които се използват.

В нефтопреработвателната промишленост те са неразделна част от процесите, свързани с крекинг, реформинг, изомеризация. За всяка отделна химическа реакция съответства индивидуален катализатор, с определен химичен състав, пореста структура, размер и форма на гранулите. Катализаторите са с ограничен живот, с времето губят ефективността си, като резултат от продължителната им употреба (Al-Sheeha et al., 2008). Когато активността на катализаторите спадне под допустимото ниво, те обикновено се регенерират с цел повторната им употреба като активни катализатори, получаване на полезни материали и възстановяване на ценни метали от тях (Marafi and Stanislaus, 2003a; Marafi and Stanislaus, 2003b).

В повечето случаи регенерирането им е икономически неизгодно и те се депонират като отработени катализатори, които според *United Stated Enviromental Protection Agency (USEPA)* са опасни отпадъци (United Stated Enviromental Protection Agency, 2003).

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

минерални суровини, което е възможност за тяхното рециклиране от екологична и икономическа гледна точка. Отработените катализатори могат да се използват като ценна суровина за получаване на материали в различни отрасли на промишлеността.

Оползотворяване на отпадъчни катализатори от нефтопреработката в керамичната промишленост

Сегашното увеличаване на индустриализацията, предизвиква голямо въздействие върху околната среда, поради обема на използваните материали, количеството на депонираните отпадъци и изразходваната енергия. Керамичната промишленост 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; Shinzato and Hypolito, 2005; Lee et al., 2007).

Извършената през последните две десетилетия научно-изследователска дейност показва, че в керамичната промишленост могат да се използват различни видове отпадъчни катализатори, без да се влошават свойствата на синтезираните изделия (Raupp-Pereira et al., 2007). Въз основа на химичния състав и определени характеристики, които отпадъчния катализатор притежава, той може да се използва за производство на огнеупорни материали, за получаване на ценни керамични материали като керамични плочи, огнеупорни и изолационни тухли (Souza and Holanda, 2004). Установено е, че тези техногенни суровини в количество до 10%, могат да бъдат използвани за производство на устойчиви на замръзване материали от спечена строителна керамика (Kizinievič et al., 2014).

Използването на катализатор с високо съдържание на Al_2O_3 в състава на керамична маса, позволява да се понижи КЛТР, което води до значителното повишаване на термическата устойчивост на получените изделия. За получаването на керамични тухли като изходни суровини са използвани 15–25 mass.% отработен катализатор със съдържание на 76% Al_2O_3 , леснотопима глина и золошлаков материал със съдържание на органика 10–25%. (Патент RU 2 354 627 С2).

Огнеупорни тухли със състав 20mass.% отработен катализатор и 80mass.% глина, са синтезирани в температурния интервал 700–1150°C. Проучването показва, че промени в процеса на производството не са необходими и няма промени в основните свойства на получените продукти. Това се дължи основно на високото съдържание на Al_2O_3 и малките количества на алкални йони в изпечения материал. При температури над 1050°C якостта на огъване се увеличава от 6 до 12 МПа, поради по-добро уплътняване на синтезираните образци (водопоглъщаемост 5% и порестост 10%)(Acchar et al., 2009).

Отработен катализатор от каталитичен крекинг състоящ се основно от активен компонент (зеолит), с активна матрица (алуминиев оксид), инертна матрица (каолин), синтетична матрица (силициев диоксид) и функционални компоненти е използван като изходна суровина за производство на алумосиликатни огнеупорни материали Катализаторът съдържа алуминиев оксид и силициев диоксид в граници, които представляват интерес за производството на този вид материали (Brosnan, 2004).

Показана е възможността за получаване на шамотни огнеупорни материали от отработени катализатори и като заместители на част от традиционните суровини от каолин и отпаден катализатор са получени огнеупорни тухли със съдържание на алуминиев оксид от 35% при температура на изпичане 1400°C (Garcia et al., 2012). Сравнявайки огнеупорен продукт съдържащ 15mass.% отпадъчен катализатор при температура на синтез 1400°C, получения материал притежава технически параметри подобни на тези на търговски огнеупорен материал - привидна плътност 1,66 kg/m³, ВП – 12,47% и П_{пр} – 23,8% и якост на натиск – 15МПа. (Garcia et al., 2012).

Представени са резултати от лабораторни и промишлени изследвания, касаещи използването на отпадъчните катализатори в комбинация с керамични пластични суровини при производството на фасадни тухли, плочи, плочки (Souza et al., 2003). За синтеза на строителна керамика са използвани отпадни катализатори до 20% от общата маса на керамичната маса и глина. Керамични тухли с много добри физико-механични свойства

(мразоустойчивост – 43–55 цикъла, термоустойчивост – 4–12 цикъла са получени от 25% леснотопима глина и золошлаков материал при температура 1050°C.

