

## Panaudoto ceolitinio adsorbento sorbcinės gebos didinimas naudojant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ir ultragarsą

D. Vaičiukynienė, A. Kantautas, L. Jakevičius, V. Godvišaitė, J. Mockienė, V. Vaičiukynas

Kauno technologijos universitetas

Studentų g. 48, LT-51367 Kaunas, Lietuva

El. paštas danute.palubinskaite@ktu.lt

**crossref** <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.66.1.13384>

Gauta 2015 m. gegužės 4 d.; priimta spaudai 2015 m. liepos 2 d.

Katalizinio krekingo metu perdurbant naftą, adsorbentu naudojamas sintetinio ceolito Y produktas po tam tikro laiko užsiteršia ir tampa atlieka. Lietuvoje šių atliekų gali susidaryti iki 200 tonų per metus. Griežtėjant ES aplinkosaugos reikalavimams, būtina sugalvoti, kaip perdurti panaudotą adsorbentą, kad jis būtų racionaliai panaudotas gaminant įvairius produktus ir medžiagas. Šiame tyrime, atliekant 200 W galios 20 kHz ultragarsinį apdorojimą, atlieka buvo kompleksiskai aktyvinama 15 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vandeniniame tirpale. Veikiant ultragarsui, suspensijos skystoje terpėje vyksta paeiliniai dujų ir garų burbuliukų susidarymo, jų kondensavimosi procesai, vadinami kavitacija. Burbuliukams subliuškus, atsiranda smūginės bangos, kurios padeda smulkinti ceolito daleles, palengvina priemaišų atskyrimą ir pagreitina jų oksidacijos reakciją. Apdorojus ultragarsu ceolitinę atlieką, padidėja jos sorbcinė geba, ypač atliekant kompleksinį ultragarsinį apdorojimą vandenilio peroksido tirpale. Tada sorbcinė geba padidėja 2,18 karto. Todėl tirta ceolitinė atlieka gali būti naudojamos amonio jonų sorbcijai.

### Įvadas

Gamtiniai ir sintetiniai ceolitai yra labai vertingos, plačiai naudojamos nebrangios medžiagos, sudarytos iš hidratuotų aliuminio silikatų tetraedrų, sujungtų tarpusavyje įvairiais struktūros vienetais – nuo paprastųjų 4 narių žiedų iki sudėtingų daugiasienių, – formuojančiais karkasinę ceolito struktūrą, kurios mikroporos užpildytos vandeniu bei šarminių metalų ir šarminių žemių metalų katijonais [1]. Dėl katijonų mainų galimybės ir molekulinio tinklo savybių ceolitai plačiai naudojami kaip adsorbentai atskyrimo ir valymo procesuose. Įvairūs ceolitai turi didelę jonų mainų gebą tokiose cheminėse reakcijose, kaip amonio, sunkiųjų metalų jonų ir organinių medžiagų atskyrimas iš vandeninių tirpalų. Ceolitų cheminis modifikavimas gali būti atliekamas keliais būdais: apdorojant rūgštimi, vykstant jonų mainams arba funkcionalizuojant paviršinį aktyvumą [2, 3, 4].

Mokslininkai W. Qiu ir Y. Zheng tyrė Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> ir Zn<sup>2+</sup> jonų adsorbcijos pusiausvyrą ceolito kankrinito Na<sub>6</sub>Ca<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O vandeninėse suspensijose [4]. Jie nustatė, kad didžiausia jonų mainų geba kiekvienam katijonui tokia: Pb<sup>2+</sup> (2,530 mmol/g) > Cu<sup>2+</sup> (2,081 mmol/g) > Zn<sup>2+</sup> (1,532 mmol/g) > Co<sup>2+</sup> (1,242 mmol/g) > Zn<sup>2+</sup> (1,154 mmol/g).

Apdorojant hidroterminėmis sąlygomis gamtinį klinoptilolitą (Na<sub>6</sub>[(AlO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>30</sub>]·24H<sub>2</sub>O) su natrio hidroksido priedu, galima susintetinti itin gryną Na–P ar Na–Y ceolitą. Nors šie ceolitai ir turi daug didesnę jonų mainų gebos vertę už gamtinį klinoptilolitą, tačiau jie sunkiau sorbuoja NH<sub>4</sub><sup>+</sup> jonus [5].

