

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 628.544:665.644.097.3(043.3)

КОЗЛОВСКАЯ
Инна Юрьевна

**КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННОГО
ЛАНТАНСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА
УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности 25.03.13 – геоэкология

Минск, 2015

Научная работа выполнена в учреждении образования
«Белорусский государственный технологический университет»

Научный руководитель	Марцуль Владимир Николаевич , кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой промышленной экологии учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»
Официальные оппоненты:	Какарека Сергей Витальевич , доктор технических наук, заведующий лабораторией трансграничного загрязнения и климатологии государственного научного учреждения «Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси»; Иванец Андрей Иванович , кандидат химических наук, заведующий лабораторией адсорбентов и адсорбционных процессов государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»
Оппонирующая организация	Учреждение образования «Витебский государственный технологический университет»

Защита состоится «28» мая 2015 г. в 14.00 часов на заседании совета по защите диссертаций Д 01.23.01 при Институте природопользования НАН Беларуси 220114, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 10, e-mail: nature@ecology.basnet.by, тел. 267-41-40, факс 267-24-13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института природопользования НАН Беларуси.

Автореферат разослан «25» апреля 2015 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций
кандидат технических наук

С. И. Коврик

ВВЕДЕНИЕ

Максимальное вовлечение отходов производства и потребления в хозяйственный оборот является важнейшей задачей, решение которой позволит снизить воздействие на окружающую природную среду и повысить эффективность использования невозобновимых природных ресурсов. Учитывая ограниченность сырьевой базы и необходимость удовлетворения потребностей многих отраслей промышленности за счет импорта, для Республики Беларусь поиск новых источников сырья имеет первостепенное значение.

Перспективным вторичным сырьем являются отработанные цеолитсодержащие сорбенты и катализаторы, которые образуются при осушке и очистке газов, в процессах нефтепереработки, органического синтеза и др. К таким отходам относится отработанный катализатор крекинга углеводородов нефти (ОКК), представляющий собой мелкодисперсную фракцию, которая образуется в результате механического истирания катализатора и улавливается из отходящих газов в аппаратах газоочистки, а также при периодической замене катализатора. Особенностью ОКК является наличие в его составе редкоземельных элементов (РЗЭ), которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Однако известные в настоящее время направления использования ОКК в качестве сорбента и инертного наполнителя асфальтобетонных и строительных смесей не позволяют в полной мере использовать его ресурсный потенциал и приводят к безвозвратной потере ценных компонентов.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами и темами. Тема диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям научно-технической деятельности в Республике Беларусь на 2011–2015 годы, которые утверждены постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 22.07.2010 №378 (поз.42, раздел «Макротехнология», подраздел «Охрана окружающей среды»: снижение объемов вредных выбросов, утилизация отходов путем их глубокой переработки, вовлечения в хозяйственный оборот вторичных материальных ресурсов). Диссертационная работа является частью комплексных исследований, выполняемых по плану НИР БГТУ в рамках ГБ № 38-11 «Исследование физико-химических свойств и процессов переработки производственных отходов».

Работа выполнена на кафедре промышленной экологии БГТУ с использованием оборудования и средств измерений Испытательного центра экологического контроля БГТУ (аккредитован на независимость и техническую компетентность, аттестат № У/112.02.1.0.03-42), Центра физико-химических методов исследований БГТУ.

Цель и задачи исследования. Цель работы – установить закономерности выделения, состав и свойства лантансодержащих продуктов и сорбционного материала из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти для разработки технологии его комплексной переработки.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- установить химический и фазовый состав, физико-химические свойства отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти, определяющие возможность и направления его использования в качестве вторичного сырья;
- определить влияние природы и концентрации выщелачивающего агента, температуры и продолжительности процесса на степень выщелачивания лантана из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти;
- обосновать и экспериментально апробировать способы выделения лантансодержащих продуктов из растворов выщелачивания отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти;
- исследовать химический и фазовый состав лантансодержащих продуктов и структурно-адсорбционные свойства сорбционного материала из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти, определить области и эффективность их применения;
- обосновать технологические параметры переработки отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти с получением лантансодержащих продуктов и сорбционного материала.

Объект исследования – отработанный катализатор крекинга углеводородов нефти и продукты, полученные при его переработке.

Предмет исследования – закономерности выщелачивания лантана из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти и его выделения из растворов выщелачивания; состав и свойства продуктов переработки отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти.

Научная новизна:

- установлены закономерности выщелачивания растворами серной и азотной кислот лантана, локализованного в пористой структуре отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти, и влияние условий выщелачивания на сорбционные свойства образующегося остатка;
- определены условия осаждения соединений лантана в присутствии алюминия из азотнокислых и сернокислых растворов выщелачивания отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти аммиаком и гидрокарбонатом натрия, установлен химический и фазовый состав образующихся осадков;
- установлены условия получения смеси гидратированных нитратов лантана и алюминия при выпаривании азотнокислых растворов выщелачивания отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти.

Положения, выносимые на защиту:

– закономерности кислотного выщелачивания лантана из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти, включающие зависимости степени выщелачивания от концентрации раствора выщелачивающего агента (диапазон концентраций для растворов азотной кислоты – 4,6–14,0 моль/дм³, серной кислоты – 3,0–18,0 моль/дм³), температуры (20–90 °С) и продолжительности обработки (0,5–4,0 ч);

– условия химической активации остатка отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти в процессе выщелачивания лантана растворами азотной и серной кислот, позволяющие увеличить удельную поверхность (с 89 м²/г до 112–120 м²/г) и удельный объем пор (с 0,60 см³/г до 0,76–0,96 см³/г), а также сорбционную емкость по ионам железа (с 0,87 ммоль-экв/г до 1,7–3,7 ммоль-экв/г);

– условия выделения соединений лантана из кислотных растворов выщелачивания отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти осаждением водными растворами аммиака и гидрокарбоната натрия, а также выпариванием азотнокислого раствора выщелачивания, позволяющие регулировать состав и свойства получаемых лантансодержащих продуктов;

– технология переработки отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти с получением лантансодержащих продуктов и сорбционного материала, основными стадиями которой являются выщелачивание лантана раствором азотной кислоты концентрацией 7 моль/дм³ при соотношении отработанный катализатор : раствор кислоты равном 1 : 2, температуре 60 °С и продолжительности 2 ч; выделение соединений лантана из растворов выщелачивания осаждением раствором аммиака или выпариванием.

Личный вклад соискателя. Соискатель провел поиск и анализ литературы и патентной документации, принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, разработке методик, планировании и проведении экспериментов, а также обсуждении результатов работы на научно-технических конференциях и семинарах, патентовании результатов исследования и подготовке научных публикаций. Научным руководителем оказывалась консультативная помощь в выборе методологии исследования, математической обработке экспериментальных данных и их интерпретации.

