

Г.І. Зозуля, Л.М. Кропивницька, А.В. Слюзар  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ДОСЛІДЖЕННЯ ОДЕРЖАННЯ КОАГУЛЯНТУ АЛЮМІНІЮ СУЛЬФАТУ ІЗ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВ

© Зозуля Г.І., Кропивницька Л.М., Слюзар А.В., 2004

**Подано результати досліджень розчинення відпрацьованого оксидно-алюмінієвого каталізатора сульфатною кислотою. Визначено оптимальні параметри цього процесу та розроблено технологію одержання коагулянту – алюмінію сульфату.**

**The research results of dissolution of worked out aluminum oxide catalyst by sulphuric acid are represented. The optimum parameters of this process are defined, and technology of sulphate aluminum coagulant obtaining is developed.**

**Постановка проблеми.** Актуальним питанням сьогодення є утилізація кольорових, дорогоцінних і рідкісних елементів із відпрацьованих каталізаторів та іншої вторинної техногенної сировини, оскільки одночасно вирішує проблеми залучення у виробничу сферу цінних компонентів і захисту довкілля.

На кафедрі ХТНР Національного університету “Львівська політехніка” розроблено ряд ресурсозберігаючих, економічно доцільних технологій вилучення цінних компонентів із відпрацьованих каталізаторів, іншої вторинної сировини та взаємознешкодження відходів виробництв, а саме: одержання цинку і його сполук з цинковмісних каталізаторів і гартцинку, одержання нікелю і його солей із відпрацьованих каталізаторів, нейтралізація сульфідно-лужних стоків відхідними гіпохлоритними розчинами та інші.

Деякі з розроблених напрямків утилізації відходів заплановано реалізувати на виробництвах ЗАТ “Лукор” (м. Калуш, Івано-Франківська обл.), де сьогодні нагромаджено значні кількості відпрацьованих каталізаторів, потреба утилізації або захоронення яких є актуальним завданням підприємства. Серед них каталізатор метанування СО в цеху виробництва вуглеводнів (ICI (11-3)) з вмістом нікелю в перерахунку на NiO – 32 %, оксидно-алюмінієвий каталізатор (97 %  $Al_2O_3$ ), каталізатор “Гудрі” Н9456 (реактор попереднього гідрування, 82 %  $Al_2O_3$ , 3 % CoO, 15 %  $MoO_3$ ), каталізатор “Гудрі” Н9430 (реактор “Піротолу”, 79–82 %  $Al_2O_3$ , 18–21 %  $Cr_2O_3$ ) та інші.

Враховуючи те, що підприємству необхідно щорічно близько 500–550 т коагулянту – алюмінію сульфату для підготовки і очищення вод, нами запропоновано одержувати такий коагулянт із відпрацьованого оксидно-алюмінієвого каталізатора.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Алюмінію сульфат є найбільш розповсюдженим коагулянтом, який застосовують для очищення природних і стічних вод. Коагуляційні властивості алюмінію сульфату зумовлені утворенням колоїдного алюмінію гідроксиду і основних сульфатів у результаті гідролізу. Під час очищення колоїдні частинки домішок, які знаходяться у воді, захоплюються і виділяються разом з  $Al(OH)_3$  у вигляді гелеподібних пластівців.

Технічний очищений алюмінію сульфат, з масовою часткою 50,0–57,0 %  $Al_2(SO_4)_3$ , одержують із алюмінію гідроксиду і сульфатної кислоти або із збагаченого каоліну.

Неочищений алюмінію сульфат містить 32–33 %  $Al_2(SO_4)_3$ . Його одержують розчиненням прокаленого каоліну в сульфатній кислоті з наступним додаванням нефелінового концентрату. Для виробництва коагулянтів використовують також глини та іншу сировину, що містять сполуки заліза, оскільки і заліза сульфат має хороші коагуляційні властивості. Такі коагулянти і неочищений алюмінію сульфат є дешевшими, але менш якісними, ніж очищений алюмінію сульфат [1, 2].

Одним із основних недоліків кристалічного алюмінію сульфату є його здатність до злежування. Тому поряд з твердим коагулянтом використовують “рідкий коагулянт” – розчин

алюмінію сульфату, що містить 22,5 – 24,8 %  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Розчин алюмінію сульфату, у перерахунку на діючу речовину, є значно дешевшим від сухого, оскільки не потребує упарювання та сушіння, є стійким за низьких температур (кристалізація починається лише за  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ) і зручним у використанні. Технологія одержання такого коагулянту передбачає використання як сировини алюмінію гідроксиду і сульфатної кислоти. Процес проводять за високих температур ( $110\text{...}115\text{ }^\circ\text{C}$ ) і концентрацій розчинника ( $65\text{--}70$  мас. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [3–5].

**Метою роботи** є визначення економічно-доцільних параметрів перероблення відпрацьованого оксидно-алюмінієвого каталізатора і розроблення ресурсо- та енергозберігаючої технології одержання рідкого алюмінію сульфату – коагулянту для очищення вод.

Як показали дослідження, відпрацьований оксидно-алюмінієвий каталізатор – це тверді частинки (екструдати) діаметром 5 і заввишки 7–10 мм. Насипна густина відпрацьованого каталізатора –  $0,53\text{ г/см}^3$ , вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 97 %.