Ceolitų sorbcinei gebai pagerinti ceolitai dažnai yra modifikuojami. Yra įvairių ceolitų modifikavimo ir aktyvavimo būdų. Vienas jų yra ceolito poveikis su

vandenilio peroksidu (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Vienas aktyviausių žinomų oksidatorių, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, yra dažniausiai naudojamas transformuoti, imobilizuoti ar pašalinti iš ceolitų priemaišas, kurių sudėtyje yra anglies junginių. Rūgštinėse aplinkose vandenilio peroksido oksidacijos greitis nors yra lėtas, bet greitesnis nei šarminėse aplinkose. M. Canli ir kt. nustatė, kad apdorojant su H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ceolito dažiklių adsorbcijos rezultatai geresni (42,7 mg/g) nei neapdoroto ceolito rezultatai (28,6 mg/g). Be to, ceolito sorbcinė geba didėjo šia seka: Ca-pakeistas (prieš tai paveikus vandenilio peroksidu) > K-pakeistas (prieš tai paveikus vandenilio peroksidu) > ceolitas paveiktas vandenilio peroksidu > Ca-pakeistas > K-pakeistas > natūralus ceolitas. Todėl autoriai padarė išvadą, kad kompleksinis ceolito aktyvavimas su H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, paskui jo modifikavimas KCl ar CaCl<sub>2</sub> tirpalais gali labai pagerinti ceolito sorbcinę gebą [6].

Detaliai H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidacijos procesas taip pat buvo tirtas hidrofobinių ceolitų adsorbcinių savybių regeneracijai atlikti [7, 8]. Autorių nuomone, vienas iš vandenilio peroksido panaudojimo regeneraciniuose procesuose pranašumų yra tai, kad vandenilio peroksido skaidymo produktai yra deguonis ir vanduo, kurie nekenksmingi aplinkai. Todėl šios stiprios oksidacinės medžiagos buvo pasirinktos dėl jų palankių cheminių savybių, susijusių su oksidacija, redukcija, pavadavimo reakcijomis, molekulių prijungimu ir skaidymu.

Ceolitai taip pat dažnai randami įvairių skysčių pramoninio apdorojimo procesuose, pvz., naftos kataliziniame krekinge sintetiniai Y tipo ceolitai (Na<sub>56</sub>[(AlO<sub>2</sub>)<sub>56</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>136</sub>]·250H<sub>2</sub>O) yra naudojami kaip adsorbentai [9]. Eksploatacijos metu jie užsiteršia naftos produktais, netenka katalizinių savybių ir po tam tikro laiko tampa atlieka, kurios tvarkymas yra vienas svarbiausių aplinkosaugos keliamų reikalavimų. Savo

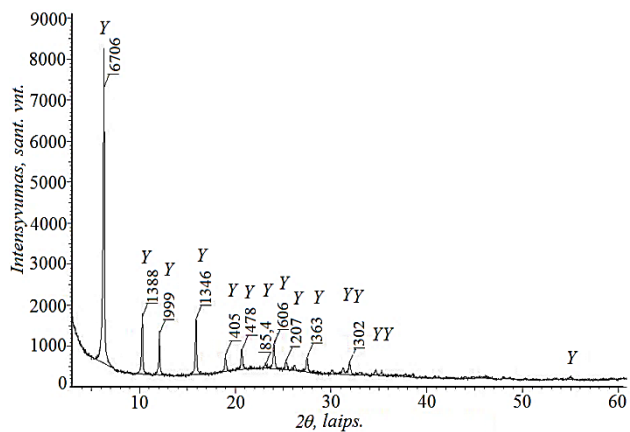
ruožtu šiuolaikinėse technologijose atliekų perdirbimas yra racionalus ir efektyvus būdas tvarkyti įvairias technologines atliekas, kurios gali būti naudingos gaminant įvairius naujus produktus ir medžiagas.

**Šio darbo tikslas** – ištirti, kaip pagerinti naftos katalizinio krekimo panaudoto ceolito sorbcines savybes, kompleksiskai paveikus jį vandenilio peroksido tirpalu ir ultragarsiniu apdorojimu.