Апробация результатов диссертации. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ (2010, 2011, 2012 гг. Минск); Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (24–26 ноября 2010 г., Минск); XLIV научно-технической конференции преподавателей и студентов ВГТУ (22–23

апреля 2011 г., Витебск); Международной научно-технической конференции «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии» (20–21 октября 2011 г., Гродно); Международной научно-технической конференции «Техника и технология защиты окружающей среды» (26–27 октября 2011 г., Минск); Международной научно-технической конференции «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления» (23–24 ноября 2011 г., Минск); Международной научно-технической конференции «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов» (22–23 ноября 2012 г., Минск); VI Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Хімія та сучасні технології» (24–26 апреля 2013 г., Днепропетровск); Международной научно-технической конференции «Техника и технология защиты окружающей среды» (9–11 октября 2013 г., Минск).

Опубликованность результатов работы. Основные результаты диссертации изложены в 20 научных работах, из которых: 10 статей в научных изданиях Российской Федерации и Республики Беларусь (4,5 авторских листа), 9 из них включены в Перечень научных изданий, утвержденных ВАК; 5 статей в сборниках материалов международных и республиканских научных конференций; тезисы 4 докладов; 1 патент на изобретение. Общий объем публикаций составляет 5,1 авторских листа.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из перечня сокращений, введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложений. Полный объем диссертации составляет 128 страниц, работа содержит 44 рисунка на 20 страницах, 8 таблиц на 4 страницах, 10 приложений. Библиографический список на 18 страницах включает 166 источников, 20 публикаций соискателя.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе обобщена информация о составе и свойствах цеолитсодержащих катализаторов, их изменении при использовании в процессе крекинга углеводородов нефти. Проведенный анализ научно-технической литературы и патентные исследования по тематике диссертационной работы свидетельствуют о том, что ОКК является перспективным вторичным сырьем, которое применяется в качестве компонента строительных и асфальтобетонных смесей, сорбционного материала взамен природных алюмосиликатов и цеолитов. Наличие в ОКК РЗЭ, локализованных в пористой структуре цеолита, достаточно высокая химическая стойкость алюмосиликатной матрицы и цеолита к действию растворов кислот, создают предпосылки для его использования в качестве вторичного сырья при производстве РЗЭ.

В сравнении с известными видами вторичного сырья для получения РЗЭ, ОКК обладает рядом преимуществ, заключающихся в возможности его комплексной переработки с получением как соединений РЗЭ, так и сорбционного материала.

Анализ информации о составе, свойствах отработанного катализатора крекинга и способах его переработки показал, что имеющихся данных недостаточно для обоснованного выбора условий извлечения РЗЭ из ОКК, определения возможности и направлений использования продуктов переработки, отсутствуют сведения о влиянии условий извлечения лантана на структуру и сорбционные свойства ОКК. Исходя из этого, в главе сформулированы и обоснованы цель и задачи диссертационного исследования.

Вторая глава содержит сведения об объекте и методах исследования. В диссертационной работе использовали ОКК ОАО «Мозырский нефтеперерабатывающий завод» (отход четвертого класса опасности). Образцы для исследования отбирали в период с 2009 по 2012 гг.. Изучение физико-химических свойств, идентификацию химического и фазового состава ОКК и продуктов его переработки проводили с использованием рентгенофлюоресцентного, рентгенофазового, термогравиметрического анализов, хроматомасс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, атомно-абсорбционной спектрометрии, потенциометрии, титриметрии и других методов. Для обработки результатов экспериментов использовали программное обеспечение соответствующих приборов (спектрометр NEXUS, дифрактометр D8 ADVANCE, атомно-абсорбционный спектрометр Avanta и др.), пакет статистического анализа EXCEL, прикладную программу MatLab.

В третьей главе представлены результаты исследования состава и физико-химических свойств ОКК. ОКК представляет собой мелкодисперсный порошок серого цвета, состоящий из гранул сферической формы. Величина истинной плотности составляет $1,78 \text{ г/см}^3$, насыпная плотность изменяется для

Таблица 1. – Состав ОКК

Элемент (в пересчете на оксиды)	Содержание в ОКК, % (масс.)	
	партия 1	партия 2
Al_2O_3	$51,4 \pm 0,1$	$51,6 \pm 0,1$
SiO_2	$45,3 \pm 0,1$	$45,8 \pm 0,1$
La_2O_3	$2,1 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
Na_2O	$0,9 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$

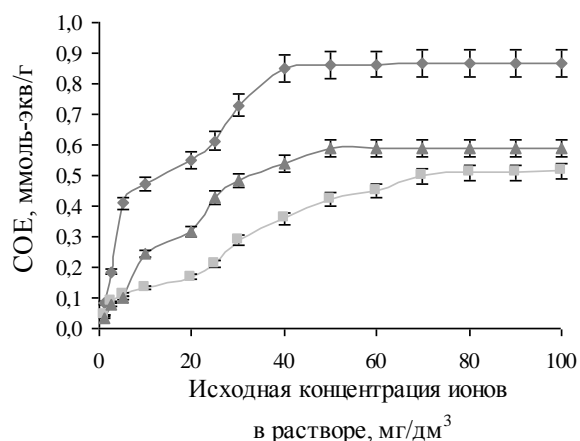
различных партий от $0,8$ до $1,1 \text{ г/см}^3$. Дисперсный состав гранул ОКК описывается нормальным законом распределения, их размеры находятся в диапазоне $5\text{--}100 \text{ мкм}$. Медианный диаметр для различных партий ОКК составляет от 14 (среднее квадратичное отклонение функции распределения $\sigma_{\text{ч}} = 1,04$) до 68 мкм ($\sigma_{\text{ч}} = 1,16$). Элементный состав ОКК представлен в таблице 1. В исследуемых образцах ОКК РЗЭ, используемые для промотирования цеолита, представлены лантаном, содержание которого

представлены лантаном, содержание которого

го в пересчете на La_2O_3 составляет 1,1–2,1 %. Присутствие натрия в ОКК объясняется применением для производства исходного катализатора крекинга цеолита в натриевой форме. Содержание микропримесей тяжелых металлов (свинца, хрома, кобальта, цинка, никеля, кадмия) находится в диапазоне 0,0007–0,09 % (железа – до 0,3 %) и не превышает их концентрации в природном алюмосиликатном сырье.

Кристаллическая структура цеолита в ОКК соответствует структуре синтетического цеолита типа Y и не отличается от исходного катализатора. Результаты хромато-масс-спектрометрии органического экстракта (смесь хлороформ-метанол) ОКК свидетельствуют об отсутствии органических соединений, в том числе полициклических ароматических, на поверхности и в порах ОКК, что обусловлено высокими температурами крекинга и регенерации (450–750 °С).

Установлено, что средние значения величины удельной поверхности, определенные по методу БЭТ по адсорбции-десорбции азота, и удельного объема пор ОКК составляют $89 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,60 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно, что в 2,1–2,3 и 1,4–1,6 раза ниже, чем в исходном катализаторе. Радиус пор ОКК изменяется в диапазоне от 1,5 до 25 нм. Изменение пористой структуры ОКК, возможно, приводит к блокировке лантана в микропорах цеолита, что подтверждается уменьшением степени выщелачивания лантана из ОКК в сравнении с исходным катализатором с 87,0 до 62,0 % в одинаковых условиях (раствор азотной кислоты концентрацией $4,6 \text{ моль}/\text{дм}^3$, температура 20 °С, продолжительность 2 ч).



