

ПОЛУЧЕНИЕ НИТРАТОВ ЛАНТАНА И АЛЮМИНИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА

OBTAINING OF ALUMINUM AND LANTHANUM NITRATES FROM NITRIC ACID SOLUTIONS OF SPENT CRACKING CATALYST LEACHING

И.Ю. Козловская*, В.Н. Марцуль

Белорусский государственный технологический университет

УДК 661.(865+56)

I. Kozlovskaja*, V. Marcul'

Belarusian State Technological University

РЕФЕРАТ

ОТРАБОТАННЫЙ КАТАЛИЗАТОР КРЕКИНГА, РАСТВОР ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ, АЗОТНАЯ КИСЛОТА, ОТГОНКА, НИТРАТ ЛАНТАНА, НИТРАТ АЛЮМИНИЯ, ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ

Представлены результаты исследований по изучению условий получения нитратов лантана и алюминия при отгонке азотной кислоты из растворов выщелачивания отработанного катализатора крекинга. Исследованы состав и свойства продуктов, предложены направления их использования.

ABSTRACT

WASTE CRACKING CATALYST, SOLUTION OF LEACHING, NITRIC ACID, EVAPORATION, LANTHANUM NITRATE, ALUMINUM NITRATE, PRODUCTS USE

The influence of leaching agent nature 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 waste catalyst. The methods of lanthanum precipitation over aluminum from waste cracking catalyst leaching solutions by evaporation of nitrate leaching solution have been proved. Directions to use lanthanum-containing products have been offered.

По данным U.S. Geological Survey, мировая добыча редкоземельных элементов (РЗЭ) в период с 2013 по 2015 гг. составила 110 000 *т*. Известно, что наибольшая часть мировых запасов РЗЭ заключена в месторождениях бастнезита в Китае и США, монацита в Бразилии, Австралии, Индии. Лидером в производстве РЗЭ по-прежнему остается Китай, на его долю приходится 86,4 % от общего объема добычи. Спрос на РЗЭ и их соединения постоянно растет, и к 2020 г. ожидается его повышение более чем на 5 % [1]. Поэтому интересным с практической точки зрения является поиск нового доступного сырья для получения РЗЭ и их соединений. В качестве такового могут рассматриваться отработанные катализаторы крекинга (ОКК) с содержанием РЗЭ до 4 % масс.

В опубликованных ранее работах показано [2], что для получения соединений лантана из ОКК проводят его кислотное выщелачивание растворами азотной или серной кислот. Азотнокислое выщелачивание предпочтительнее, так как позволяет перевести в раствор до 99 % лантана при меньшем количестве извлекаемого алюминия (16,2–20,4 %). Дальнейшее выделение соединения лантана проводят осаждением аммиаком либо гидрокарбонатом натрия с получением осадков сложного состава. Предложенные способы выделения лантана из кислотных растворов выщелачивания [3] требуют использования дополнительных реагентов, при их реализации происходят потери кислоты и образование разбавленных растворов нейтрализации, при селективном осаждении значительная часть лан-

* E-mail: kozlovskaya.inna@yandex.ru (I. Kozlovskaja)

тана теряется из-за соосаждения с алюминием.

Для того чтобы избежать потерь лантана и сократить расход азотной кислоты, в качестве варианта выделения нитрата лантана из азотнокислых растворов выщелачивания ОКК была рассмотрена отгонка азотной кислоты с конденсацией парогазовой фазы. Данный способ основан на том, что азотная кислота при атмосферном давлении удаляется из разбавленных водных растворов в составе парогазовой смеси без разложения при температурах до 121,9 °С (температура образования азеотропной смеси). При этом весь лантан остается в твердой фазе, не требуются дополнительные реагенты для его выделения, присутствие нитрата алюминия в твердом остатке после отгонки не препятствуют его использованию по ряду направлений.

Цель работы – установить условия получения смеси нитратов лантана и алюминия при отгонке азотной кислоты из растворов выщелачивания отработанного катализатора крекинга, изучить их состав и свойства, направления использования.

