
СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО

УДК 544.726.3; 546.65

DOI: 10.15372/KhUR2024609

EDN: WQBQJM

Ионообменное разделение редкоземельных элементов и алюминия в ходе переработки отработанных катализаторов крекинга

А. О. ПУЖЕЛЬ¹, В. А. БОРИСОВ², М. В. ТРЕНИХИН²¹Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского,
Омск, Россия

E-mail: a.o.b.solveig@gmail.com

²Омский государственный технический университет,
Омск, Россия

(Поступила 25.07.2024; после доработки 08.08.2024; принята к печати 30.08.2024)

Аннотация

Показана возможность селективного ионообменного выделения ионов редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности La^{3+} , из слабокислых растворов, содержащих избыток ионов Al^{3+} и Fe^{3+} . Сорбцию РЗЭ и Al^{3+} проводили в статических и динамических условиях с помощью хелатообразующего амфолита Purolite S-930 в Na-форме. Избирательную десорбцию РЗЭ осуществляли, промывая колонку водным раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), при этом ионы Al^{3+} остаются в колонке. Оптимизированы условия выделения ионов La^{3+} , исследован механизм их сорбции. Эксперимент подтвердил возможность эффективного извлечения лантана при оптимальном pH 4.0 и температуре 25 °C. Увеличение температуры до 65 °C снижает время установления сорбционного равновесия с 5 до 3 ч при начальной концентрации лантана 2.4 мг/л. Рассчитаны значения эффективной энергии активации процесса (36.9 кДж/моль) и величины предельной сорбции (322 мг/г). Показано влияние концентрации ЭДТА на эффективность десорбции ионов La^{3+} в присутствии Al^{3+} . Разработанная методика использована для сорбционной очистки РЗЭ-содержащего технологического раствора, получаемого в ходе комплексной фторидной переработки отработанных катализаторов крекинга нефти. Сорбционная очистка этого раствора в лабораторных условиях позволяет получить достаточно чистый концентрат (суммарное содержание оксидов РЗЭ ~85 мас. %). Избирательная десорбция с иминодиацетатного амфолита позволяет сконцентрировать РЗЭ из технологического раствора в 30 раз, при этом их потери не превышают 20 %.

Ключевые слова: сорбционное извлечение редкоземельных элементов, хелатообразующий катионит, механизм сорбции, разделение металлов, отработанные катализаторы крекинга

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) широко используются в производстве цеолитных катализаторов крекинга, выпуск которых измеряется десятками тысяч тонн в год. Отработанные катализаторы крекинга (ОКК) содержат 1–2 мас. % РЗЭ (в основном La и Ce) и рассматриваются в

качестве альтернативного сырья для получения РЗЭ [1]. Однако исследования по переработке ОКК пока не привели к созданию технологий ресайклинга РЗЭ [2]. Поэтому ОКК в России не находят эффективного применения, несмотря на высокую стоимость и дефицитность РЗЭ. Для извлечения РЗЭ из цеолитных ОКК омские исследователи недавно предложили многостадий-

ную схему [3], включающую обработку ОКК фторидом аммония и сублимацию летучего $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Схема предполагает получение твердого концентрата (смеси оксидов РЗЭ), который можно будет использовать для производства катализаторов. Однако получаемый после отгонки $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и растворения твердого остатка полупродукт (технологический раствор) содержит не только РЗЭ (~80 мг/л), но и выделяющиеся из цеолита ионы Al^{3+} (~200 мг/л) и Fe^{3+} (~40 мг/л). Они мешают получению концентрата РЗЭ в чистом виде. Отделение РЗЭ от Al и Fe – ключевая операция в переработке ОКК, другие стадии переработки в данной статье не рассматриваются. В наших работах предложено отделять РЗЭ от других компонентов технологического раствора с помощью хелатообразующих амфолитов путем сорбции катионов РЗЭ в динамическом режиме [4] с последующей избирательной их десорбцией водным раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Для селективного выделения РЗЭ хелатообразующие амфолиты ранее не применялись, соответствующие процессы сорбции и десорбции не изучены.

