

УДК 661.863/868

И. Ю. Козловская, аспирант (БГТУ);**В. Н. Марцуль**, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ)**ВЫДЕЛЕНИЕ ЛАНТАНА ИЗ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА
КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ**

В статье представлены результаты работы по выделению лантана из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти обработкой минеральными кислотами. Обоснованы методы получения соединений лантана в виде нерастворимых соединений (карбонатов и гидроксидов) из кислотных экстрактов. Приведены экспериментальные данные, характеризующие состав и свойства полученных осадков, позволяющие судить о возможности использования отработанного катализатора крекинга в качестве сырья для получения редкоземельных элементов.

The paper represents results of the selection of lanthanum from the spent catalyst of petroleum hydrocarbon cracking with mineral acids, gives science credence of methods of preparing compounds of lanthanum in the form of insoluble compounds (carbonates and hydroxides) from acid extracts. The experimental data characterize the composition and properties of the sediments and indicate the possibility of using of the spent catalyst of petroleum hydrocarbon cracking as a raw material for production of rare earth elements.

Введение. Соединения и материалы, содержащие редкоземельные элементы (РЗЭ), применяются в нефтехимии, стекольной и керамической промышленности, металлургии, в производстве электронных приборов. Рост потребления редкоземельных элементов идет опережающими темпами по сравнению с другими, что связано с развитием высокотехнологичных отраслей промышленности и появлением новых сфер их применения. По оценкам Industrial Mineral Company of Australia, спрос на редкоземельные оксиды к 2015 г. возрастет на 50% (по сравнению с 2010 г.) и достигнет 200 тыс. т в год [1].

Основным сырьем для получения РЗЭ являются минералы: бастнезит, монацит, лопарит (преобладают элементы цериевой группы), а также ксенотим, эвксенит (преобладают элементы иттриевой группы). Содержание РЗЭ в них изменяется в пределах от 3 до 75%* (в пересчете на оксиды) [2]. В настоящее время разрабатываются в основном монацитовые и бастнезитовые месторождения. На практике используют кислотный и щелочной способы их переработки.

Технология получения РЗЭ – это многостадийный процесс, включающий разложение измельченного сырья растворами кислот или щелочей, отделение радиоактивных элементов (преимущественно тория и урана) и основной массы обычных примесей, разделение РЗЭ на группы, получение индивидуальных соединений РЗЭ и целевых продуктов [2].

Эти процессы являются энерго- и трудоемкими, требуют использования концентрированных кислот и щелочей, связаны с образованием

отходов пустой породы и радиоактивного концентрата.

Актуальным является поиск альтернативных источников РЗЭ, в качестве которых могут рассматриваться отходы производства (фосфогипс [4], шламы глиноземных производств [5], золошлаковые отходы [6]).

Однако получение из этого сырья продуктов высокой степени чистоты представляет сложную задачу по причине многокомпонентного состава и образования большого количества вторичных отходов.

Перспективным сырьем, возможность использования которого для получения соединений редкоземельных элементов мало изучена, является отработанный катализатор крекинга углеводородов нефти. Содержание РЗЭ в нем выше, чем в отходах, перечисленных выше (таблица).

**Содержание редкоземельных элементов
в отходах, используемых для их получения**

Отход	Содержание РЗЭ, %
Отработанный катализатор крекинга	1,7–2,0
Фосфогипс	0,3–0,6
Шламы глиноземных производств	Менее 0,1
Золошлаковые отходы	0,5–0,9

Основная часть. В отработанном катализаторе, который является объектом исследования, РЗЭ представлены лантаном, количество которого достигает до 2%.

Кроме относительно высокого содержания РЗЭ, отработанный катализатор характеризуется еще рядом особенностей: постоянным составом

* Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание.

вом, представленным небольшим числом элементов; ионы лантана входят в структуру катализатора по ионно-обменному механизму.

Ранее нами были изучены условия извлечения редкоземельных элементов из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти [7]. Установлено, что при использовании в качестве выщелачивающего агента азотной кислоты степень извлечения лантана составляет 85,0–99,9%, серной – 45–53%.

Целью работы является выделение из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти соединений лантана в виде концентратов, пригодных для дальнейшего применения.

Известны различные способы выделения РЗЭ из кислотных экстрактов: осаждение в виде труднорастворимых соединений (гидроксидов, карбонатов, фосфатов, фторидов), экстракция три-*n*-бутилфосфатом, избирательное окисление-восстановление, сорбция на ионно-обменном материале с последующим элюированием [2, 3].