## Medžiagos ir tyrimų metodikos

Tyrimui buvo naudotas „Reachem Slovakia“ firmos 15 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tirpalas, analitinio grynumo „Eurochemicals“ firmos NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ir NaNO<sub>3</sub> reagentai, AB „Orlen Lietuva“ panaudoto katalizatoriaus atlieka.

Atlikus panaudoto ceolitinio katalizatoriaus rentgenografinę analizę, nustatyta, kad joje vyrauja tik kristalinės struktūros aliumosilikatas (toliau tekste ceolitas Y) (1 pav.). Jo savitojo paviršiaus plotas pagal Blaino metodą  $S = 294,2 \text{ m}^2/\text{kg}$ .



**1 pav.** Naftos krekimo adsorbento atliekos rentgeno difrakcinės analizės kreivė. Y – ceolitas Y

Remiantis optinės mikroskopijos analizės rezultatais, nustatyta, kad atliekos dalelių forma yra apskrita (2 pav., a). Jų skersmuo svyruoja nuo 30 μm iki 88 μm.

Kad sintetinis ceolitas Y ( $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$ ) būtų naudojamas naftos krekime kaip katalizatorius, jis prieš panaudojimą apdorojamas įvairiais cheminiais, terminiais ir hidroterminiais metodais: iš ceolito Y struktūros, nesuardant jos, iš dalies yra pašalinamas natrius, hidratinis vanduo ir pakeičiamas aliuminio ir silicio kiekio santykis [10]. Tam tikrą laiką panaudojus katalizatorių, jis užsiteršia ir tampa atlieka.

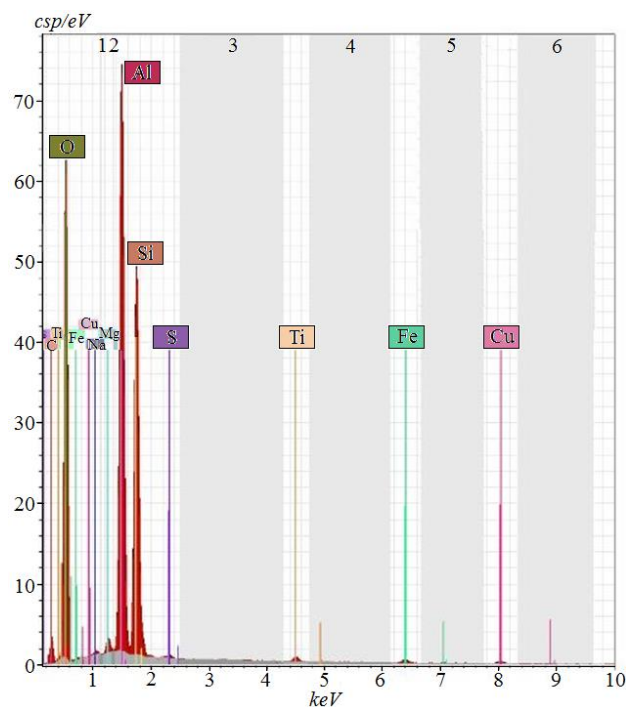
Atlikus EDS analizę buvo nustatyta tirtos atliekos elementinė sudėtis, %: Si – 13,15, Al – 17,80, O – 62,93, C – 2,92, Na – 0,18, Mg – 0,55, Ti – 0,66, S – 0,20, Fe – 0,78, Cu – 0,84 (2 pav., b). Taigi atliekoje yra kokso, taip pat sunkiųjų metalų, kurių procentinė koncentracija neviršija 1 proc.

Rentgeno difrakcinė analizė (RDA) atlikta difraktometru „Bruker D8 Advance“. Naudota CuK<sub>α</sub> spinduliuotė, Ni filtras, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02°, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, anodinė įtampa  $U_a = 40 \text{ kV}$ , srovės stiprumas  $I = 40 \text{ mA}$ .