Для выделения РЗЭ из водных растворов, а также для концентрирования РЗЭ [5], нередко применяют сорбцию на ионитах. Обычно используют сильнокислотные сульфокатиониты [6], а также среднекислотные фосфорсодержащие катиониты. Такие методики недостаточно селективны и не позволяют полностью извлечь катионы РЗЭ из разбавленных растворов сложного состава ввиду конкурентной десорбции других металлов. Более селективны по отношению к РЗЭ слабокислотные карбоксильные катиониты [7], они достаточно полно извлекают РЗЭ из нейтральных однокомпонентных растворов. Однако при извлечении РЗЭ из растворов сложного состава наблюдаются потери из-за соосаждения с гидроксидами других металлов, образующихся в нейтральной среде [5].

Сорбция на хелатообразующих сорбентах, обладающих свойствами ионитов, позволяет извлекать ионы РЗЭ из кислых растворов. Примером может быть сорбция РЗЭ из 0.1 М раствора HNO_3 ионитом Purolite S-957, содержащим фосфоновые и сульфоновые группы [8]. При этом идут конкурирующие процессы – сорбция Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} и ряда других катионов [5, 9]. Для подавления сорбции ионов Fe^{3+} их заранее переводят в ионы Fe^{2+} , практически не извлекаемые амфолитами из кислых растворов [5].

Особый интерес представляют хелатообразующие иониты с иминодиацетатными группами, позволяющие отделять тяжелые металлы

от щелочных и щелочноземельных. Так, сорбент Muromac A-1 применяют для селективного выделения Cr^{3+} и Cd^{2+} из высокоминерализованных вод [10]. Другой сорбент того же типа – амфолит Purolite S-930 – позволяет очищать растворы LiCl от ионов железа, меди, хрома и некоторых других металлов [11]. Для селективного выделения РЗЭ хелатообразующие иониты с иминодиацетатными группами ранее не использовали [5, 10]. Один из лучших ионитов этого типа – амфолит Purolite S-930 – нерастворим в воде, растворах минеральных кислот и щелочей, а также в органических растворителях. Этот сополимер стирола и дивинилбензола содержит иминодиацетатные группы, способные к обмену ионов H^+ (Na^+ , NH_4^+) на ионы La^{3+} и других металлов. Возможно одновременное взаимодействие катиона La^{3+} с двумя соседними иминодиацетатными группами. В литературе мало данных об обменной емкости этого амфолита и его сорбционных характеристиках, однако известно, что он хорошо извлекает из кислых растворов катионы меди и трехвалентного железа [11, 12].

Цель данной работы – исследование возможности селективного выделения РЗЭ с помощью амфолита Purolite S-930. Условия выделения РЗЭ оптимизировали, используя модельные растворы, содержащие ионы La^{3+} , Al^{3+} и Fe^{3+} . Разработанную методику выделения смеси РЗЭ (в основном La и Ce) из технологического раствора проверяли в ходе переработки цеолитного ОКК марки “Авангард” в лабораторных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление исходных растворов

Водные растворы с заданными концентрациями ионов Al^{3+} и Fe^{3+} готовили из стандартных образцов – ГСО 7854-2000 и 7835-2000. Растворы с точно известными концентрациями ионов La^{3+} и Ce^{3+} получали, растворяя навески оксидов соответствующих металлов (квалификация “ч. д. а.”) в соляной кислоте (1 : 1) и доводя объем раствора дистиллированной водой до 500 мл. Модельные растворы с известным соотношением разных металлов (далее смеси) готовили в день эксперимента, смешивая точно отмеренные объемы исходных растворов и добавляя воду до метки.

Подготовка ионита

50 мл амфолита Purolite S-930 (Purolite International Ltd., Великобритания [12]) в виде ча-

стиц диаметром 0.3–1.2 мм заливали 2 М раствором NaOH. Для краткости по отношению к Purolite S-930 далее будет использоваться термин – ионит. Через сутки ионит в Na-форме помещали на пористый стеклянный фильтр и промывали дистиллированной водой вплоть до отсутствия щелочи в промывных водах (рН-метрический контроль). Промытый ионит сушили на воздухе не менее 4 ч, а затем использовали для сорбционных экспериментов в статических или динамических условиях.