Экстракционные методы разделения характеризуются многостадийностью, но позволяют получить продукты высокой степени чистоты. Ионно-обменный метод отличается низкой производительностью, необходимостью многократного повторения циклов сорбции-десорбции. Метод селективного окисления-восстановления используется только для выделения Се, Еu и Yb [2].

В работе выделение концентратов РЗЭ проводили из экстрактов (экстрагент – растворы серной и азотной кислот), полученных в условиях, описанных в [7]. В них лантан представлен соответствующими солями (нитрат, сульфат). Концентраты получали в виде твердой фазы (осадка) путем осаждения в виде гидроксидов и карбонатов. В качестве осадителя использовали соответственно раствор аммиака концентрацией 25% и насыщенный раствор карбоната натрия.

Выбор такого варианта разделения обусловлен простотой реализации, доступностью используемых реагентов, а также возможностью получения оксидов лантана при нагревании гидроксидов и карбонатов.

Для определения особенностей состава концентрата, обусловленных присутствием в катализаторе алюминия, кремния, микропримесей в условиях, аналогичных кислотному выщелачиванию и осаждению лантана в виде карбонатов и гидроксидов, обрабатывали La_2O_3 (ТУ 48-4-523-90 с содержанием основного вещества 99,9%). При этом получали растворы нитрата и сульфата лантана.

Состав осажденных концентратов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на сканирующем электронном микроскопе

JSM 5610 LV с системой химического анализа EDX JED 2201 JEOL. Идентификацию кристаллических фаз проводили с помощью рентгенофазового анализа на приборе D8 ADVANCE Bruker AXS. На приборе TGA Standard с программным обеспечением TGA V5.1A был выполнен термогравиметрический анализ образцов, получены дифференциальные термогравиметрические кривые, изучены тепловые эффекты реакций разложения осадков соединений лантана.

В концентратах, полученных осаждением из растворов аммиачной водой, соотношение $\text{Al} : \text{La}$ составляет для азотнокислых растворов – 5,8 : 1, для сернокислых растворов – 12 : 1 (в отработанном катализаторе это соотношение равно 15,3 : 1).

Рентгенограммы осадков, полученных из азотнокислых растворов, показали наличие в них аморфной и кристаллической фаз. Сравнение рентгеновских дифрактограмм концентрата лантана, осажденного из отработанного катализатора, и гидроксида лантана, полученного из нитрата лантана (рис. 1), подтверждает наличие в осадке ионов алюминия.

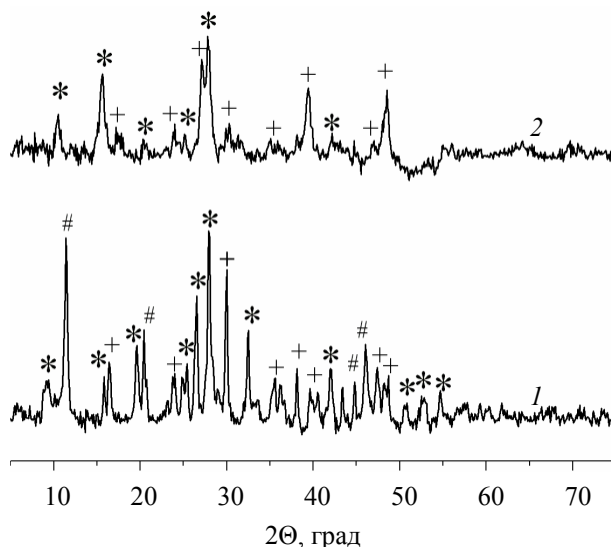


Рис. 1. Рентгенограммы осадков, полученных из кислотного концентрата отработанного катализатора (1) и нитрата лантана (2) при осаждении аммиачной водой:

* – фаза $\text{La}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; + – фаза $\text{La}(\text{OH})_2\text{NO}_3$;
– $\text{LaAl}(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_6$

Полученные при осаждении из азотнокислого экстракта отработанного катализатора кристаллические фазы имеют сложный состав. Они сформированы нитратом гидроксолантана $\text{La}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, гидратом этой соли $\text{La}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также гексагидратом гексанитроалюминия и лантана $\text{LaAl}(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_6$.

По известным данным [8], гидроксид лантана выделяется в виде аморфного, объемного

осадка при действии водного (газообразного) аммиака или щелочей на растворы солей гидроксид лантана в диапазоне $\text{pH} = 7,28\text{--}8,16$ ($\text{PR} = 1 \cdot 10^{-19}\text{--}0,9 \cdot 10^{-22}$). При осаждении из растворов нитратов и сульфатов осадки выделяются в виде средних солей, лишь при избытке гидроксильных групп происходит постепенный обмен анионов и переход в гидроксиды. Микроколичества РЗЭ сосаждаются вместе с гидроксидом алюминия (его осаждение происходит в диапазоне $\text{pH} = 3,5\text{--}5,2$).