Съгласно резултатите от проведени изследвания, керамични материали синтезирани на база отработен катализатор със съдържание на Al_2O_3 -74,50% притежават високи физико–механични показатели, висока химическа устойчивост към агресивни алкални и кисели среди (98,2–98,5%) (Абдрахимов, 2013) и огнеупорност над 1750°C. Керамични изделия, получени от природни суровини и отработени катализатори, са сравнени с тези, направени от каолин и други природни суровини и е установено, че са със същото качество (Hsu, 1996).

Оползотворяване на отпадъчни катализатори от нефтопреработката в цементовата промишленост

Съвременните изследвания показват, че отработените катализатори могат да бъдат успешно използвани в производството на портландциментов клинкер (Schreiber & Yonley, 1993) и като пълнители в асфалтови бетонови смеси (Lin et al., 1995).

Един от най–добрите начини за рециклиране на отработените катализатори е използването им в производството на бетон. Чрез въвеждане на 6% отпаден катализатор към 75% варовик и 19% глина при висока температура се получава портландцимент (Furimsky, 1996). Внасянето на отработен катализатор в количество от 10 до 20% към сухи строителни смеси за асфалтобетон, води до значително повишаване на скоростта на втвърдяването на бетона и няма отрицателно влияние върху физико–механичните свойства при високите температури (Lin, 1995). Якостта на бетона може да бъде значително подобрена чрез комбиниране на промишлена пепел и отпаден катализатор в различно процентно съотношение (Su et al., 2000).

За получаване на огнеупорни бетони са използвани отпаден катализатор съвместно с алуминиев цимент (Antonovič et al., 2015). Получените бетони имат по–високи стойности на мразоустойчивост и термична устойчивост от промишлените такива (Goberis & Stuprys, 1996). Установено е, че внасянето на отпадъчни катализатори в лек бетон и в състава на композити с цимент увеличават плътността и якостта на натиск на тези материали (Zornoza et al., 2007).

Като заместител на фин компонент (пясък) в цементови разтвори е използван отработен катализатор със зеолитова структура. Заместените с отпаден катализатор разтвори притежават по–висока якост на натиск от незаместените проби. В количество до 10% може напълно да замени финния компонент без да се понижават качествените характеристики на изделията (Nan Su et al.).

Други приложения на отпадъчни катализатори от нефтопреработката

Отработен зеолит съдържащ крекинг катализатор е използван в производството на фриксионни продукти за спирачни и фриксионни механизми (Пат. 2065539 , 1996) и като компонент за производство на гранулиран активен въглен (Пат. 2057068, 1996).

Друга възможност е използването на този вид отпадъци като фини добавки във фугиращи смеси за различни цели (Stonys et al., 2008; Su et al., 2000; Hsu et al., 2001) и като заместител на каолин в керамичната индустрия за получаване на фрити (Escardino et al., 1995).

За керамичните пигменти най–важното изискване е да са устойчиви при високите температури, използвани в силикатната промишленост. Разработени са термоустойчиви керамични пигменти с основна фаза мулит, които издържат до температури на изпичане 1200°C. Това позволява използването им като подглазурни и надглазурни керамични бои, цветни глазури, за оцветяване на строителни материали. Като основна суровина е използван отпаден катализатор от производство за сярна киселина по контактния метод, чист Al_2O_3 и в качеството на хромофори са използвани съединения на елементите от 3d подгрупа: Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} . Катализаторът се състои основно от структурообразуващите (кристалообразуващите) SiO_2 и Al_2O_3 оксиди и цветоносеция V_2O_5 , който влиза в химичния състав на много пигменти. За синтезирането на мулит със стехиометричен състав $(3Al_2O_3 \cdot 2$

SiO₂) е използвана шихта от предварително смлени 33,62mass% отпаден катализатор и 51,06mass% Al₂O₃ (Sedelnikova et al., 2011).

Отработени Ni–Mo–, Ni–Co–Mo–, Co–Mo–катализатори са използвани за синтез на шпинелни пигменти, с добавка MgO в количество необходимо за образуване на шпинел MgAlO₄. Отработените катализатори са изградени от γ–Al₂O₃ – като основна фаза, MoO₃ – като второстепенна фаза, NiO и CoO – като аксесорни фази. Получените пигменти са със стабилен и повторяем цвят: Ni–Al–Mg (морскозелен), Ni–Co–Al–Mg (светлосин), Co–Al–Mg (умереносин) (Doinov et al., 2007).

Пигменти с фелдшпатна структура са получени от отработен катализатор, съдържащ следните оксиди: SiO₂, Al₂O₃, V₂O₅, K₂O. Основните недостатъци на синтезираните материали са невисоката температура на синтез 800–950°C и следователно ограничен обхват на употреба – в надглазурни керамични бои и за оцветяване на нетопими глазури. (Sedelnikova et al., 2009).

Никел–, желязо–, и хром отработени катализатори и продукти от тяхната преработка са използвани като пигменти за глазури и пълнители на маси в керамичната промишленост (Ozherova & Suvorin, 2003).

ИЗВОДИ

Отработените катализатори от нефтохимическата промишленост могат да се използват като ценна суровина за получаване на огнеупорни материали за промишлени цели, за огнеупорни бетони и като пълнител в асфалтови бетонови смеси, за синтезиране на огнеупорни тухли и термоустойчиви керамични пигменти, като суровина за производството на портланд цимент и опостнители в керамичната индустрия.