Приготовление технологического раствора

Отработанный цеолитный катализатор крекинга марки “Авангард” [13, 14] был предоставлен Омским нефтеперерабатывающим заводом (АО “Газпромнефть-Омский НПЗ”). По нашим данным, ОКК содержит в пересчете на оксиды, мас. %: La 0.67; Ce 0.08; Al 26.4; Fe 0.64; Ca 7.84; Mg 2.58; остальное – SiO_2 . После фторидной обработки ОКК и сублимации $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (эти операции описаны в [3]) навеску сухого остатка (~0.5 г) помещали в тefлоновый стакан, смачивали дистиллированной водой и нагревали. Затем по каплям добавляли 3.0 мл концентрированной серной кислоты. Под тягой выпаривали кислоту до образования черного влажного осадка. Осадок количественно переносили в стеклянный термостойкий стакан, добавляли 50 мл дистиллированной воды, доводили до кипения и продолжали кипятить в течение 20 мин. К остывшему раствору добавляли 3.0 мл концентрированной соляной кислоты. Полученный раствор переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили водой до метки.

Сорбция в статических условиях

Зависимость сорбции ионов La^{3+} от разных факторов изучали, помещая навеску воздушно-сухого ионита (Na-форма) в водные растворы с известной начальной концентрацией La^{3+} (C_0 , мг/г). Остаточное содержание La^{3+} в растворе (c , мг/мл) определяли при разном времени контакта фаз, разных начальных концентрациях La^{3+} и разных температурах (до 65 °С). Влияние температуры на скорость сорбции изучали, применяя термостат ПЭ-4522 (Экохим, Россия). Значения рН растворов измеряли с помощью портативного прибора “рН-420” (Аквион, Россия). Изотермы сорбции строили при 25 °С методом переменных концентраций. Для этого навеску (m , мг) ионита помещали в колбу, куда добавляли отмеренный объем (V , мл) раствора с известной

концентрацией (C_0) ионов лантана или другого металла. Как правило, $V = 25.0$ мл, $m = 0.100$ г. После установления равновесия отделяли раствор от ионита декантацией, определяли остаточное содержание металла и рассчитывали сорбцию (a , мг/г) и пропорциональную ей статическую обменную емкость сорбента (СОЕ, ммоль-экв/г). Степени сорбции (S , %) и коэффициенты межфазного распределения (K_d , мл/г) рассчитывали по известным формулам [15]. По форме изотермы сорбции подбирали адекватную модель процесса и с ее помощью прогнозировали предельную сорбцию (a_{max} , мг/г), достигаемую при высоких концентрациях лантана. По a_{max} рассчитывали полную обменную емкость данного ионита (ммоль-экв/г). Все опыты повторяли трижды в условиях сходимости, в таблицах приводятся усредненные результаты измерений.

Сорбция в динамических условиях

Навеску ионита в Na-форме помещали в химический стакан на 100 мл, добавляли 50 мл дистиллированной воды и выдерживали в течение суток для набухания частиц и заполнения пор. Затем переносили полученную суспензию в стеклянную колонку (внутренний диаметр – 1.0 см, высота слоя ионита – 20 см). Через подготовленную колонку пропускали модельные или технологические растворы при рН 3.5 со скоростью 1 мл/мин. В технологический раствор предварительно вводили сульфит натрия для восстановления катионов Fe^{3+} до Fe^{2+} . Обычно через колонку пропускали 100 мл исследуемого раствора, затем промывали колонку водой (100 мл дистиллированной воды, подкисленной до рН 3.5), объединяли полученные растворы и доводили объем дистиллированной водой до 250 мл. Содержание различных металлов в полученном растворе определяли по тем же методикам, которые использовались для анализа исходных растворов. Сопоставление результатов позволяло судить о степени и селективности сорбции разных ионов.

Десорбцию РЗЭ, поглощенных ионитом, осуществляли пропусканием через вышеописанную колонку 100 мл 0.05 М водного раствора комплексона III (ЭДТА) при рН 4.0 со скоростью 1 мл/мин. Затем колонку промывали водой, доводя объем элюата до 250 мл, и анализировали элюат (в частности, очищенный технологический раствор) по тем же методикам, что и исходные растворы. По полученным данным рассчитывали степень извлечения ранее поглощенного РЗЭ.