Данные о составе концентрата, полученного из отработанного катализатора, согласуются с литературными. Образование сложной соли алюминия и лантана объясняется особенностями сырья, используемого для получения РЗЭ, и высоким содержанием алюминия в экстракте.

Кривые термогравиметрического анализа концентрата лантана, полученного при действии водного раствора аммиака (рис. 2), свидетельствуют о преобладании эндотермических процессов.

Значительная потеря массы образцов наблюдается в трех температурных диапазонах и связана с разложением основной соли и отщеплением воды ($265\text{--}351^\circ\text{C}$), разложением $\text{LaAl}(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_6$ ($380\text{--}480^\circ\text{C}$) и гидроксид лантана ($504\text{--}567^\circ\text{C}$).

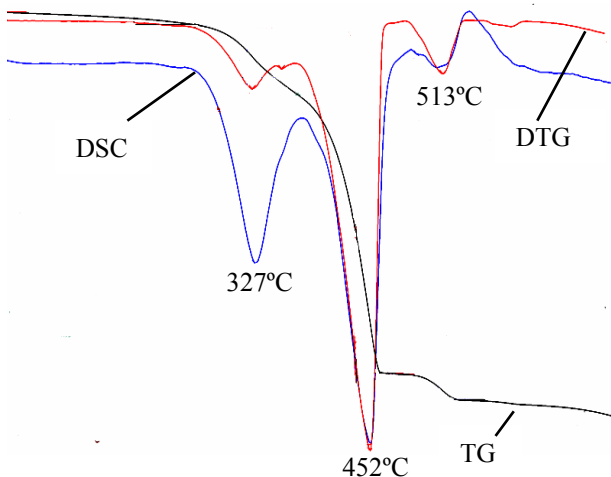


Рис. 2. Кривые термогравиметрического анализа концентрата лантана (осаждение раствором аммиака)

При нагревании образца осадка, полученного из нитрата лантана, наибольшая потеря массы (7,3%) зафиксирована в диапазоне температур $515\text{--}567^\circ\text{C}$. Из этого можно сделать вывод, что разложение гидроксид лантана происходит в температурном интервале $500\text{--}570^\circ\text{C}$.

В концентратах, полученных осаждением из растворов насыщенным раствором карбоната натрия, отношение $\text{Al} : \text{La}$ для азотнокислых

растворов составляет $3,20 : 1$, для сернокислых растворов – $4,85 : 1$.

Осадки, полученные из кислотных экстрактов, представляет собой аморфное вещество с включениями кристаллической фазы – восьми-водного карбоната лантана $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, что соответствует данным, приведенным в литературе [9], а также карбоната оксида лантана $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Концентрат, осажденный из сульфата – гидратированный карбонат лантана (рис. 3).

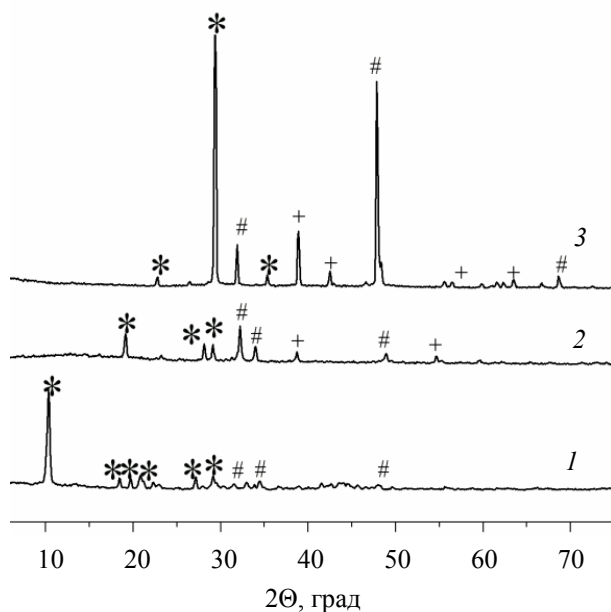


Рис. 3. Рентгенограммы осадков, полученных из сульфата лантана (1), сернокислого (2) и азотнокислого (3) концентратов отработанного катализатора при осаждении карбонатом натрия:
* – фаза $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; # – фаза $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$;
+ – фаза примесей

Соединения такого состава со структурой типа лантанита образуют легкие РЗЭ, к которым относится и лантан, в температурном интервале $20\text{--}80^\circ\text{C}$. Полное осаждение лантана достигается при молярном соотношении $\text{CO}_3^{2-} : \text{La} = 1,5$. Необходимо избегать большого избытка осадителя и условий, способствующих гидролизу карбонатов (повышенных температур, длительного времени проведения процесса). В присутствии больших количеств алюминия степень осаждения карбонатов может изменяться в пределах $90\text{--}99\%$ при повышении pH от 5 до 6 [9].