Дослідження розчинення відпрацьованого каталізатора проводили на установці, основним апаратом якої є скляний термостатований реактор з мішалкою об'ємом 0,8 л. Вивчено вплив концентрації кислоти, температури, тривалості процесу і ступеня подрібнення на розчинення оксидно-алюмінієвого каталізатора. Як розчинник використовувалась реактивна та відпрацьована сульфатна кислота виробництва хлору і каустику з концентрацією 83 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і вмістом 0,02 % хлору “активного”. Окремі результати досліджень подано в таблиці.

#### Результати досліджень розчинення відпрацьованого каталізатора

№ з/п	Температура, $^\circ\text{C}$	Тривалість, год	Ступінь вилучення $\text{Al}^{3+}$ , %	Енергія активації, кДж/моль
1	20	4,5	13,1	62,91
2	40	4,5	35,0	23,90
3	60	1,0	42,6	
4	60	3,0	64,5	
5	60	4,0	73,6	
6	60	4,5	75,1	10,44
7	60	6,0	82,5	
8	80	4,5	86,4	8,54
9	105	4,5	93,4	

Проведені дослідження процесу вилучення алюмінію із відпрацьованого каталізатора показали, що розчинення слід здійснювати періодично, новими порціями кислоти. Концентрація утвореної кислоти в реакторі має становити 10–12 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Використання кислоти меншої концентрації призводить до значного сповільнення процесу і утворення розведених непродукційних розчинів  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , а кислоти з вищим вмістом  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – до утворення концентрованих розчинів алюмінію сульфату, які здатні до кристалізації.

Дослідження температури на розчинення каталізатора показали, що оптимальною температурою є  $60\text{...}80\text{ }^\circ\text{C}$ , оскільки за нижчих температур швидкість цього процесу різко падає, а ступінь вилучення алюмінію становить лише 15–35 %. За оптимальної температури процесу ступінь вилучення алюмінію становить – 75–85 %. У результаті дослідження тривалості процесу розчинення каталізатора встановлено, що через 4,5–5 год за температури  $70\text{ }^\circ\text{C}$  повністю нейтралізується кислота у реакторі. Утворений розчин  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  не містить вільної кислоти і може безпосередньо використовуватись як коагулянт.

Вивчення впливу розміру частинок на швидкість розчинення каталізатора показало, що подрібнення дещо інтенсифікує процес, але для спрощення технологічної схеми, зменшення енерговитрат і в зв'язку з невеликою кількістю відпрацьованого каталізатора (2,5–3 т) пропонується його не подрібнювати.

Кінетичні дослідження дали змогу розрахувати умовну енергію активації процесу розчинення за формулою, наведеною в роботі [6]. Зменшення енергії активації від 62,91 за температур 20...40 °С до 10,44 кДж/моль за температур 60...80 °С вказує на перехід процесу у дифузійну область, що підтверджує вибір оптимальної температури.

На основі одержаних експериментальних даних розроблено технологію і видано “Вихідні дані для проектування установки перероблення алюмінієвого каталізатора відпрацьованою сульфатною кислотою в коагулянт для очищення води”. Технологія одержання рідкого коагулянта із відпрацьованого каталізатора містить постадійне періодичне розчинення каталізатора свіжими порціями сульфатної кислоти за температур 60–70 °С протягом 4,5–5 год. Утворення розчину кислоти безпосередньо в реакторі дасть змогу на третину зменшити енергозатрати на розчинення за рахунок використання теплоти екзотермічної реакції гідратації. Використання відпрацьованої сульфатної кислоти виробництва хлору і каустику, яка не знаходить застосування і збуту, замість свіжої, не погіршує показники розчинення каталізатора і дає змогу значно зменшити собівартість продукційного розчину. Одержаний розчин алюмінію сульфату містить 10–13 %  $Al_2(SO_4)_3$ , ступінь вилучення алюмінію становить 75–85 %. Розчин коагулянту можна безпосередньо використовувати для очищення вод підприємства.

Запропонована технологія є простою, не потребує значних матеріальних затрат і є екологічно безпечною.

**Висновки.** На основі проведених експериментальних досліджень встановлено умови розчинення відпрацьованого оксидно-алюмінієвого каталізатора відхідною сульфатною кислотою виробництва хлору і каустику. Одержані результати використано для розроблення технології і видачі вихідних даних для проектування установки перероблення каталізатора в коагулянт для очищення води.

1. Запольський А.К., Мішкова–Клименко Н.А., Астрелін І.М. та ін. *Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод.* – К.: Лібра, 2000. – 552 с. 2. Позин М.Є. *Технология минеральных солей.* – Л.: Химия, 1970. – 792 с. 3. Пат. 2163888 Россия МПК<sup>7</sup> С 01 F 7/74. *Способ переработки сульфатной кислоты на алюминия сульфат* / Л.И. Кутянин, Е.В. Богач, Ю.Д. Глинский, Н.А. Иванова. – № 99109296 /12; Заявл. 07.05. 1999; Опубл. 10.03.2001. 4. Пат. 2157341 Россия МПК<sup>7</sup> С 01 F 7/74. *Способ получения жидкого коагулянта* / Ю.Г. Крохин, Ю.А. Лайнер, М.К. Шувалов. – № 99107798/12; Заявл. 22.04.1999; Опубл. 10.10.2000. 5. Пат. 2193011 Россия МПК<sup>7</sup> С 01 F 7/74. *Способ получения жидкого коагулянта* / О.П. Бурнин, Н.Ф. Шишаков, В.П. Андреев. – № 2001124384/12; Заявл. 4.09. 2001; Опубл. 20.11.2002. 6. Вигдорчик Е.М., Шейнин А.Б. *Математическое моделирование непрерывных процессов растворения.* – Л.: Химия, 1971. – С. 248.