

## ЛИТЕРАТУРА

1 Состояние природной среды Беларуси. Экологический бюллетень, 2010 / под общ. Ред. В.Ф. Логинова. – Минск: Минприроды, 2011. – 395 с.

2 Марцуль, В.Н. Инвентаризация гальванических шламов и осадков очистных сооружений, образующихся на предприятиях Республики Беларусь / В.Н. Марцуль, А.В. Лихачева, Л.А. Шибeka, О.С. Залыгина, В.И. Романовский, В. В. Ходин // Труды БГТУ. Химия и технология неорган. в-в. – 2012. – № 3 (150). – С. 76–83.

3 Марцуль, В.Н. Экологические аспекты гальванического производства / В.Н. Марцуль, О.С. Залыгина, А.В. Лихачева, Л.А. Шибeka // Промышленная безопасность. – 2012. – № 8 (169). – С.13–15.

4 Марцуль, В.Н. Технические основы охраны окружающей среды (лабораторный практикум) / В.Н. Марцуль, В.П. Капориков. – Минск: БГТУ, 2005. – 133 с.

УДК 661.863/868

И. Ю. Козловская, В. Н. Марцуль, доц., канд. техн. наук (БГТУ, Минск)

### **КИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЛАНТАНА ИЗ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ**

Использование редкоземельных элементов (РЗЭ) в различных отраслях промышленности (в нефтехимии, стекольной и керамической промышленности, металлургии, в производстве электронных приборов и люминофоров) обуславливает постоянный рост спроса на них. При этом мировым лидером в производстве как чистых соединений РЗЭ, так и их концентратов является Китай, на территории которого сосредоточены основные мировые запасы природных минералов РЗЭ.

Ввиду ограниченности сырьевой базы в качестве перспективного сырья для получения РЗЭ рассматриваются различные виды отходов (фосфогипс, золошлаковые отходы, шламы глиноземных производств). В Республике Беларусь наиболее изученными являются процессы извлечения РЗЭ из фосфогипса.

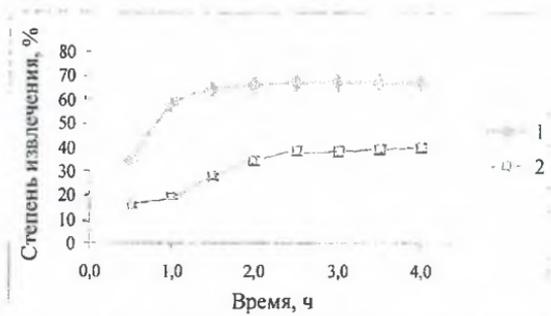
В то же время в качестве сырья для производства соединений редкоземельных элементов целесообразно рассмотреть отходы отработанного катализатора крекинга. Элементный состав катализатора крекинга представлен соединениями алюминия и кремния, формирующими матрицу и цеолитный компонент исследуемого материала, а также редкоземельными элементами, которые используют для модификации цеолита. Редкоземельные элементы в ОКК, являющимся объектом исследования, представлены лантаном [1].

Сравнительная характеристика отходов, используемых в качестве сырья для получения РЗЭ, и отработанного катализатора крекинга показала преимущества ОКК при извлечении РЗЭ. Отработанный катализатор характеризуется постоянным составом, представленный небольшим числом элементов; часть ионов лантана включены в структуру катализатора по ионно-обменному механизму, что облегчает их извлечение при кислотной обработке; содержание РЗЭ в отработанном катализаторе выше, чем в отходах, рассмотренных ранее [1]. Кроме этого, отработанный катализатор крекинга прошел высокотемпературную обработку при регенерации, что способствует переходу ионов лантана из садалитовых ячеек в полости цеолита, тем самым увеличивая его доступность для извлечения [2].

Основными стадиями в технологии получения РЗЭ из отходов, также как и из природного сырья, являются их выщелачивание, выделение из экстрактов в виде трудно растворимых соединений и дальнейшая обработка с целью получения индивидуальных соединений и редкоземельных элементов высокой степени чистоты.

Эффективность кислотного выщелачивания РЗЭ из отработанного катализатора определяется условиями проведения этого процесса. Основными факторами (входными параметрами), которые оказывают влияние на извлечение редкоземельных элементов в кислотный экстракт при обработке различного сырья, являются вид и концентрация выщелачивающего агента, время проведения процесса, температура. Выбора факторов и уровней их варьирования процесса извлечения лантана из ОКК проводили на основании анализа документации по извлечению РЗЭ из различных сырьевых материалов, а также на основании результатов однофакторных экспериментов, в ходе которых была определена зависимость степени кислотного выщелачивания лантана от концентрации кислот ( $x_1$ ), времени проведения процесса ( $x_2$ ), температуры обработки ( $x_3$ ). Дисперсный состав отработанного катализатора стабилен, поэтому как фактор не рассматривался. Выбранные факторы удовлетворяют таким требованиям, как управляемость, однозначность, совместимость, независимость [3].

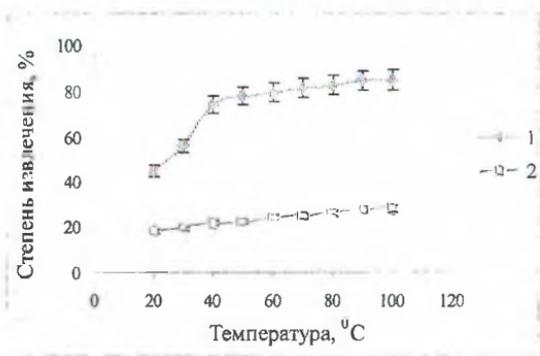
Результаты проведенных однофакторных экспериментов представлены в виде графических зависимостей на рисунках 1–3. Значения параметров, которые остаются постоянными при проведении однофакторного эксперимента равны соответственно: температура –  $25^{\circ}\text{C}$ , концентрация азотной кислоты – 4,6 моль/л, серной – 6 моль/л, время проведения процесса – 2 ч.