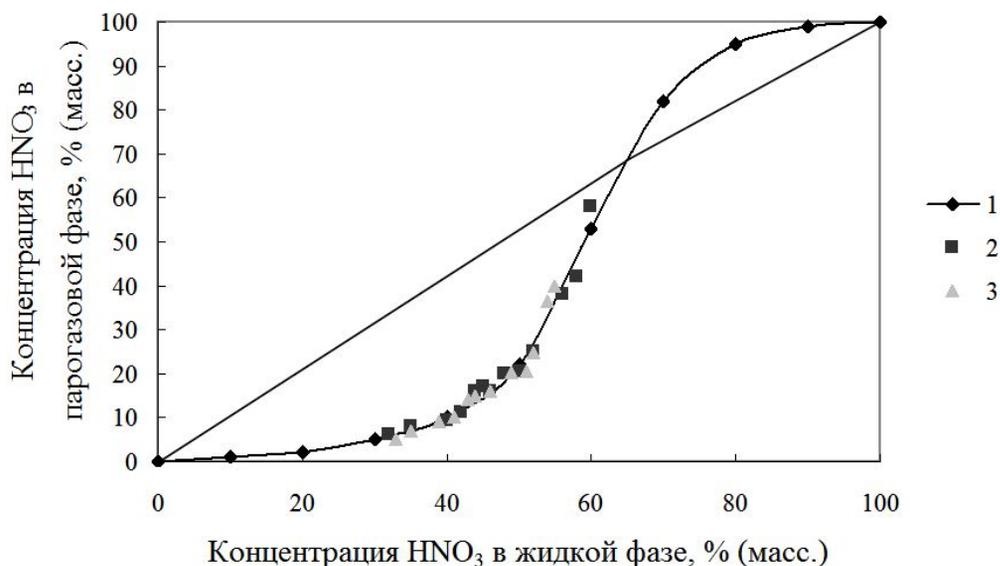
Для получения нитратов лантана и алюминия в виде твердого продукта проводили прямую отгонку азотнокислого раствора выщелачивания ОКК (концентрация азотной кислоты 25–30 %) с последующей конденсацией парогазовой фазы. Для различных порций конденсата фиксировали начальную и конечную температуру отгонки. Концентрацию азотной кислоты в конденсате определяли по плотности раствора с помощью пикнометра после охлаждения весовым методом. Общий объем конденсата составлял до 80 % от объема азотнокислого раствора выщелачивания. Остаток после отгонки раствора охлаждали до образования твердой фазы.

Элементный состав полученной после отгонки и охлаждения твердой фазы устанавливали рентгенофлуоресцентным методом на сканирующем электронном микроскопе JSM 5610 LV с системой элементного анализа EDX JED 2201 JEOL (диапазон измеряемых концентраций 0,1–100 %). Методом порошка на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы BRUKER с пошаговым методом съемки (с шагом по углу 2θ – 0,03 ° и выдержкой в каждой точке 3 секунды) в диапазоне углов θ от 20 до 80 ° установили фазовый состав продуктов. Расшифровку дифрактограмм проводили

с использованием программного комплекса EVA (Bruker) и базы данных ICDD PDF-2. Термогравиметрический (TG, DTG) анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию (DSC) образцов вели на дериватографе TGA / DSC1 фирмы METTLER TOLEDO до максимальной температуры 800 °С с использованием в качестве эталона Al_2O_3 (платиновые тигли; скорость нагревания – 10 °С/мин; масса навески образцов 60,3–60,9 мг). Температуру плавления твердого остатка после отгонки определяли капиллярным методом.