Осаждение ионов РЗЭ

Осаждение РЗЭ из очищенного технологического раствора проводили насыщенным горячим раствором щавелевой кислоты при перемешивании. Выдержанную в течение суток взвесь фильтровали через бумажный фильтр (синяя лента) и промывали 3 % раствором щавелевой кислоты. Фильтр с осадком высушивали и прокаливали в муфельной печи при 950 °С в течение 1 ч, что приводило к получению конечного продукта (концентрата), содержащего оксиды лантана и церия, а также некоторые примеси.

Методики элементного анализа

Начальные и остаточные содержания разных металлов в модельных и технологических растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) на спектрометре Varian 710-ES (Agilent Technologies, США). Режим работы спектрометра: мощность плазмы – 1.2 кВт, давление распылителя – 200 кПа, плазмообразующий поток аргона – 15.0 л/мин, аксиальный поток аргона – 2.25 л/мин. Аналитические длины волн – 398.852 нм (La), 446.021 нм (Ce), 396.152 нм (Al), 239.563 нм (Fe). Полученные данные хорошо воспроизводимы, для всех металлов значения среднеквадратичного отклонения не превышали 0.03. В отдельных сериях опытов начальные и остаточные содержания разных ионов определяли спектрофотометрическим методом, применяя стандартные методики. В частности, алюминий определяли по реакции с алюмином (ГОСТ 9859-74), железо(III) – по реакции с сульфосалициловой кислотой (ГОСТ 20996.6-82), лантан – по реакции с арсеназо III [16]. Все анализы повторяли трижды, результаты усредняли.

Элементный анализ концентрата выполняли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа TESCAN Mira 3 FEG (TESCAN, Чехия) при ускоряющем напряжении 20–30 кВ и токе пучка ~2 А.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбция ионов лантана в статических условиях

Эксперимент подтвердил возможность извлечения ионов лантана из слабокислых модельных растворов ионитом Purolite S-930. Сорбционное равновесие в этой системе устанавливается довольно медленно. При $C_0 = 2.4$ мг/л и 25 °С

графическая зависимость сорбции лантана от времени контакта фаз выходит на плато через 5 ч. Увеличение температуры раствора до 65 °С несколько уменьшало время установления равновесия (τ), но даже в этих условиях $\tau \geq 3$ ч, независимо от C_0 .

Зависимость скорости сорбции ионов La^{3+} от температуры раствора в аррениусовских координатах была прямолинейной, что позволило вычислить эффективную энергию активации ($E_{\text{акт}}$), равную 36.9 кДж/моль. Судя по величине $E_{\text{акт}}$, лимитирующей стадией сорбции La^{3+} является гелевая диффузия. По данным [17], значения $E_{\text{акт}}$ для гелевой диффузии в разных смолах находятся в диапазоне от 21 до 42 кДж/моль, что соответствует результатам наших опытов. Другие предположения о природе лимитирующей стадии ведут к намного меньшим значениям $E_{\text{акт}}$, не соответствующим экспериментальным данным.

На равновесную адсорбцию ионов лантана влияет pH исходного раствора. Установлено, что ионы лантана хорошо поглощаются ионитом в слабокислых средах. При прочих равных условиях сорбция была максимальной при pH 4. При $\text{pH} < 3$ сорбция лантана достоверно снижается, предположительно из-за перехода ионита в Н-форму. Снижение сорбции наблюдалось и при $\text{pH} > 6$, что, вероятно, объясняется образованием гидроксокомплексов лантана.

При 25 °С и pH 4.0 увеличение начальной концентрации ионов лантана в диапазоне от 0.5 до 4.0 мг/л ведет к монотонному повышению СОЕ вплоть до 5.5 ммоль-экв/г (табл. 1). При этом значения коэффициента распределения и степени сорбции лантана снижаются (см. табл. 1).