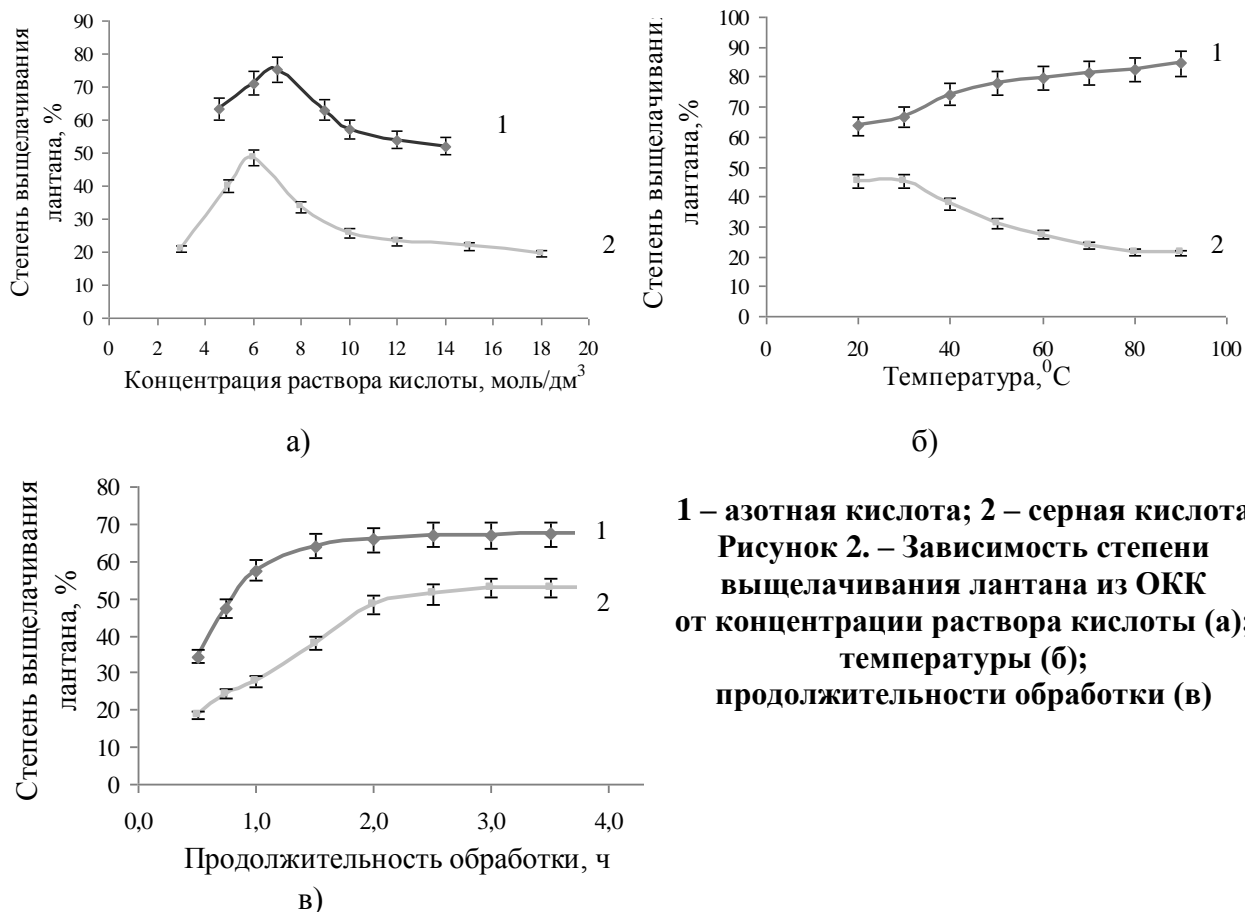
1 – Fe^{3+} ; 2 – Cu^{2+} ; 3 – Zn^{2+}
Рисунок 1. – Изотермы сорбции ионов металлов ОКК

Изучение сорбционных свойств ОКК по ионам железа, меди и цинка (доза сорбента – $0,5 \text{ г}/\text{дм}^3$, температура 20 °С, pH 3,0–3,5) показало (рисунок 1), что ПСОЕ ОКК по указанным ионам составляет $0,87 \pm 0,05$, $0,51 \pm 0,05$ и $0,54 \pm 0,05 \text{ ммоль-экв}/\text{г}$ соответственно. При этом в сорбции участвует как цеолит, так и аморфная алюмосиликатная матрица. Для образцов ОКК из различных партий сорбционная емкость отличается не более чем на 15 %.

отличается не более чем на 15 %.

В четвертой главе представлены результаты исследования процессов кислотного выщелачивания лантана из ОКК и его выделения из кислотных растворов выщелачивания. Основными факторами, которые оказывают влияние на выщелачивание РЗЭ при обработке природного сырья и отходов, являются природа и концентрация выщелачивающего агента, продолжительность и тем-

пература процесса. Выбор диапазона варьирования указанных факторов проводили на основании результатов однофакторных экспериментов (рисунок 2). Значения факторов, которые не изменялись в ходе эксперимента: продолжительность – 2 ч, температура – 20 ± 2 °С, концентрация раствора азотной кислоты – $4,6$ моль/дм³, серной – $6,0$ моль/дм³.



Установлено, что зависимость степени выщелачивания лантана от концентрации растворов кислот носит экстремальный характер, что объясняется снижением растворимости нитрата и сульфата лантана при увеличении в растворе концентрации соответствующей кислоты (более 7 моль/дм³ для раствора азотной кислоты и 6 моль/дм³ – для серной кислоты). Влияние температуры на степень выщелачивания лантана значительно отличается для растворов серной и азотной кислот. Если с ростом температуры количество лантана, переводимое в раствор азотной кислотой, повышается, то при использовании раствора серной кислоты – снижается. Это объясняется тем, что с повышением температуры растворимость нитратов лантана в воде и растворах азотной кислоты возрастает, а сульфата лантана – уменьшается. Степень выщелачивания лантана линейно зависит от продолжительности обработки азотной кислотой – в диапазоне $0,5$ – $1,2$ ч, серной – $0,5$ – $2,5$ ч, продолжительность обработки более 3 -х ч нецелесообразна.

В ходе однофакторных экспериментов установлено, что влияние фак-

торов имеет разнонаправленный характер. Поэтому для выбора условий проведения кислотного выщелачивания проведена серия экспериментов, в которых факторы варьировали на трех уровнях. По результатам кислотного выщелачивания лантана из ОКК при различных параметрах обработки определены условия, обеспечивающие максимальную степень выщелачивания (таблица 2).