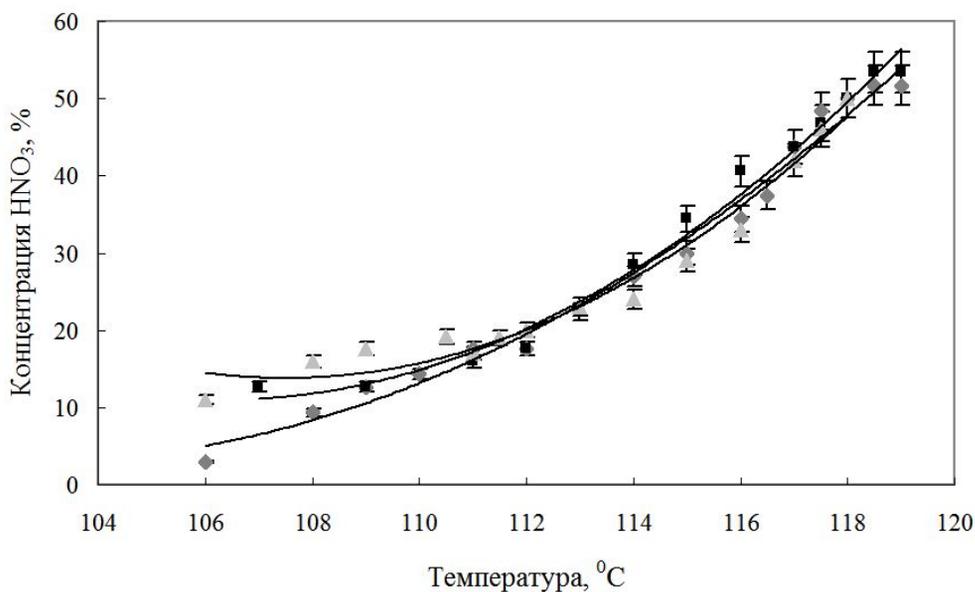
Состав парогазовой и жидкой фаз в системе HNO_3-H_2O известен, но присутствие нитратов лантана и алюминия в растворе выщелачивания может существенно на них повлиять. Для установления зависимости состава парогазовой фазы, находящейся в равновесии с азотнокислым раствором выщелачивания ОКК, использовали растворы, отличающиеся содержанием нитратов лантана и алюминия (концентрация лантана составляла 0,9 и 1,8 г/дм³, алюминия – 3,1 и 6,2 г/дм³). Сбор конденсата после отгонки азотнокислого раствора выщелачивания ОКК проводили по фракциям при различных температурах (от 106 до 119 °С), концентрация HNO_3 в конденсате при этом изменялась от 3 до 52 % (рисунок 1). Усредненная концентрация азотной кислоты в конденсате (без разделения его на фракции) составляет 22–24 %.

Сравнение экспериментальных и теоретических данных о составе жидкой и парогазовой фаз свидетельствуют о том, что образование азеотропной смеси в условиях эксперимента не происходит. Максимальная концентрация азотной кислоты в конденсате, как отмечено выше, составила 52 % (при 119 °С), а при образовании азеотропной смеси концентрация HNO_3 достигает 68,4 % (рисунок 2). Такое расхождение объясняется тем, что не удалось достичь температуры образования азеотропной смеси (121,9 °С), что позволило бы укрепить конденсат на 3–4 %. Можно предположить также, что происходит разложение азотной кислоты с образованием оксидов азота, которые выбрасываются в атмосферный воздух. Поэтому при реализации данного процесса на практике необходимо предусмотреть варианты их улавливания для снижения отрицательного воздействия на окру-



1 – кривая, построенная по теоретическим данным; 2, 3 – точки, полученные по экспериментальным данным

Рисунок 1 – Зависимость концентрации азотной кислоты в конденсате от температуры отгонки



1 – кривая, построенная по теоретическим данным; 2, 3 – точки, полученные по экспериментальным данным

Рисунок 2 – Состав фаз при отгонке азотнокислого раствора выщелачивания ОКК

жающую среду и увеличения выхода азотной кислоты. Полученный раствор азотной кислоты (до 60 % от исходного количества в пересчете на концентрированную кислоту) возвращается в процесс.

Твердая фаза после отгонки состоит из гидратированных нитратов лантана и алюминия. Такое предположение основано на том, что при отгонке раствора выщелачивания ОКК в системе $Al^{3+} - La^{3+} - HNO_3 - H_2O$ повышается кон-

центрация растворенных солей, что приводит к пресыщению раствора и образованию зародышей кристаллов нитрата алюминия (растворимость $Al(NO_3)_3$ в растворе азотной кислоты $73,9 \text{ г}/100 \text{ см}^3$). Кристаллизация нитрата лантана в данных условиях не происходит из-за его низкой концентрации в исходном растворе (растворимость $La(NO_3)_3$ в растворе азотной кислоты $75 \text{ г}/100 \text{ см}^3$). Полная кристаллизация остатка протекает при снижении температуры до $30\text{--}35 \text{ }^\circ\text{C}$.