Выпуклая изотерма сорбции (рис. 1) спрямляется как в координатах $(\lg a - \lg C)$, $R = 0.982$, так и в координатах $(1/a - 1/C)$, $R = 0.986$, где C – равновесная концентрация, R – коэффициент корреляции. Таким образом, изотерма может быть адекватно описана как уравнением Фрейндлиха, так и уравнением Ленгмюра. При использовании модели Ленгмюра экстраполяция в область высоких концентраций приводит к предельной сорбции a_{max} , равной 310–320 мг/г, что соответствует полной обменной емкости порядка 6.9 ммоль-экв/г. Прогноз был подтвержден в ходе дополнительных опытов с более концентрированными растворами. Другие хелатообразующие амфолиты извлекают РЗЭ хуже, чем Purolite S-930. В частности, a_{max} составляет 131 мг/г для Purolite C-100Н и 136 мг/г для Purolite S-957 [4].

ТАБЛИЦА 1

Характеристики равновесной сорбции ионов La^{3+} ионитом Purolite S-930 из модельных растворов при pH 4.0 в статических условиях

C_0 , мг/мл	c , мг/мл	a , мг/г	СОЕ, ммоль-экв/г	K_d , мл/г	S , %
0.62	0.275	86.5	1.87	315	55.7
1.12	0.621	125	2.70	201	44.6
1.58	0.901	170	3.67	189	43.0
2.12	1.278	211	4.56	165	39.3
2.79	1.865	231	4.99	124	33.2
3.64	2.652	247	5.33	93	27.2

Примечание. Здесь и в табл. 2: C_0 – начальная концентрация ионов La^{3+} ; c – остаточная концентрация ионов в растворе; a – сорбция; СОЕ – статическая обменная емкость сорбента; K_d – коэффициент межфазного распределения; S – степень сорбции.

Селективность сорбции

Достаточно высокие значения сорбционных характеристик подтверждают возможность применения Purolite S-930 для сорбционного извлечения лантана из разбавленных слабокислых растворов. Однако некоторые другие ионы (Cu^{2+} , Fe^{3+}) сорбируются еще лучше [12], и в их присутствии сорбция ионов La^{3+} может снижаться. В частности, технологический раствор, получаемый в ходе переработки ОКК, содержит кроме РЗЭ катионы Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и NH_4^+ (далее X). Следовало оценить влияние этих ионов на сорбцию лантана из бинарных модельных растворов, в которых соотношение X/La было примерно таким же, как в технологическом растворе. Эксперименты с бинарными смесями проводили в статических условиях. Оказалось, что ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и NH_4^+ при pH 4 практически не извлекаются данным ионитом и не влияют на сорбцию лантана. Ионы Fe^{3+} и Al^{3+} извлекаются и достоверно снижают сорбцию лантана из бинарных смесей [5]. Однако в присутствии избытка Na_2SO_3 Fe^{3+} переходит в форму Fe^{2+} , не сорбируемую данным ионитом, что устраняет влияние железа на сорбцию лантана.

По данным [12], ионы Al^{3+} не сорбируются амфолитом Purolite S-930. Однако в наших опытах ионы Al^{3+} сорбировались в той же области pH и при тех же начальных концентрациях, что и ионы La^{3+} . Так, при pH 4 и $C_0 = 1.22$ мг/мл значения a оказались равными 175 и 130 мг/л для Al^{3+} и La^{3+} соответственно. Отличие от данных [12] может объясняться тем, что в работе [12] использовали ионит в H-форме, а обмен проводили в более кислой области, что затрудняет сорбцию Al. Для проверки возможности разде-

ления Al и La в динамических условиях через колонку с ионитом в Na-форме пропускали раствор, одновременно содержащий La^{3+} , Al^{3+} и Fe^{2+} , а затем анализировали элюат. Соотношения компонентов модельного раствора были близки к соотношению компонентов технологического раствора после добавления сульфита. Результаты приведены в табл. 2.