Difrakcinės kreivės buvo užrašytos 2–60° 2θ kampų intervale.



a



b

**2 pav.** Adsorbento atliekos optinės mikroskopijos nuotrauka (a) ir EDS spektras (b)

Bandinių elementinė sudėtis nustatyta rentgeno spindulių energijos spektroskopijos metodu (EDS) su silicio tipo detektoriumi SD3. Aktyvus plotas 5 mm<sup>2</sup>/10 mm<sup>2</sup>. Kolimatoriaus medžiaga – cirkonis. Atlikta naudojant mikroskopą „Fei Quanta 200F“ su didelės skiriamosios gebos lauko Šotkio srities emisijos patranka FEG. Nuskaitant naudotas didelio vakuumo HV režimas – 5 kV.

Ceolito dalelėms tirti buvo naudojamas firmos „Nikon“ optinis atspindžio mikroskopas „Eclipse LV 100 ND“ su didelės raiškos skaitmenine fotokamera DS-Fi2 ir DS-L3 skaitmeninės kameros kontrolės skydeliu. Naudotas objektyvas CFI P Achromat 40×, poliarizuotos šviesos šaltinis – 12 V-50 W halogeninė lempa.

Suspensijų ultragarsiniam apdorojimui atlikti buvo naudotas „Bandelin electronic GmbH“ firmos 20 kHz

dažnio generatorius „Sonopuls HD 3400“ su pjezoelektriniu „UW 3400“ keitikliu. Ultragarso apdorojimo trukmė – 5 minutės, galingumas – 200 W.

Atliekos sorbcijos geba buvo nustatyta įterpiant į ją  $\text{NH}_4^+$  katijonus. Pasvėrus 0,5 g ceolitinės medžiagos, ji buvo suberta į 50 ml 3,5 mmol/l  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) koncentracijos vandeninį tirpalą. Gauta suspensija 30 min maišoma, filtruojama, nuosėdos praplautos distiliuotu vandeniu, kol filtrate neliko  $\text{NH}_4^+$  jonų. Paskui išdiovinta iki pastovios masės kambario temperatūroje. Absorbuoti  $\text{NH}_4^+$  jonai buvo ekstrahuoti su 50 ml 3,5 mmol/l koncentracijos  $\text{Na}^+$  jonų ( $\text{NaNO}_3$ ) tirpalu.  $\text{NH}_4^+$  jonų ekstrahente buvo nustatyta Neslerio metodu [11].

Medžiagos savitasis paviršius nustatytas Blaino metodu (EN 196-6:1996).

## Rezultatai ir jų aptarimas

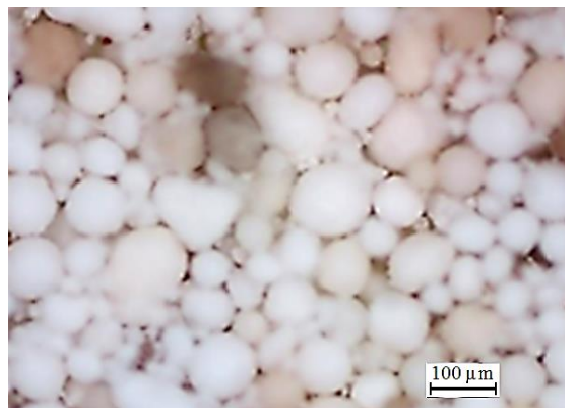
Panaudoto ceolito sorbcinėms savybėms pagerinti buvo paruoštos dvi bandinių serijos. Pirmuoju atveju dalis adsorbento atliekų apdorotos vandeniu ir dalis – 15 % peroksido tirpalu. Suspensijas sudarė 50 g atliekos ir 75 ml atitinkamo skysčio (1 lentelė). Jos 10 min maišytos, nufiltruotos, išdžiovintos 105 °C temperatūroje ir gauti milteliai naudoti mikroskopinės bei rentgeno difrakcinės analizės ir sorbcinės gebos tyrimams atlikti. Antruoju atveju paruoštos suspensijos papildomai veiktos ultragarsu. Ultragarso poveikio trukmė, remiantis kitų mokslininkų [12] patyrimu, buvo pasirinkta 5 min.