Определение температуры плавления твердого остатка после отгонки показало, что он начинает плавиться при температуре $39,8 \text{ }^\circ\text{C}$. Полный переход в жидкую фазу заканчивается при температуре $76,7 \text{ }^\circ\text{C}$. Известно, что $T_{пл}$ кристаллогидратов нитрата лантана и наногидрата нитрата алюминия равны соответственно $40,0 \text{ }^\circ\text{C}$ и $73,5 \text{ }^\circ\text{C}$, что соответствует интервалу температур, в котором наблюдается фазовый переход остатка от отгонки азотнокислого раствора выщелачивания ОКК. По данным рентгенофазового установлено, что лантан в остатке присутствует в виде кристаллических $La(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$

и $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, алюминий – в виде кристаллического $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Помимо этого в остатке обнаружена кристаллическая фаза $La_{10}Al_4O_{21}$.

Известно, что гидратированные нитраты алюминия и лантана существенно отличаются по термической стойкости, что подтверждается данными термогравиметрического анализа. На термограмме остатка, предварительно высушенного при температуре $105 \text{ }^\circ\text{C}$, наблюдаются два эндотермических пика (рисунок 3).

Первый из них в диапазоне $27\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$ с максимумом при $115 \text{ }^\circ\text{C}$ соответствует диапазону дегидратации нитратов лантана и алюминия, а также разложению нитрата алюминия. Известно, что $Al(NO_3)_3$ и $9H_2O$ при нагревании до $135 \text{ }^\circ\text{C}$ образует основную соль $Al(OH)_2NO_3 \cdot 1,5H_2O$, а при температуре около $200 \text{ }^\circ\text{C}$ разлагается до оксида алюминия. Второй из пиков в диапазоне температур $345\text{--}560 \text{ }^\circ\text{C}$ с максимумом при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ соответствует разложению нитрата лантана с образованием оксида, при этом дегидратация протекает при нагревании до $240 \text{ }^\circ\text{C}$, разложение безводного нитрата проис-

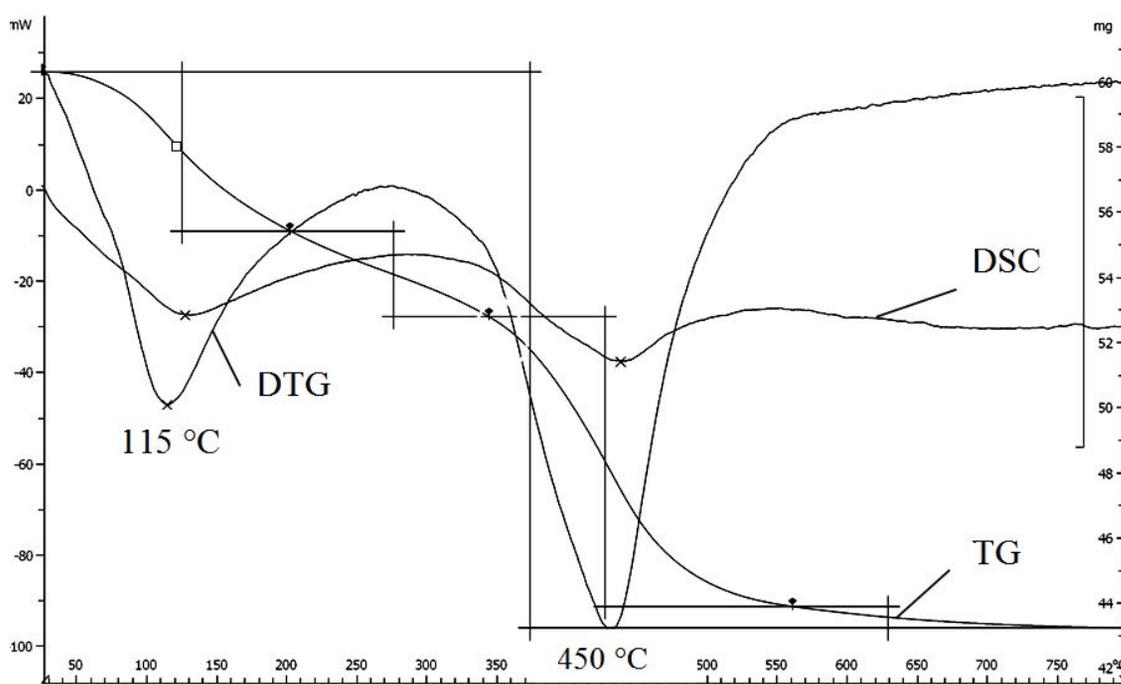


Рисунок 3 – Термограмма остатка после отгонки азотнокислого раствора выщелачивания ОКК

ходит через образование $LaONO_3$ при нагревании до $515\text{ }^\circ\text{C}$.