Видно, что в динамическом режиме ионы La^{3+} полностью извлекаются ионитом из раствора даже в присутствии посторонних элементов, но также сорбируется и значительная часть алюминия (см. табл. 2). Ионы Fe^{2+} при этом не извлекаются. Сорбция приводит к повышению соотношения La/Al, но полностью эти компоненты не разделяются. Аналогичные, но несколько худшие результаты были получены при пропу-

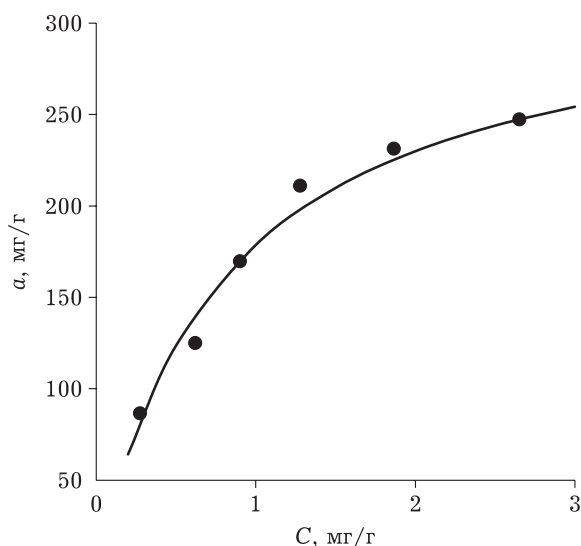


Рис. 1. Изотерма сорбции ионов La^{3+} (a) ионитом Purolite S-930 (25 °C, pH 4.0, 24 ч) в зависимости от их равновесной концентрации (C). Кривая соответствует модели Ленгмюра.

ТАБЛИЦА 2

Содержание разных ионов в многокомпонентных растворах до и после их пропускания через колонку с ионитом Purolite S-930

Тип раствора	Ион	C_0 , мг/л	c , мг/л	S , %
Модельный	La^{3+}	98.3	Не обнаружен	100
	Al^{3+}	360	260	27.8
	Fe^{2+}	36.4	36.4	0
Технологический	La^{3+}	85.1	1.0	98.8
	Al^{3+}	197	44.9	77.2
	Fe^{2+}	40.3	22.9	43.1

Примечание. Обозн. см. табл. 1.

скании через колонку технологического раствора (см. табл. 2). Наблюдаемая в этом случае сорбция части железа может быть объяснена неполным восстановлением ионов Fe^{3+} . Отделение La от Al было достигнуто за счет избирательной десорбции лантана раствором ЭДТА.

Десорбция металлов

Известно, что лантан и другие РЗЭ в слабых кислых средах образуют с ЭДТА весьма прочные и лабильные комплексы (константа устойчивости комплекса ($\lg K_{\text{уст}}$) равна 15.19) [18]. Примерно такую же устойчивость имеют комплексы ЭДТА с ионами Al^{3+} , но при комнатной температуре они образуются и разрушаются очень медленно. Мы предположили, что в присутствии избытка ЭДТА ионы La^{3+} , ранее сорбированные ионитом, будут переходить в раствор, в отличие от ионов Al^{3+} . Эксперимент подтвердил

это предположение. В статических условиях ранее сорбированные ионитом ионы La^{3+} переходили в раствор ЭДТА, а ионы Al^{3+} не переходили (рис. 2).

Чем большей была концентрация ЭДТА, тем полнее извлекались ионы La^{3+} (из-за сдвига равновесия). Степень извлечения La^{3+} 0.05 М раствором ЭДТА достигла 98.9 %. Именно этот раствор использовали для селективной десорбции ионов РЗЭ в динамических условиях. Раствор ЭДТА медленно пропускали через колонку с ионитом, ранее удержавшим из модельного раствора известные количества La и Al . Определение содержания ионов проводилось периодически. Оказалось, что для практически полного извлечения ранее поглощенного лантана достаточно пропустить через колонку 100 мл раствора ЭДТА. Так, если ионит в колонке содержал 8.4 мг La , 15.2 мг Al и 1.74 мг Fe в составе технологического раствора, то степень десорбции лантана составляла 74 %, степень десорбции железа – 12.6 %, а алюминий извлекался лишь в виде следов. Следовательно, поставленную задачу можно считать решенной.