Кривые термогравиметрического анализа гидратированного карбоната лантана показывают, что потеря гидратной влаги происходит в интервале температур от 64 до 180°C , разложение карбоната лантана – $378\text{--}510^\circ\text{C}$.

Для концентрата, полученного из сульфата лантана, диапазоны температур уменьшения

массы совпадают с приведенным выше: разложение карбоната – 365–535°C, удаление воды – 56–200°C (рис. 4).

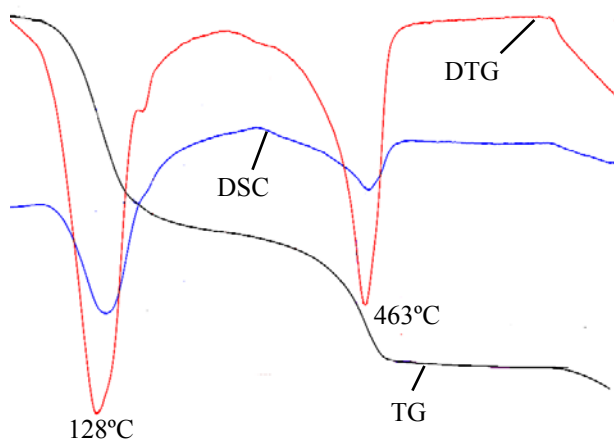


Рис. 4. Кривые термогравиметрического анализа концентрата лантана (осаждение раствором карбоната натрия)

Заключение. Установлена возможность получения концентратов РЗЭ из отработанного катализатора крекинга, содержание лантана в которых до 5 раз выше, чем в исходном отходе. Данные количественного и качественного состава осадков свидетельствуют о том, что более однородный концентрат можно получить при осаждении лантана в виде карбоната (в сравнении с гидроксидом).

Литература

1. Косынкин, В. Д. Возрождение российского производства редкоземельных металлов – важнейшая задача отечественной экономики / В. Д. Косынкин // Пленарный доклад на III Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» [Электронный ресурс]. – 2010. – Режим доступа: <http://www.ntsр.info/nor/structure/sections/atom/3101.htm>. – Дата доступа: 29.02.2012.

2. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология: в 3 кн: учеб. для вузов / С. С. Коровин [и др.]; под ред. С. С. Коровина. – М.: МИСИС, 1996. – Кн. 1. – 376 с.

3. Зеликман, А. Н. Металлургия редких металлов: учеб. пособие / А. Н. Зеликман, Б. Г. Коршунов. – М.: Металлургия, 1991. – 432 с.

4. Зык, В. В. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса / В. В. Зык // Природные ресурсы. – 2001. – № 1. – С. 43–49.

5. Способ извлечения алюминия, кальция и редкоземельных металлов из красных шламов глиноземных производств: пат. 2034066 РФ, МПК 6 С 22 В 21/00, 26/20, 59/00, С 01 F 7/02 / П. В. Комаров, В. К. Молотилкин, М. С. Поляков, А. Ю. Шильников; заявитель производственно-коммерческая фирма «ТНП-Индастри». – № 92010983/02; заявл. 01.12.92; опубл. 30.04.95 // Бюл. – 1995. – № 12.

6. Способ извлечения редкоземельных металлов и иттрия из углей и золошлаковых отходов от их сжигания: пат. 2293134 РФ, МПК С 22 В 59/00, С 22 В 3/06, С 22 В 3/26 / В. И. Кузьмин, Г. Л. Пашков, Н. В. Карцева, С. С. Охлопков, В. Р. Кычкин, А. М. Сулейманов; заявитель ИХХТ СО РАН, ОАО «Ниже-Ленское». – № 200511610/02; заявл. 26.05.2005; опубл. 10.02.2007 // Бюл. – 2007. – № 4.

7. Козловская, И. Ю. Кислотное выщелачивание редкоземельных элементов из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти / И. Ю. Козловская, В. Н. Марцунь // Труды БГТУ. – 2011. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 75–78.

8. Рябчиков, Д. И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / Д. И. Рябчиков, В. А. Рябухин. – М.: Наука, 1966. – 455 с.

9. Химия и технология редких и рассеянных элементов: в 2 ч.: учеб. для вузов / К. А. Большаков [и др.]; под ред. К. А. Большакова. – М.: Высш. шк., 1976. – Ч. 1. – 368 с.

Поступила 01.03.2012