1 lentelė. Eksperimento atlikimo sąlygos

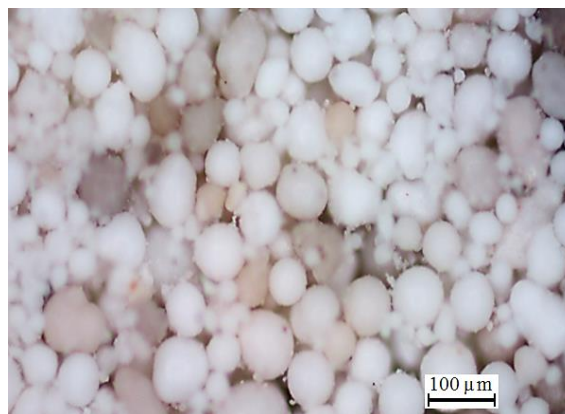
Bandiniai	Naudotas tirpalas	Temperatūra, °C	Ultragarso poveikio trukmė, min
V	vanduo	22±1	–
P	15 % peroksido tirpalas	22±1	–
UGV	vanduo	22±1	5
UGP	15 % peroksido tirpalas	22±1	5

Remiantis I. S. Perasalliu, veikiant ultragarsu suspensijas, jose susidaro dujų ir garų burbuliukai, kurių viduje temperatūra padidėja iki kelių tūkstančių laipsnių, o slėgis – iki tūkstančių atmosferų. Burbuliukams bliūkstant, atsiranda smūginės bangos. Kavitacijos metu skystyje vykstant procesams smulkinamos kietosios fazės dalelės ir taip priemaišos lengviau atsiskiria nuo jų [13]. Tačiau mūsų sąlygomis kavitacijos procesas praktiškai neturėjo įtakos atliekos dalelių formai (3 pav.). Taip pat visų suspensijų temperatūra buvo panaši ir artima kambario temperatūrai (1 lentelė). Pastebėta, kad atliekos dalelės apdorojus 15 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  tirpalu jos pašviesėja. Tikėtina, kad bandinių spalva kinta dėl vandenilio peroksido ir kokso, užteršusio naftos krekingo atlieką, oksidacinės reakcijos.

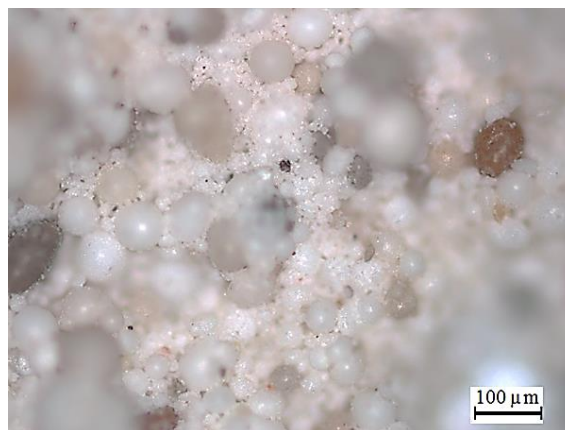
Atlikus apdorotų bandinių rentgenodifrakcinę analizę nustatyta, kad visais tirtais atvejais nesusidarė jokių naujų papildomų junginių (4 pav.), tačiau skiriasi bandiniuose ceolito Y sąlyginis kristališkumas (5 pav.), t. y. jo kristalinėje gardelėje vyksta kavitacinė erozija.



P



UGV



UGP

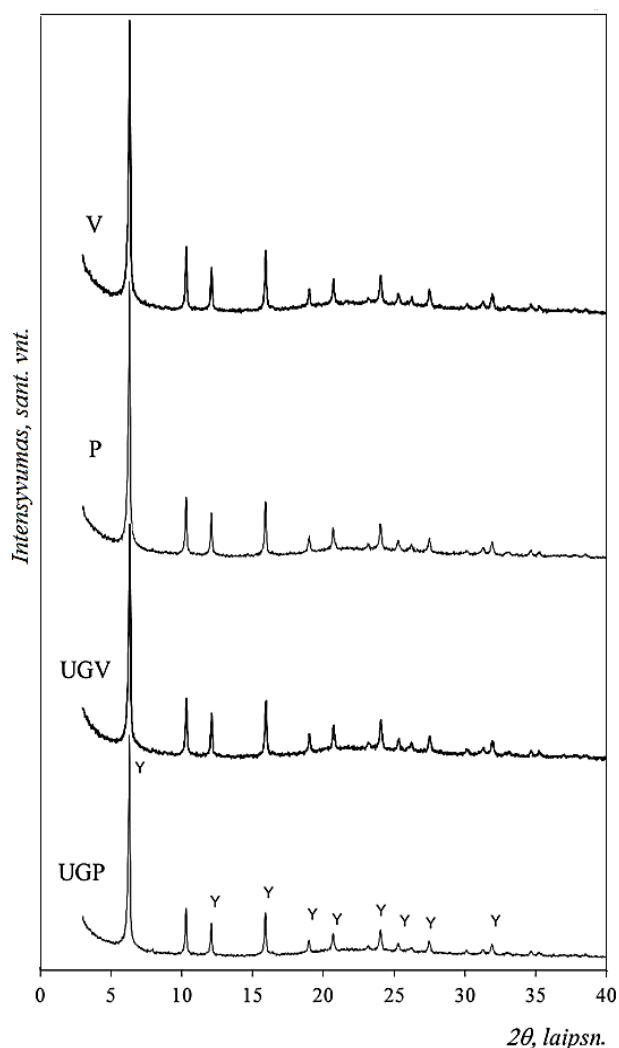
3 pav. Bandinių optinės mikroskopijos nuotraukos