Состав концентрата

После сорбционной очистки технологического раствора от основной части алюминия и железа смесь РЗЭ осаждали оксалатом натрия. Проводили термообработку осадка и анализировали полученный оксидный концентрат методом СЭМ. Этот метод был выбран ввиду явно выраженной неоднородности концентрата. Усредненное по множеству проб содержание РЗЭ (в основном La и Ce) в концентрате оказалось равным 72.6 мас. %, что в пересчете на оксиды составляет примерно 85 %. Кроме того, концентрат содержит оксиды алюминия (~7 мас. %), оксиды железа, кальция, магния и кремния (1–2 мас. %), фториды и некоторые другие при-

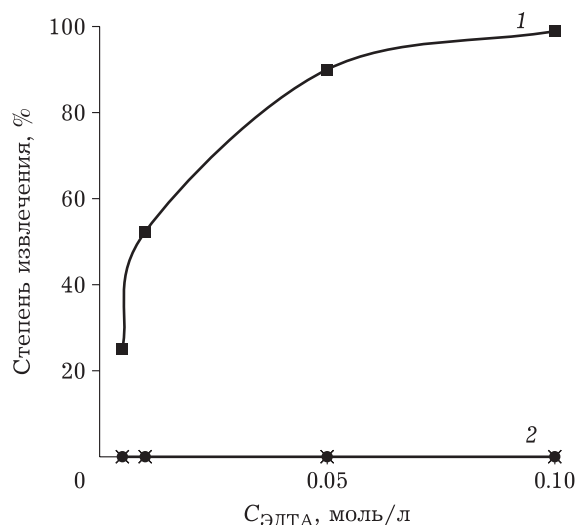


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов La^{3+} (1) и Al^{3+} (2), ранее сорбированных ионитом Purolite S-930 из модельного раствора, от концентрации ЭДТА ($C_{\text{ЭДТА}}$) в десорбирующем растворе (25 °С, pH 3.5, $V_{\text{ЭДТА}} = 100$ мл).

меси. Расчеты, учитывающие массу остатка ОКК после фторидной обработки и массу концентрата (табл. 3), показывают, что сорбционно-десорбционная очистка полупродукта (технологического раствора) позволяет сконцентрировать РЗЭ в 30 раз, при этом потери РЗЭ не превышают 20 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования была изучена сорбция La^{3+} хелатообразующим катионом Purolite S-930 из разбавленных слабо-кислых растворов. Эксперименты проводили в статическом режиме. В оптимизированных условиях изотерма сорбции приблизительно соответствует модели Ленгмюра. Полная обменная емкость ионита при 25 °С и pH 4 составляет 6.9 ммоль-экв/г. Судя по замедленному установлению равновесия и измеренному значению эффективной энергии активации (36.9 кДж/моль), лимитирующей стадией процесса сорбции является гелевая диффузия.

Одновременно с лантаном из слабокислых растворов извлекается Al^{3+} и Fe^{3+} , что снижает степень сорбции лантана и мешает его выделению в чистом виде. Влияние железа может быть уменьшено его восстановлением до несорбируемых ионов Fe^{2+} , а влияние алюминия – путем перехода к динамическому режиму сорбции. Однако количественное разделение Al и La достигается только при десорбции ранее поглощенных ионов La^{3+} раствором 0.05 М ЭДТА. При этом степень десорбции La^{3+} превышает 98 %, а основная часть алюминия ЭДТА не сорбируется и остается на ионите в колонке.

Разработанную методику селективного сорбционно-десорбционного выделения лантана из водных растворов применили в ходе фторидной переработки РЗЭ-содержащих ОКК на стадии очистки полупродукта (технологического раствора) от мешающих ионов Al, Fe и других металлов. В лабораторных условиях удалось получить концентрат, содержащий около 85 мас. % оксидов РЗЭ, потери РЗЭ не превышают 20 %. Выделенный таким способом концентрат РЗЭ планируется использовать для повторного производства катализаторов крекинга.

Авторы выражают благодарность проф. В. И. Вершинину за консультацию и содействие в написании работы, а также проф. Л. Н. Адаевой за руководство в научных исследованиях.