Таблица 2. – Условия, при которых обеспечивается максимальная степень выщелачивания лантана

Выщелачивающий агент	Концентрация раствора, моль/дм ³	Температура, °С	Продолжительность, ч	Степень выщелачивания, %
Азотная кислота	7,0	90±2	3	99,0±0,1
Серная кислота	6,0	20±2	3	52,9±0,1

Выбор условий выщелачивания зависит от энергозатрат, обусловленных температурой и продолжительностью процесса. Установлено, что при температуре 60 °С и продолжительности обработки 2 ч удельные энергозатраты на 1 кг полученного

лантана имеют наименьшее значение при достаточно высокой степени выщелачивания (85 %).

Наряду с лантаном при кислотном выщелачивании в раствор переходит алюминий. Степень деалюминирования зависит от природы используемой кислоты и условий обработки и составляет для азотной кислоты – 16,2–20,4 %, для серной – 25,2–29,7 % от исходного содержания алюминия в ОКК.

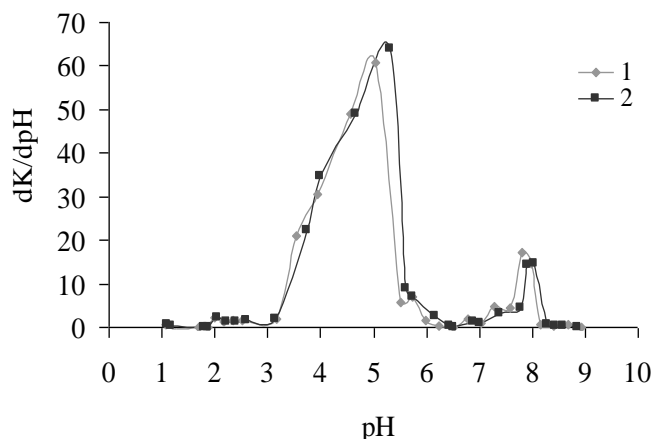
Установлено, что кислотная обработка ОКК способствует увеличению удельной поверхности и удельного объема пор. При обработке в условиях, обеспечивающих максимальное выщелачивание лантана, удельная поверхность ОКК увеличивается на 20,5–25,0 % (до 107–112 м²/г) при использовании азотной и на 32,0–35,0 % (до 118–120 м²/г) при использовании серной кислоты, удельный объем пор – на 21,0–27,0 % (до 0,72–0,76 см³/г) и 56,0–60,0 % (до 0,94–0,96 см³/г) соответственно. Кислотная обработка приводит к существенному повышению сорбционной емкости ОКК по ионам железа на 48,8 % (до 1,70±0,05 ммоль-экв/г) после азотнокислого выщелачивания и на 76,5 % (до 3,70±0,05 ммоль-экв/г) – после сернокислого. Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что кислотное выщелачивание лантана из ОКК сопровождается химической активацией остатка ОКК, что, очевидно, связано с деалюминированием ОКК.

Для выделения лантана из растворов выщелачивания ОКК использовали два способа – осаждение в виде труднорастворимых соединений (осаждение 25 %-ным раствором аммиака, насыщенным раствором гидрокарбоната натрия) и концентрирование азотнокислых растворов выщелачивания выпариванием с конденсацией парогазовой фазы.

Выделение соединений лантана из кислотных растворов выщелачивания

осаждением 25 %-ным раствором аммиака проводили по двум вариантам. По первому варианту раствор аммиака вводили до достижения значения рН 8,2, при этом происходит совместное осаждение гидроксидов алюминия и лантана. По второму варианту, учитывая диапазоны рН, в которых осаждаются гидроксиды алюминия и лантана, осаждение проводили при рН 3,5–6,8 и 6,8–8,2.

Интервалы рН для осаждения соединений лантана выбраны на основании



1 – азотнокислый раствор выщелачивания;
2 – сернокислый раствор выщелачивания
Рисунок 3. – Кривые нефелометрического титрования

результатов нефелометрического титрования (рисунок 3). Кривая титрования имеет два ярко выраженных пика, первый из которых соответствует диапазону преимущественного осаждения соединений алюминия, второй – соединений лантана.

При осаждении по первому варианту в осадок переходит 95,0–99,0 % лантана от его содержания в кислотном растворе. Осаждение по второму варианту в диапазоне рН 6,8–8,2 позволяет перевести в осадок

до 85,0 % лантана от его содержания в растворе выщелачивания.

Особенностью осаждения лантана из растворов выщелачивания в виде карбонатов является то, что алюминий не образует соединений с карбонат-ионом и осаждается в виде гидроксида, осаждение карбоната лантана протекает при рН 4,5–4,7 (в этом диапазоне в осадок переходит до 57,5 % алюминия от его содержания в растворе выщелачивания). Это позволяет получить осадки с более высоким содержанием лантана (из раствора осаждается 95,0–97,0 % лантана).

Способ выделения соединений лантана из азотнокислых растворов выщелачивания выпариванием с конденсацией парогазовой фазы основан на том, что азотная кислота при атмосферном давлении удаляется в составе парогазовой смеси без разложения при температурах до 121,9 °С (температура образования азеотропной смеси с концентрацией азотной кислоты 68,4 %). При этом не происходит потерь лантана, не требуются дополнительные реагенты для его выделения из раствора, присутствие алюминия не препятствует использованию полученного продукта по ряду направлений.

Установлено, что для выделения из азотнокислых растворов выщелачивания смеси гидратированных нитратов лантана и алюминия необходимо выпаривать не менее 80,0 % жидкой фазы. Содержащиеся в остатке после выпаривания гидратированные нитраты алюминия и лантана, имеющие температуру плавления 40,0 и 73,5 °С соответственно, при охлаждении до 30–35 °С образуют

твердую фазу.

Учитывая многокомпонентный состав осадков и остатка после выпаривания азотнокислого раствора выщелачивания (таблица 3), предпочтительна их термическая обработка для получения смеси оксидов лантана и алюминия. По результатам термического анализа установлено, что для этого необходимо их прокалывание при температуре 500–550 °С.

Таблица 3. – Характеристика лантансодержащих продуктов из ОКК

Способ выделения	Содержание лантана (в пересчете на La_2O_3), % в продуктах, выделенных из:		Состав продуктов, выделенных из:	
	азотнокислых растворов	сернокислых растворов	азотнокислых растворов	сернокислых растворов
Осаждение 25 %-ным раствором аммиака при pH 8,2	11,0–11,9	4,6–5,1	кристаллическая фаза: $\text{La}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, $\text{La}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{LaAl}(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_6$; аморфная фаза: $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.	кристаллическая фаза: LaOHSO_4 , $\text{LaOHSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{LaAl}(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6$; аморфная фаза: $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.
Осаждение 25 %-ным раствором аммиака при pH 6,8–8,2	50,9–51,7	37,1–37,8	кристаллическая фаза: $\text{La}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, $\text{La}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{OH})_3$; аморфная фаза: $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.	кристаллическая фаза: LaOHSO_4 , $\text{LaOHSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{OH})_3$; аморфная фаза: $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.
Осаждение гидрокарбонатом натрия	17,6–18,3	16,2–16,9	кристаллическая фаза: $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; аморфная фаза: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.	кристаллическая фаза: $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; аморфная фаза: $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.
Выпаривание	19,6–20,2	–	кристаллическая фаза: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 3; 6$; $\text{La}_{10}\text{Al}_4\text{O}_{21}$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.	–

Примечание – Содержание La_2O_3 приведено в пересчете на абсолютно сухое вещество.