Массовое соотношение между лантаном и алюминием в полученном остатке (в пересчете на La_2O_3 и Al_2O_3) составляет 1 : 4–5. Содержание лантана в остатке после термической обработки при $600\text{ }^\circ\text{C}$ достигает 19,6–20,2 %.

Сравнение состава и свойств остатка после отгонки с требованиями ТУ СТ ТОО 38960949-002-2006 «Азотнокислый раствор редкоземельных элементов» свидетельствует о том, что полученный после отгонки твердый остаток может быть использован при производстве катализаторов крекинга. Присутствие алюминия не будет являться мешающим агентом, так как синтез катализаторов крекинга производится из алюмосиликатного сырья. Однако данное направление требует дополнительных исследований. Как было отмечено ранее [3], термическая обработка продуктов подобного состава приводит к формированию в них кристаллической фазы алюмината лантана. Керамика на основе гексаалюмината лантана, обладая тугоплавкостью, высокой твердостью, механической прочностью, находит применение в производстве функциональных материалов и керамических композитов [4].

Выводы:

1) определены условия получения смеси соединений лантана и алюминия при отгонке азотной кислоты из растворов выщелачивания ОКК. Для этого необходимо отгонять не менее 80,0 % жидкой фазы и охлаждать остаток до $30\text{--}35\text{ }^\circ\text{C}$. Твердый остаток после отгонки представляет собой смесь гидратированных нитратов алюминия и лантана, в нем возможно присутствие сложных соединений лантана и алюминия. Содержание лантана достигает 20,2 %, соотношение между La_2O_3 и Al_2O_3 составляет 1 : 4–5;

2) предложенный способ разделения растворов выщелачивания отработанного катализатора крекинга позволяет повторно использовать до 60 % азотной кислоты от ее исходного количества. Концентрация азотной кислоты в растворе, полученном после конденсации парогазовой фазы, зависит от температуры отгонки и может изменяться от 3 до 52 %, усредненная концентрация составляет 22–24 %;

3) остаток после отгонки азотной кислоты из растворов выщелачивания ОКК может быть использован при производстве алюмосиликатных катализаторов крекинга, алюмината лантана.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. U. S. Geological Survey (2015) // *Mineral commodity summaries 2015*, 196 p.
2. Kozlovskaja, I.Yu., Marcul', V.N. (2014), Acid leaching of lanthanum from spent cracking catalyst. *J. of Appl. Chem.* V. 87. Is.12, P. 1817–1822.
3. Marcul', V.N., Kozlovskaja, I.Yu. (2015), Recovery of lanthanum from acid leaching solutions for leaching of spent cracking catalyst. *J. of Appl. Chem.* V. 88. Is.10, P. 1589–1593.
4. Дудкин, Б.Н., Бугаева, А.Ю., Зайнуллин, Г.Г. (2011), Особенности спекания ксерогеля состава «гексаалюминат лантана – оксид иттрия», полученного золь-гель способом, *Известия Коми научного центра УрО РАН*, № 2., С. 19–24.

REFERENCES

1. U. S. Geological Survey // *Mineral commodity summaries 2015*. 2015. 196 p.
2. Kozlovskaja, I.Yu., Marcul', V.N. (2014), Acid leaching of lanthanum from spent cracking catalyst. *J. of Appl. Chem.* V. 87. Is.12, P. 1817–1822.
3. Marcul', V.N., Kozlovskaja, I.Yu. (2015), Recovery of lanthanum from acid leaching solutions for leaching of spent cracking catalyst. *J. of Appl. Chem.* V. 88. Is.10, P. 1589–1593.
4. Dudkin, B.N., Bugaeva, A.Yu., Zajnnullin, G.G. (2011), Features sintering the xerogel composition «lanthanum hexaaluminate - yttrium oxide» obtained by sol-gel method, [Osobennosti spekanija kserogelja sostava «geksaaljuminat lantana – oksid ittrija», poluchennogo zol'-gel' sposobom], *Izvestija Komi nauchnogo centra UrO RAN – Proceedings of the Komi Scientific Center Ural Branch of Russian Academy of Sciences*, № 2, p. 19– 24.

Статья поступила в редакцию 16. 02. 2017 г.