ТАБЛИЦА 3

Элементный состав фторированного остатка отработанного катализатора после сублимации и оксидного концентрата после сорбционной очистки (по данным сканирующей электронной микроскопии)

Образец	Содержание элементов, мас. %	
	Остаток после фторидной обработки	Оксидный концентрат
La	2.4±1.2	50.9±9.5
Ce	Не обнаружен	21.6±4.1
Al	20.3±0.8	7.4±3.7
Fe	1.4±0.2	0.2±0.1

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ferella F., Innocenzi V., Maggiore F. Oil refining spent catalysts: a review of possible recycling technologies // *Resour. Conserv. Recycl.* 2016. Vol. 108. P. 10–20.
- 2 Marafi M., Stanislaus A. Spent catalyst waste management: a review. Part I – Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use // *Resour. Conserv. Recycl.* 2008. Vol. 52, No. 6. P. 859–873.
- 3 Пужель А. О., Борисов В. А., Осипов А. Р., Петлин И. В., Киселев А. Д., Адаева Л. Н. Фторидная переработка катализатора крекинга углеводородов нефти с извлечением концентрата РЗЭ // *Изв. вузов. Цв. металлургия.* 2021. Т. 27, № 1. С. 28–35.
- 4 Погодаева М. А., Богданова А. О., Адаева Л. Н. Выбор ионообменной смолы для извлечения РЗЭ из сложных растворов при переработке катализатора крекинга нефти // *Вестн. Омского ун-та.* 2020. Т. 25, № 2. С. 39–43.
- 5 Эрлих Г. В., Лисичкин Г. В. Сорбция в химии редкоземельных элементов // *Журн. общ. химии.* 2017. Т. 87, № 6. С. 1001–1027.
- 6 Rychkov V. N., Kirillov E. V., Kirillov S. V., Bunkov G. M., Mashkovtsev M. A., Botalov M. S., Semenishchev V. S., Volkovich V. A. Selective ion exchange recovery of rare earth elements from uranium mining solutions // *AIP Conf. Proc.* 2016. Vol. 1767, No. 1. Art. 020017.
- 7 Мурсалимова М. Л., Строева Э. В. Определение равновесных параметров сорбции ионов иттрия и лантана из минерализованных растворов и железосодержащих пульп на карбоксильный катионит КБ-4 гелевого типа // *Вестн. Оренбургского гос. ун-та.* 2006. № 5S. С. 85–90.
- 8 Nesterenko P. N., Zhukova O. S., Shpigun O. A., Jones P. Synthesis and ion-exchange properties of silica chemically modified with aminophosphonic acid // *J. Chromatogr. A.* 1998. Vol. 813, No. 1. P. 47–53.
- 9 Шумилова Ю. В., Гелис В. М., Милютин В. В., Харитонов О. В., Фирсова Л. А. Разделение редкоземельных и транслутониевых элементов методом вытеснительной хроматографии на фосфорсодержащем ионите S-957 // *Радиохимия.* 2012. Т. 54, № 2. С. 152–154.
- 10 Цизин Г. И., Статкус М. А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов в динамических условиях. М.: Лепан, 2016. С. 54–57.
- 11 Волкова Т. С., Рудских В. В. Исследование возможности очистки раствора хлорида лития от примесей сорбционным методом // *Журн. приклад. химии.* 2019. Т. 92, № 8. С. 1021–1029.
- 12 Purolite S930Plus. Product data sheet [Электронный ресурс]. URL: <https://www.purolite.com/product-pdf/S930PLUS.pdf> (дата обращения: 24.02.2024).

- 13 Доронин В. П., Сорокина Т. П., Потапенко О. В., Липин П. В., Дмитриев К. И., Короткова Н. В., Гурьевских С. Ю. Возможности современной технологии производства катализаторов крекинга на АО "Газпромнефть-ОНПЗ" // Катализ в пром-сти. 2016. № 6. С. 71–76.
- 14 Креслинг П. В. Катализаторы развития // Сибирская нефть. 2020. № 9/176. С. 41–44.
- 15 Марков В. Ф., Иканина Е. В., Маскаева Л. Н. Исследование ионообменных свойств композиционного сорбента на основе катионита КУ-2Ч8 и гидроксида железа (III) по отношению к ионам меди (II) // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2010. Т. 10, № 6. С. 830–839.
- 16 Саввин С. Б. Арсеназо III: методы фотометрического определения редких и актинидных элементов. М.: Атомиздат, 1966. С. 179–180.
- 17 Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
- 18 Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 454 с.