Пятая глава посвящена разработке технологии комплексной переработки ОКК с учетом данных по кислотному выщелачиванию лантана и его выделению из растворов выщелачивания, представленных в главе 4. Основываясь на результатах экспериментов, обоснованы технологические параметры кислотного выщелачивания и разделения суспензии ОКК, а также обработки лантансодержащих осадков.

Установлено, что при массовом соотношении ОКК : раствор азотной ки-

слоты с концентрацией 7 моль/дм³ равном 1 : 2, достигаются необходимые условия выщелачивания и не затруднено разделение остатка и раствора выщелачивания. При таком соотношении наблюдается максимальное выделение тепла реакции взаимодействия ОКК с раствором кислоты ($Q = 257$ Дж/г ОКК), что обеспечивает повышение начальной температуры реакционной смеси на 30 °С (при расчете на 1 т ОКК).

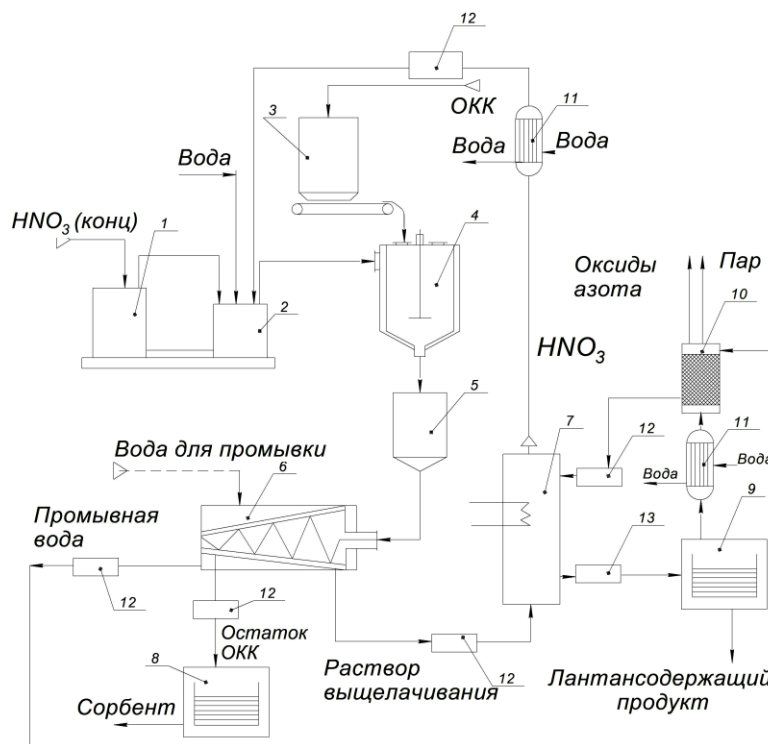
Остаток ОКК после выщелачивания, полученный после отделения раствора выщелачивания центрифугированием, имеет влажность 33,0–38,0 %. Содержание лантана в нем составляет 12,8–14,4 % от содержания в ОКК, однократная промывка при массовом соотношении твердой фазы и воды 1 : 1 позволяет снизить потери лантана до 2,5–3,1 %.

Предложены две принципиальные схемы переработки ОКК, включающие выщелачивание лантана раствором азотной кислоты концентрацией 7 моль/дм³ при температуре 60 °С в течение 2-х ч (соотношение ОКК : раствор азотной кислоты 1 : 2), разделение суспензии ОКК, промывку и сушку остатка после выщелачивания, выделение соединений лантана осаждением 25 %-ным раствором аммиака или выпариванием раствора выщелачивания.

Выделение соединений лантана из раствора выщелачивания осаждением включает дозирование нейтрализующего реагента до рН 8,2, отделение образующегося осадка, его механическое обезвоживание, промывку и термическую обработку. Необходимость обезвоживания обусловлена тем, что полученные осадки имеют влажность до 98,5 %. Обезвоживание под вакуумом ($\Delta P = 0,1$ МПа) позволяет снизить влажность осадков до 55,0–57,0 %, центрифугирование (фактор разделения 3500, время 5 мин.) – до 68,0–75,0 %. Жидкая фаза после отделения осадка представляет собой раствор нитрата аммония с концентрацией 25–30 %, который может быть использован в качестве удобрения.

Выделение соединений лантана из раствора выщелачивания выпариванием не менее 80,0 % азотнокислого раствора выщелачивания включает также конденсацию и охлаждение полученного раствора азотной кислоты и его подачу на стадию выщелачивания, охлаждение остатка после выпаривания до 30–35 °С и термическую обработку полученной твердой фазы. Образующиеся при этом нитрозные газы подаются на очистку в абсорбционную колонну, где орошаются раствором азотной кислоты, удаляемым при промывке остатка ОКК после выщелачивания. В предложенной схеме отсутствуют стадии нейтрализации жидкой фазы после ее отделения от ОКК, обезвоживания и промывки образующегося осадка.

Вторая принципиальная технологическая схема переработки ОКК с выделением соединений лантана выпариванием азотнокислого раствора выщелачивания представлена на рисунке 4.



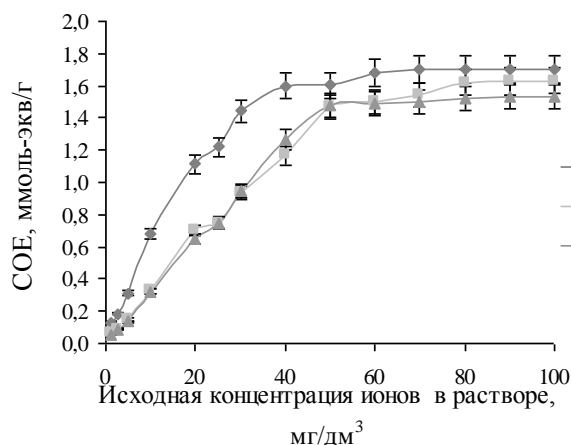
1 – приемный бак азотной кислоты; 2 – расходный бак азотной кислоты; 3 – бункер ОКК; 4 – реактор кислотного выщелачивания; 5 – приемный бак суспензии; 6 – центрифуга; 7 – выпарной аппарат; 8 – сушилка; 9 – печь; 10 – абсорбционная колонна; 11 – теплообменник; 12 – промежуточная емкость; 13 – приемная емкость остатка после выпаривания
Рисунок 4. – Принципиальная технологическая схема переработки ОКК с выделением соединений лантана выпариванием азотнокислого раствора выщелачивания

Из материального баланса предложенной технологической схемы следует, что при переработке 1 т ОКК можно получать 930 кг остатка ОКК после выщелачивания, 119 кг смеси оксидов лантана и алюминия (в нем 18 кг оксида лантана и 101 кг оксида алюминия). Расход кислоты для восполнения потерь с остатком после выщелачивания ОКК и с выбросами оксидов азота в результате разложения нитратов алюминия и лантана составляет 76,8 кг/т ОКК, поскольку до 88,5 % кислоты возвращается в процесс.