1 - азотная кислота; 2 - серная кислота  
**Рисунок 1 – Зависимость степени извлечения лантана из ОКК азотной и серной кислотами от времени обработки**



1 - азотная кислота; 2 - серная кислота  
**Рисунок 2 – Зависимость степени извлечения лантана из ОКК азотной и серной кислотами от концентрации кислоты**



1 - азотная кислота; 2 - серная кислота  
**Рисунок 3 – Зависимость степени извлечения лантана из ОКК азотной и серной кислотами от температуры**

На основании проведенного однофакторного эксперимента было решено провести дробный факторный эксперимент по кислотному выщелачиванию лантана из ОКК. Контроль эффективности процесса вели по его содержанию в кислотном растворе и в твердом остатке после экстракции (после промывки). Полученные результаты [4] свидетельствуют о том, что зависимость между степенью извлечения лантана и выбранными входными переменными не является линейной, поэтому целесообразно проведение полнофакторного эксперимента. При его реализации входные параметры варьировали на трех уровнях, число опытов при этом равно  $N = 3^3 = 27$ . При выборе интервала варьирования (таблица 1) факторов руководствовались правилом, что этот интервал не может выйти за пределы области определения и не может быть меньше ошибки измерения уровня факторов [3].

Таблица 1 – Факторы кислотного выщелачивания лантана и интервалы их варьирования

Фактор	Интервал варьирования		Шаг варьирования	
	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Концентрация ( $x_1$ ), моль/л	4,6–11,0	6,0–12,0	3,2	3,0
Температура ( $x_2$ ), °С	30–90	30–90	30	30
Время ( $x_3$ ), ч	1–3	1–3	1	1

Результаты полнофакторного эксперимента подтверждают полученные ранее данные и свидетельствуют, что максимальное извлечение лантана в раствор (98,4%) при обработке азотной кислотой достигается при следующих условиях проведения процесса: концентрация кислоты – 7,8 моль/л, время выщелачивания – 3 ч, температура – 90 °С; для серной кислоты (50%) соответственно – 6 моль/л, 3 ч и 30 °С.

Если учесть, что существенным фактором при обработке является энергопотребление, то для азотной кислоты целесообразно использовать следующий режим обработки ОКК: концентрация кислоты – 7,8 моль/л, время выщелачивания – 3 ч, температура – 30 °С, который обеспечивает перевод в экстракт 82,3% лантана.

По результатам экспериментальных исследований в условиях эксперимента была получена эмпирическая регрессионная модель, представляющая собой многофакторный степенной полином и отражающая зависимость количества лантана, переходящего в кислотный экстракт от условий проведения выщелачивания. При построении моделей принимали, что результаты наблюдений представляют собой независимые случайные величины, ошибки которых не коррелированы между собой, распределены нормально с нулевым математическим ожиданием и одинаковой дисперсией

Модель, отражающая зависимость степени извлечения лантана из ОКК при обработке азотной кислотой, имеет следующий вид:

$$y = -12,3642 + 19,2613x_1 + 0,2684x_2 - 2,1556x_3 - 0,01x_1x_2 + 1,0x_1x_3 + 0,0369x_2x_3 - 1,2782(x_1)^2 - 0,0002(x_2)^2 - 0,4056(x_3)^2.$$

Зависимость степени извлечения лантана в экстракт при использовании серной кислоты описана моделью, представленной ниже:

$$y = 60,5333 - 11,4407x_1 + 0,0815x_2 + 18,1667x_3 + 0,0194x_1x_2 - 1,0278x_1x_3 - 0,0075x_2x_3 + 0,5852(x_1)^2 - 0,0023(x_2)^2 - 0,1667(x_3)^2.$$

Модель является адекватной при обработке отработанного катализатора крекинга как азотной, так и серной кислотой.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют об эффективности использования отработанного катализатора как сырья для получения соединений лантана.

Подбор условий обработки позволяет перевести в экстракт более 80% лантана при использовании в качестве выщелачивающего агента азотной экстрагировать до 50% лантана от его исходного содержания в отработанном катализаторе. Применение ОКК в качестве источника редкоземельных элементов позволит не только снизить воздействие на окружающую среду за счет вовлечения в оборот производственных отходов, но и решить задачу импортозамещения при получении концентратов редкоземельных элементов из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Козловская, И. Ю. Исследование свойств отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти / И. Ю. Козловская, В. Н. Марцуль // Вестник ВГТУ. – 2010. Вып. 19 – С. 128–133.

2 Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек; пер. А.Л. Клячко, И. В. Мишина, И. В. Якерсон. – М.: Мир, 1976. – 481 с.

3 Колесников, В.Л. Математические основы компьютерного моделирования химико-технологических систем / В.Л. Колесников. – Минск: БГТУ, 2003. – 312 с.

4 Козловская, И.Ю. Кислотное выщелачивание редкоземельных элементов из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти / И.Ю. Козловская, В.Н. Марцуль // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2011. – Вып. XIX. – С 75–78.