Norint nustatyti kristalines fazes ir sąlyginį kristališkumą proc., buvo naudoti skirtingais metodais apdorotos ceolitinės atliekos bandinių rentgenografinės analizės duomenys. Sąlyginis kristališkumas yra tiesiogiai proporcingas tiriamosios medžiagos smailių intensyvumui [14, 15] ir šiuo atveju jis prilyginamas apdoroto ceolito Y smailių intensyvumų sumos santykiui su neapdorotos atliekos ceolito Y smailių intensyvumų suma:



$$C_{sql} = \frac{I_{ap}}{I_{pr}} \times 100; \quad (1)$$

čia  $C_{sql}$  – sąlyginis kristališkumas, %;  $I_{ap}$  – apdoroto bandinio suminis smailių intensyvumas, sant. vnt.,  $I_{pr}$  – pradinio neapdoroto bandinio suminis smailių intensyvumas, sant. vnt.



4 pav. Ceolitinės atliekos rentgeno difrakcinės analizės kreivės. Y – ceolitas Y

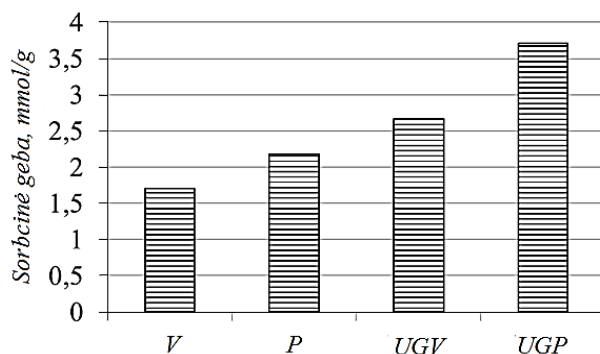
Apskaičiuojant bandinių sąlyginį kristališkumą, buvo naudoti šie tarplokštuminiai atstumai:  $d = 1,3884, 0,8532, 0,7306, 0,5573, 0,4668, 0,4278, 0,3822, 0,3696, 0,3513, 0,324, 0,2797$  nm. Suminės pagrindinių smailių intensyvumo vertės pateiktos 2 lentelėje.

Nustatyta, kad vandenyje apdorojus naftos krekingo atlieką jos sąlyginis kristališkumas beveik nekinta, paskui ją paveikus ultragarsu kristališkumas sumažėja 8,61 %. Kitokia tendencija yra naudojant vandenilio peroksido tirpalą ir paskui gautą suspensiją paveikus ultragarsu. Šiuo atveju ceolitinės atliekos kristališkumas sumažėja net 18,94 % (2 lentelė).