Лантансодержащие продукты, полученные из ОКК, содержат соединения лантана и алюминия. Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют, что их термическая обработка при температуре 1400–1600 °С приводит к формированию кристаллической фазы алюмината лантана, который находит широкое применение при производстве огнеупоров, катализаторов и люминофоров. Лантансодержащий продукт, полученный после выпаривания азотной кислоты, соответствует требованиям ТУ СТ ТОО 38960949-002-2006 «Азотнокислый раствор редкоземельных элементов» и может быть использован при производстве цеолитсодержащих катализаторов крекинга для замены азотнокислого раствора РЗЭ марки Б. Лантансодержащий продукт из ОКК, полученный при осаждении

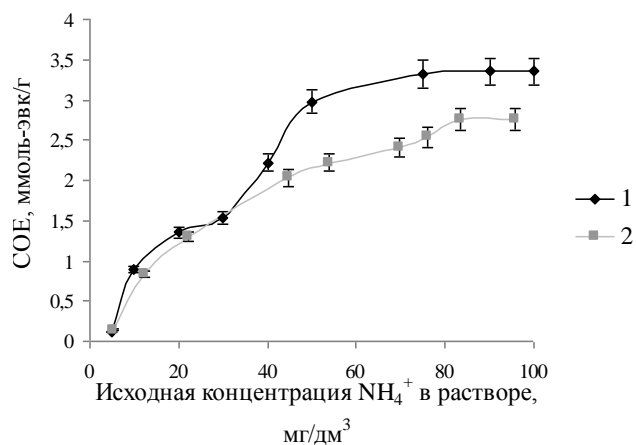
аммиаком до pH 8,2, соответствует требованиям ТУ 14-5-136-81 и может применяться для производства лигатур марок ФС30РЗМ5, 10. Лантансодержащие продукты из ОКК являются сырьем для получения соединений лантана высокой степени чистоты по известным технологиям.

Установлено, что после кислотного выщелачивания лантана ОКК является эффективным сорбентом ионов металлов и аммония. Его ПСОЕ по ионам железа, меди и цинка достигает $1,70 \pm 0,05$, $1,60 \pm 0,05$ и $1,50 \pm 0,05$ ммоль-экв/г соответственно (рисунок 5), по ионам аммония – $2,75$ – $3,35 \pm 0,05$ ммоль-экв/г (рисунок 6).



1 – Fe³⁺; 2 – Cu²⁺; 3 – Zn²⁺

Рисунок 5. – Изотермы сорбции ионов металлов сорбентом из ОКК



1 – модельный раствор; 2 – сточные воды
Рисунок 6. – Изотермы сорбции ионов аммония сорбентом из ОКК

Полученный из ОКК сорбент использован для ограничения подвижности тяжелых металлов в осадках сточных вод. Установлено, что его введение в избыточный активный ил с дозой 50 г/дм^3 обеспечивает уменьшение количества подвижных форм металлов (меди, никеля, кадмия, свинца) на $53,7$ – $84,8$ %.

Проведены испытания по использованию остатка ОКК после кислотного выщелачивания лантана с целью частичной замены технического глинозема в составе фритты № 5/9–155 на ОАО «Керамин». В результате получена фритта, которая по своим технологическим и физико-химическим свойствам соответствует установленным требованиям, что свидетельствует о возможности применения ОКК после кислотного выщелачивания при производстве строительной керамики.

При расчетной производительности технологии переработки ОКК с выделением соединений лантана выпариванием азотнокислого раствора выщелачивания 2000 т/год динамический срок окупаемости (на 01.11.2013 г.) составит 5 лет, что свидетельствует об экономической целесообразности ее реализации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Установлена возможность использования отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти в качестве вторичного сырья для получения соединений лантана, а также закономерности его кислотного выщелачивания. Показано, что зависимость степени выщелачивания лантана от концентрации растворов азотной и серной кислот носит экстремальный характер с максимумом для серной кислоты при концентрации 6,0 моль/дм³ (степень выщелачивания лантана 48,5 %), для азотной – при концентрации 7,0 моль/дм³ (степень выщелачивания лантана 75,4 %). С увеличением температуры в диапазоне 20–90 °С степень выщелачивания лантана растворами азотной кислоты возрастает (от 63,7 до 84,5 %), а для серной – уменьшается (от 45,3 до 18,7 %). Степень выщелачивания лантана увеличивается от 34,3 до 62,0 % при обработке в течение 0,5–1,2 ч азотной кислотой и от 18,6 до 48,4 % при обработке серной в течение 0,5–2,5 ч. Кислотное выщелачивание сопровождается переходом в раствор алюминия, степень dealюминирования аморфной и кристаллической фаз отработанного катализатора растворами азотной кислоты составляет 16,2–20,4 %, серной – 25,2–29,7 % [1–3, 7, 10, 13, 15, 17, 19, 20].

3. Определены условия химической активации остатка отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти в процессе выщелачивания лантана растворами азотной и серной кислот. Установлено, что кислотная обработка растворами азотной и серной кислот позволяет увеличить удельную поверхность на 20,5–25,0 и 32,0–35,0 % (с 89 до 112–120 м²/г), удельный объем пор на 21,0–27,0 и 56,0–60,0 % (с 0,60 до 0,76–0,96 см³/г), сорбционную емкость по ионам железа на 48,8 и 76,5 % (с 0,87 до 1,7–3,7 ммоль-экв/г) соответственно. Кислотная активация обусловлена преимущественно dealюминированием отработанного катализатора крекинга [10–12].

4. Впервые экспериментально установлены условия выделения соединений лантана из кислотных растворов выщелачивания отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти. Показано, что при осаждении 25 %-ным раствором аммиака до значения рН 8,2 из азотнокислых и сернокислых растворов выщелачивания отработанного катализатора крекинга содержание La₂O₃ в полученных осадках составляет 11,0–11,9 и 4,6–5,1 % соответственно. Селективным осаждением раствором аммиака в диапазоне рН 6,8–8,2 получены осадки с содержанием La₂O₃ до 51,7 % – для азотнокислых растворов выщелачивания и до 37,8 % – для сернокислых растворов. В состав осадков входят основные соли лантана и их гидраты, сложные соли лантана и алюминия, гидроксиды лантана и алюминия.

При обработке кислотных растворов выщелачивания гидрокарбонатом

натрия до значений рН 4,5–4,7 образуются осадки, состоящие преимущественно из восьмиводного карбоната лантана и гидроксида алюминия, содержание La_2O_3 в которых составляет 16,2–18,3 %.

При выпаривании азотнокислых растворов выщелачивания получена твердая фаза, состоящая из гидратированных нитратов лантана и алюминия, содержание La_2O_3 в ней 19,6–20,2 % [4, 5, 7, 9, 14, 16, 18].