Разработването на конкретни инженерни решения за оползотворяването на отработени катализатори от нефтохимическата промишленост е привлекателна възможност за тяхното рециклиране от екологична и икономическа гледна точка.

REFERENCES

Abdrakhimov V. Z. (2013). Application of aluminum-containing waste in the production of ceramic materials for various purposes, *New refractories*, 1, 13–22.

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.

Al–Sheeha Hanadi, Marafi M., Stanislaus A. (2008). Reclamation of alumina as boehmite from an alumina–supported spent catalyst, *International Journal of Mineral Processing*, 88(3–4), 59–64.

Antonovič V., Goberis S., Pundiene I., Stonis R. (2005). The effect of waste oil cracking catalyst on the properties of refractory castable, *Ceramika*, 88, 143–150.

Brosnan D. A. (2004). Alumina–silica brick, In: A Schacht (ed.) *Refractories handbook*. New York: Marcel Dekker, 79–107.

Doinov M., Boiadjev L., Gavrilova T. (2007). Spinel pigments from spent catalysts, National conference, Geosciences, 2007, 54–55.

Escardino A., Amoros J., Moreno A., Sanchez E. (1995). Utilizing the used catalyst from refinery FCC units as a substitute for kaolin in formulating ceramic frits, *Waste Management and Research*, 13, 569–578.

Furimsky E. (1996). Spent refinery catalysts: environment safety and utilization, *Catalysis Today*, 30, 223–286.

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

Goberis S., Stuopys A. (1996). Utilization of Waste Catalyst in Refractory Concrete, *Interceramic*, 45 (1), 16–20.

Hsu W.C. (1996). Utilization of the ceramic product made from waste, *Ceramics*, 15, 20–35.

- Hsu K.-C., Tseng J.-S., Ku F.-F., Su N. (2001). Oil cracking waste catalyst as an active pozzolanic material for superplasticized mortars, *Cement and Concrete Research*, 31(12), 1815–1820.
- Schreiber R., Yonley G.(1993). The use of spent catalyst as a raw material substitute in cement manufacturing, *Journal of American chemical Society*, 38(1), 97–99.
- 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.
- Sedelnikova B., Pogrebenkov M., Gorbatenko V., Kausman E. (2009). Ceramic pigments for building ceramics, *Glass and ceramics*, 9, 3–7.
- Sedelnikova B., Liseenko V., Gorbatenko V. (2011). Pigments for coloring building materials, *Bulletin of Science of Siberia*, 1 (1), 677–681.
- Souza S., J. N. Holanda F. (2004). Densification Behaviour of Petroleum Waste Bearing Clay – Based Ceramic Bodies, *Ceramic International*, 30, 99–104
- Stonys R., Pundienė I., Antonovič V, Goberis S., Aleknevičius M. (2008). Castable *Materials Science*, 14 (1), 59–62.
- Su N., Fang H., Chen Z., Liu F. (2000). Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution, *Cement and Concrete Researc*, 30 (11), 1773–1783.
- Kizinievič O, Žurauskienė R., Kizinievič V., Žurauskas R., Zabulionis D. (2014). Analysis of the utilization of waste catalysts from catalytic cracking reactors in oil industry, *Environmental Engineering and Management Journal*, 13(12), 3053–3061.
- Lin J., Tarn J., Yu D., Hsiao L. (1995). Utilization of ROC spent catalyst on asphalt concrete, *Proceedings of the international conference on industrial waste minimization*, National Central University Taiwan, 667–674.
- Marafi M., Stanislaus A. (2003a). Options and processes for spent catalyst handling and utilization, *Journal of Hazardous Materials B*, 101, 123–132.
- Marafi M., Stanislaus A. (2003b). Studies on rejuvenation of spent hydroprocessing catalysts by leaching of metal foulants, *Journal of Molecular Catalysis, A: Chemical*, 202, 117–125.
- Nan S., Huei C., Fang Y. (2001). Reuse of spent catalyst as fine aggregate in cement mortar, *Cement and Concrete Composites*, 23(1), 111–118.
- Ozheredova M. A., Suvorin A. V. (2003). Waste catalysts and galvanic wastes as raw materials for glaze for building and sanitary ceramics, *Abstracts of the All-Russian Scientific and Practical Conference “Optimization of Production and Consumption Waste Management”*, Yaroslavl.
- Patent 2065539, (1996), Russian Federation No. 92001689/28, Friction product
- Patent 2057068, (1996), Russian Federation No. 94004272/26, Method for producing granular activated carbon
- Patent RU 2 354 627 C2
- 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.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), Hazardous waste management system, *Fed. Regist.*, 2003, 68 (202), 59935–59940.
- Zornoza E., Garces P., Monzo J., Borrachero V., Paya J. (2007). Compatibility of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) with various types of cement, *Advances in Cement Research*, 3 (19), 117–124.