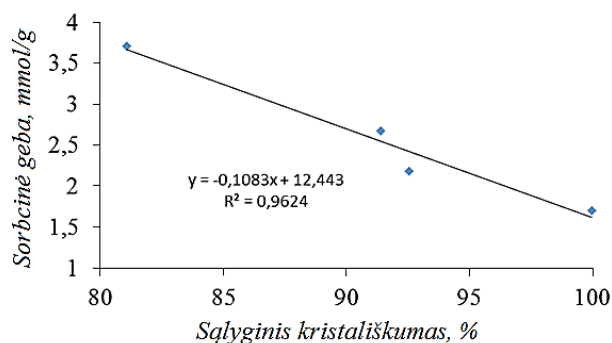
2 lentelė. Bandinių pagrindinių difrakcinių smailių suminiai intensyvumai

2θ	Pradinis	V	P	UGV	UGP
6,361	6706	6261	5784	5717	4556
10,274	1388	1479	1376	1328	1249
12,103	999	1031	913	1000	899
15,889	1346	1372	1325	1308	1203
18,994	405	410	387	375	399
20,696	478	579	557	506	532
23,206	85,4	150	75,6	111	111
24,056	606	654	625	574	644
25,274	207	255	226	232	232
27,052	363	363	322	323	343
31,968	302	330	335	302	277
Viso:	12885,4	12884	11925,6	11776	10445
Sąlyginis kristališkumas, %	100	99,99	92,55	91,39	81,06

Taip pat nustatyta, kad ultragarsu apdoroti tiek vandeniniame, tiek vandenilio peroksido tirpale naftos pramonės katalizatoriaus atliekos bandiniai turi didesnę sorbcinę gebą amonio jonams (atitinkamai 2,67 ir 3,71 mmol/g) negu ultragarsu neapdoroti bandiniai (atitinkamai 1,70 ir 2,18 mmol/g). Taigi, apdorojus ceolitinę atlieką vandenilio peroksido tirpale ultragarsu, jos sorbcinė geba padidėja 2,18 kartų (6 pav.).



6 pav. Ceolitinės atliekos sorbcinės gebos amonio jonams CEC priklausomybė nuo bandinių apdoravimo būdo



7 pav. Ceolitinės atliekos sorbcinės gebos amonio jonams priklausomybė nuo jos sąlyginio kristališkumo

Ceolitinės atliekos sąlyginis kristališkumas yra glaudžiai susijęs su minėtų medžiagų sorbcine geba. Kuo jis didesnis, tuo medžiagos sorbcinė geba yra mažesnė. Šią priklausomybę galima patikimai aprašyti pirmo laipsnio regresijos lygtimi (7 pav.):

$$y = -0,1083x + 12,443; \quad (2)$$

čia  $y$  – sorbcinė geba, mmol/g;  $x$  – suminis RDA smailių intensyvumas, sant. vnt.

Apskaičiuoto tiesinio koreliacijos koeficiento  $R$  vertė buvo arti vieneto. Taigi atliekos sorbcinė geba labai stipriai priklauso nuo jos sąlyginio kristališkumo. Todėl kompleksiskai apdorota atlieka tampa geru amonio jonų adsorbentu, tinkamu naudoti azotinių trąšų su ceolitu žemdirbystėje, siekiant didinti dirvos derlingumą.

## Išvados

1. Ištyrus ultragarso ir 15 % peroksido tirpalo poveikį naftos katalizinio krekingo atliekai, nustatyta, kad jos, apdorotos ultragarsu tiek vandeniniame, tiek vandenilio peroksido tirpale, turi didesnę amonio jonų sorbcinę gebą (atitinkamai 2,37 ir 3,71 mmol/g) negu ultragarsu neapdoroti bandiniai (atitinkamai 1,70 ir 2,18 mmol/g). Todėl tikslinga naudoti kompleksinį atliekos apdorojimo būdą, t. y. naudojant ultragarsinį apdorojimą vandenilio peroksido tirpale. Šiuo atveju jos sorbcinė geba amonio jonams padidėja apie 2,18 karto.
2. Nustatyta, kad naftos krekingo atliekos sąlyginis kristališkumas yra tiesiogiai proporcingas jos sorbcinei gebai amonio jonams. Šią priklausomybę galima aprašyti pirmo laipsnio regresijos lygtimi  $y = -0,1083x + 12,443$ .