5. Впервые научно обоснована и экспериментально апробирована технология переработки отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти с получением лантансодержащих продуктов и сорбционного материала, включающая кислотное выщелачивание раствором азотной кислоты концентрацией 7 моль/дм³ при соотношении отработанный катализатор : раствор кислоты 1 : 2, температуре 60 °С и продолжительности 2 ч; отделение раствора выщелачивания; промывку и сушку остатка после выщелачивания; выделение соединений лантана осаждением 25 %-ным раствором аммиака до значения рН 8,2 с дальнейшим обезвоживанием полученных продуктов или выпариванием не менее 80,0 % азотнокислого раствора выщелачивания с последующим охлаждением остатка до 30–35 °С; термическую обработку при температуре 500–550 °С [6, 8, 9].

Рекомендации по практическому использованию результатов

1. Разработан опытно-промышленный технологический регламент переработки отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти с получением лантансодержащих продуктов и сорбционного материала, использование которых будет способствовать решению задач импортозамещения и охраны окружающей среды. Способ извлечения лантана из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти защищен патентом Республики Беларусь № 16344; получена справка о возможном практическом использовании результатов диссертационного исследования на ОАО «Мозырский НПЗ» (Письмо № 07/154 от 16.03.2015 г.).

2. Сорбент из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти для очистки сточных вод от ионов металлов и аммония в соответствии с ТУ ВУ 100354659.102-2014 «Сорбент для очистки воды». Опытно-промышленные испытания по очистке сточных вод от азота аммонийного с использованием указанного сорбента проведены на ОАО «Мостовдрев» (Акт опытно-промышленных испытаний от 02.11.2013 г.).

3. Остаток после кислотного выщелачивания отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти использован для замены технического глинозема в составе фритт при производстве технической керамики на ОАО «Керамин» (Акт опытно-промышленных испытаний от 13.01.2014 г.).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи в научных журналах

1. Козловская, И.Ю. Свойства отработанного катализатора каталитического крекинга и возможности его применения для сорбционной очистки сточных вод / И.Ю. Козловская, В.Н. Марцуль // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 127–130.
2. Козловская, И.Ю. Исследование свойств отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти / И.Ю. Козловская, В.Н. Марцуль // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2010. – № 19. – С. 128–133.
3. 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.
4. Козловская, И.Ю. Осаждение редкоземельных элементов из кислотного концентрата отработанного цеолитсодержащего катализатора / И.Ю. Козловская, В.Н. Марцуль // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2011. – № 20. – С. 142–148.
5. Козловская, И.Ю. Выделение лантана из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти / И.Ю. Козловская, В.Н. Марцуль // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2012. – Вып. XX. – С. 62–65.
6. Козловская, И.Ю. Определение экологических характеристик различных вариантов использования отработанного катализатора крекинга углеводородного сырья на основе оценки жизненного цикла / И.Ю. Козловская [и др.] // Экономика и экологический менеджмент [Электронный ресурс] / ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2012. – № 2. – Режим доступа: <http://economics.open-mechanics.com/articles/612.pdf>.
7. Козловская, И.Ю. Переработка отработанного катализатора крекинга углеводородов / И.Ю. Козловская, В.Н. Марцуль // Природные ресурсы. – 2013. – № 1. – С. 119–123.
8. Козловская, И.Ю. Комплексная переработка отработанного катализатора крекинга / И.Ю. Козловская, В.Н. Марцуль // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2013. – № 25. – С. 90–94.
9. Козловская, И.Ю. Получение лантансодержащих продуктов из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти / И.Ю. Козловская, В.Н. Марцуль // Природные ресурсы. – 2014. – № 1. – С. 114–118.
10. Козловская, И.Ю. Кислотное выщелачивание лантана из отработан-

ного катализатора крекинга / И.Ю. Козловская, В.Н. Марцуль // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, Вып.12. – С. 1735–1741.

Материалы конференций

11. Козловская, И.Ю. Использование отработанного катализатора крекинга в качестве сорбента в процессах очистки сточных вод / И.Ю. Козловская, В.Н. Марцуль // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–26 нояб. 2010 г. / Белорус. гос. технолог. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2010. – ч. 1. – С. 167–170.

12. Козловская, И.Ю. Сорбционная очистка сточных вод отработанным цеолитсодержащим катализатором и продуктами его переработки / И.Ю. Козловская, В.Н. Марцуль // Техника и технология защиты окружающей среды: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 26–27 окт. 2011 г. / Белорус. гос. технолог. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2011. – С. 89–92.

13. Козловская, И.Ю. Оценка воздействия на окружающую среду процессов переработки отработанного катализатора на основе инвентаризационного анализа жизненного цикла / И.Ю. Козловская, В.Н. Марцуль, С.Е. Копыльцова // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 23–24 нояб. 2011 г. / Белорус. гос. технолог. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2011. – С. 72–76.

14. Козловская, И.Ю. Кислотное выщелачивание лантана из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти / И.Ю. Козловская, В.Н. Марцуль // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 22–22 нояб. 2012 г. / Белорус. гос. технолог. ун-т; редкол.: И.А. Левицкий [и др.]. – Минск, 2012. – ч. 2. – С. 102–106.

15. Козловская, И.Ю. Состав и свойства лантансодержащих продуктов из отработанного катализатора крекинга / И.Ю. Козловская, Е.Н. Ревенкова // Техника и технология защиты окружающей среды: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 9–11 окт. 2013 г. / Белорус. гос. технолог. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2013. – С. 138–141.

Тезисы докладов

16. Козловская, И.Ю. Осаждение редкоземельных элементов из кислотного концентрата отработанного цеолитсодержащего катализатора / И.Ю. Козловская, В.Н. Марцуль // XLIV научно-техническая конференция преподавателей и студентов ун-та: тез. докл. XLIV науч.-техн. конференции преподавателей и студентов ун-та, Витебск, 22–23 апр. 2011 г. / Витебск. гос. технолог. ун-т; редкол.: В.В. Пятов [и др.]. – Витебск, 2011. – С. 119.

17. Козловская, И.Ю. Перспективы использования отработанного катализатора крекинга углеводородов / И.Ю. Козловская, В.Н. Марцуль // Химическая технология и техника: тез. докл. 76-й науч.-техн. конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 13–20 фев. 2012 г. / Белорус. гос. технолог. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2012. – С. 57.

18. Козловская, И.Ю. Использование отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти / И.Ю. Козловская, В.Н. Марцуль // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: тез. докл. IX Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 20–21 окт. 2011 г. / НАН Беларуси [и др.]; редкол.: А. И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 2011. – С. 69–70.

19. Козловская, И.Ю. Получение соединений редкоземельных элементов из отработанного катализатора каталитического крекинга / И.Ю. Козловская, Е.Н. Ревенкова, В.Н. Марцуль // Хімія та сучасні технології: тез. докл. VI Междунар. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Днепропетровск, 24–26 апр. 2013 г. / Днепропетровский нац. ун-т им. О. Гончара [и др.]. редкол.: М.В. Поляков [и др.]. – Днепропетровск, 2013. – С. 88–89.