## Literatūra

1. **Breck D. W.** Zeolite molecular sieves. New-York, John Wiley & Sons, 1974. 781 p.
2. **Wang S., Peng Y.** Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment // *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 156. N 1. P. 11–24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>
3. **Du Q., Liu S., Cao Z., Wang Y.** Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite // *Separation and Purification Technology*. 2005. Vol. 44. N 3. P. 229–234. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2004.04.011>
4. **Qiu W., Zheng Y.** Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash // *Chemical Engineering Journal*. 2009. Vol. 145. N 3. P. 483–488. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.001>
5. **Wang Y., Lin F., Pang W.** Ion exchange of ammonium in natural and synthesized zeolites // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 160. N 2–3. P. 371–375. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.006>
6. **Canli M., Abali Y., Bayca S. U.** Removal of methylene blue by natural and ca and k-exchanged zeolite treated with hydrogen peroxide // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2013. Vol. 49. N 2. P. 481–496.
7. **Singh S.** Regenerating spent zeolites with UV and UV/H2O2 to enhance removal of endocrine disrupting compounds. *Environmental & Water Resources*

- Engineering Masters Projects. Paper 38. 2010. [http://scholarworks.umass.edu/cee\\_ewre/38](http://scholarworks.umass.edu/cee_ewre/38)
8. **Koryabkina N., Bergendahl J. A., Thompson R.W., Giaya A.** Adsorption of disinfection by products on hydrophobic zeolites with regeneration by advanced oxidation // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2007. Vol. 104. N 1–3. P. 77–82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.060>
  9. **Marcilly C.** Evolution of refining and petrochemicals. What is the place of zeolites // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2001. Vol. 135. P. 37–60. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)81185-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991(01)81185-X)
  10. **Scherzer J.** Octane-enhancing, zeolitic FCC catalysts: scientific and technical aspects // *Catalysis Reviews*. 1989. Vol. 31 N 3. P. 215–354. <http://dx.doi.org/10.1080/01614948909349934>
  11. **Juan R., Hernández S., Andrés J. M., Ruiz, C.** Synthesis of granular zeolitic materials with high cation exchange capacity from agglomerated coal fly ash // *Fuel*. 2007. Vol. 86. N 12. P. 1811–1821. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2007.01.011>
  12. **Lassinantti M., Hedlund J., Sterte J.** Faujasite-type films synthesized by seeding // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2000. Vol. 38. N 1. P. 25–34. [http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00296-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00296-6)
  13. **Pearsall I. S.** Cavitation. London, Mills & Boon Limited 1972. 96 p.
  14. **Anuwattana R., Khummongkol P.** Conventional hydrothermal synthesis of Na-A zeolite from cupola slag and aluminum sludge // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 166. N 1. P. 227–232. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.020>
  15. **Shams K., Mirmohammadi S. J.** Preparation of 5A zeolite monolith granular extrudates using kaolin: investigation of the effect of binder on sieving/adsorption properties using a mixture of linear and branched paraffin hydrocarbons // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2007. Vol. 106. N 1–3. P. 268–277. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.007>

D. Vaičiukynienė, A. Kantautas, L. Jakevičius, V. Godvišaitė, J. Mockienė, V. Vaičiukynas

## SORPTION CAPACITY INCREASING OF SPENT CATALYST ZEOLITE BY USING H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> AND ULTRASOUND

### Summary

The synthetic zeolite Y (Na<sub>56</sub>[(AlO<sub>2</sub>)<sub>56</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>136</sub>]-250H<sub>2</sub>O) is used as an adsorbent for petroleum refining during catalytic cracking, and after a certain time it contaminates and becomes a waste. This waste in Lithuania can make up to 200 tons per year. The EU environmental requirements are becoming stricter, and it is necessary to create the retired adsorbent processing methods for the further rational use in manufacturing various products and materials. The waste in this research was activated by integrating in 15 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aqueous solution, using 20 kHz ultrasonic processing of 200 W powers. Gas-vapor bubbles are formed in the suspension after the treatment with ultrasound.

The temperature inside increases to several thousand degrees and the pressure to thousands of atmospheres. Shock waves appear after the collapse of bubbles. The process in the fluid during cavitation helps crushing zeolite particles, facilitates the separation of impurities and accelerates their oxidation reaction. The zeolite sorption capability increases after treatment with ultrasound, especially using ultrasonic treatment in a hydrogen peroxide solution. In this case, the sorption capacity increases about 2.18 times. Thus, the investigated zeolite waste can be used in environmental protection programs for heavy metal sorption.