Патенты

20. Способ извлечения лантана из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти: пат. 16344 Респ. Беларусь, МПК С 22В 59/00, С 22В 3/06 / В.Н. Марцуль, И.Ю. Козловская, В.Л. Шляхтенко; заявитель БГТУ. – № а 20110072; заявл. 18.01.2011; опубл. 08.30.2012.

РЭЗІЮМЭ

Казлоўская Іна Юр'еўна

Комплексная перапрацоўка адпрацаванага лантаназмяшчальнага каталізатара крэкінгу вуглеводародаў нафты

Ключавыя словы: адпрацаваны каталізатар крэкінгу вуглеводародаў нафты, лантан, перапрацоўка адходаў, кіслотнае вышчалочванне, асадак, выпарванне, тэхналагічная схема.

Мэта працы: устанавіць заканамернасці выдзялення, састаў і ўласцівасці лантаназмяшчальных прадуктаў і сарбцыйнага матэрыялу з адпрацаванага каталізатара крэкінгу вуглеводародаў нафты для распрацоўкі тэхналогіі яго комплекснай перапрацоўкі.

Метады даследавання: рэнтгенафлюарэсцэнтны, рэнтгенафазавы, тэрмагравіметрычны, храмата-мас-спектраметрыя, атамна-абсарбцыйная спектраметрыя і інш.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: Вызначаны ўплыў прыроды вышчалочваючага агента, канцэнтрацыі, тэмпературы і працягласці працэсу на ступень вышчалочвання лантану з адпрацаванага каталізатара крэкінгу вуглеводародаў нафты. Адзначана, што кіслотнае вышчалочванне суправаджаецца дэалюмінаваннем адпрацаванага каталізатара. Устаноўлена, што кіслотная апрацоўка прыводзіць да хімічнай актывацыі астатку адпрацаванага каталізатара, якая выражаецца ў павелічэнні ўдзельнай паверхні, удзельнага аб'ёму пор, сарбцыйнай ёмістасці па іонах жалеза. Абгрунтаваны спосабы выдзялення лантану ў прысутнасці алюмінію з раствораў вышчалочвання адпрацаванага каталізатара крэкінгу асаджэннем раствораў аміяку і гідракарбанату натрыю, выпарваннем азотнакіслага раствора вышчалочвання. Распрацаваны прынцыповыя тэхналагічныя схемы перапрацоўкі адпрацаванага каталізатара крэкінгу вуглеводародаў нафты з атрыманнем лантанзмяшчальных прадуктаў і сарбцыйнага матэрыялу.

Рэкамендацыі па выкарыстанні: атрыманне лантанзмяшчальных прадуктаў рознага прызначэння, выкарыстанне астатку пасля вышчалочвання ў якасці сарбенту для ачысткі сцэкавых вод ад іонаў амонію на ААТ «Мастоўдрэў», для замены тэхнічнага гліназёму ў саставе фрыт пры вытворчасці тэхнічнай керамікі на ААТ «Керамін».

Галіны прымянення: прадпрыемствы хімічнай і іншых галін прамысловасці, ачышчальныя збудаванні вытворчых сцэкавых вод, вытворчасць будаўнічай керамікі, алюмінату лантану, цэалітзмяшчальных каталізатараў крэкінгу.

РЕЗЮМЕ

Козловская Инна Юрьевна

Комплексная переработка отработанного лантансодержащего катализатора крекинга углеводородов нефти

Ключевые слова: отработанный катализатор крекинга углеводородов нефти, переработка отходов, лантан, кислотное выщелачивание, осадок, выпаривание, технологическая схема.

Цель работы: установить закономерности выделения, состав и свойства лантансодержащих продуктов и сорбционного материала из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти для разработки технологии его комплексной переработки.

Методы исследований: рентгенофлюоресцентный, рентгенофазовый, термогравиметрический, хромато-масс-спектрометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия и др.

Полученные результаты и их новизна: Определено влияние природы выщелачивающего агента, концентрации, температуры и продолжительности процесса на степень выщелачивания лантана из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти. Отмечено, что кислотное выщелачивание лантана сопровождается dealюминированием отработанного катализатора. Установлено, что кислотная обработка приводит к химической активации остатка отработанного катализатора крекинга, которая выражается в увеличении удельной поверхности, удельного объема пор, сорбционной емкости по ионам железа. Обоснованы способы выделения соединений лантана в присутствии алюминия из растворов выщелачивания отработанного катализатора крекинга осаждением раствором аммиака и гидрокарбоната натрия, выпариванием азотнокислого раствора выщелачивания. Разработаны принципиальные технологические схемы переработки отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти с получением лантансодержащих продуктов и сорбционного материала.

Рекомендации по использованию: получение лантансодержащих продуктов различного назначения, использование остатка после выщелачивания лантана в качестве сорбента для очистки сточных вод от ионов аммония на ОАО «Мостовдрев», для замены технического глинозема в составе фритт при производстве технической керамики на ОАО «Керамин».

Область применения: предприятия химической и других отраслей промышленности, сооружения очистки производственных сточных вод, производство строительной керамики, алюмината лантана, цеолитсодержащих катализаторов крекинга.

SUMMARY

Kozlovskaya Inna Yu.

Complex processing of lanthanum-containing spent petroleum hydrocarbon cracking catalyst

Key words: spent petroleum hydrocarbon cracking catalyst, waste processing, lanthanum, acid leaching, precipitate, evaporation, technology.

The object-matter of the research is to establish the common factors of separation, composition and properties of lanthanum-containing products and sorption material from spent petroleum hydrocarbon cracking catalyst to work out the technology of its complex processing.

Research methods: roentgen fluorescence, X-ray phase, thermogravimetric, chromate-mass-spectrometry, atomic absorption method, etc.

The results and their novelty: The influence of leaching agent nature, concentration, temperature and time of process on lanthanum leaching ratio from spent petroleum hydrocarbon cracking catalyst has been established. It has been identified that aluminum is extracted in addition to lanthanum by the acid leaching of spent catalyst. It has been established that leaching processing leads to chemical activation of spent catalyst rest that leads to increased specific surface area, specific volume and ferric ions sorption capacity. The methods of lanthanum precipitation over aluminum from spent cracking catalyst leaching solutions by ammonia and sodium, by evaporation of nitrate leaching solution have been proved. The technologies of spent petroleum hydrocarbons cracking catalyst processing to produce lanthanum-containing products and sorption material have been developed.

Recommended application: lanthanum-containing products of various purposes, use of spent catalyst rest as a sorbent for wastewater treatment from ammonium ions at JSC «Mostovdrev», substitution of technical alumina in frits composition in the production of technical ceramics at JSC «Keramin».

Field of application: enterprises of chemical and other branches of industries, waste water treatment, ceramic materials, lanthanum aluminate, zeolite-containing cracking catalyst production.

Научное издание

Козловская Инна Юрьевна

**КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННОГО
ЛАНТАНСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА
УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности 25.03.13 – геоэкология

Ответственный за выпуск И.Ю. Козловская

Подписано в печать 24.04.2015. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,3. Уч.-изд. л. 1,4.
Тираж 60 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
ЛП № 02330/12 от 30.12.2013.
ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.