

1. Качественные показатели ОСВПт при использовании в составе композиции 30–50 % химических волокон не ухудшаются и соответствуют нормативам. Более того, в некоторых случаях физико-механические показатели ОСВПт значительно выше стандартных значений, даже в случае, когда в составе не используются проклеивающие добавки. Следовательно, применение связующих материалов при данном соотношении компонентов в составе композиции или необязательно, или возможно полностью исключить.

2. Разработанный новый материал СВПт, с использованием в композиции 100 % отходов химических волокон, представляет собой полимерный пластик монолитной структуры. Качественные показатели данных плит значительно улучшаются и не требуют добавления связующих материалов, так как нитроновые волокна являются полимером, который при термической обработке оплавляется и играет роль связующей матрицы.

Статья поступила в редакцию 21.04.2011

Список использованных источников

1. Леонович, А. А. Физико-химические основы образования древесных плит / А. А. Леонович. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2003. – 192 с.: ил.
2. Перепелкин, К. Е. Структура и свойства волокон / К. Е. Перепелкин. – Москва : Химия, 1985. – 208 с.
3. Кондратьев, В. П. Водостойкие клеи в деревообработке / В. П. Кондратьев, Ю. Г. Доронин. – Москва : Лесная Промышленность, 1988. – 216 с.
4. Мерсов, Е. Д. Производство древесноволокнистых плит / Е. Д. Мерсов. – Москва : Высшая школа, 1989. – 232 с.

SUMMARY

In research laboratory of department «Spinning of natural and chemical fibres» of education establishment "Vitebsk state technological university" the new way of manufacturing of synthetic fibrous plates with use of a chemical short waste is developed.

Influence of gluing additives on physical and mechanical properties of the combined fibrous materials is investigated. It is established, that the production of organic/synthetic fibrous plates with the lowered pitch content is possible.

УДК 665.64.097.3

ОСАЖДЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ КИСЛОТНОГО КОНЦЕНТРАТА ОТРАБОТАННОГО ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

И.Ю. Козловская, В.Н. Марцуль

Использование вторичных материальных ресурсов на сегодня является одним из приоритетных направлений во всем мире и в Республике Беларусь в частности.

На предприятиях нефтеперерабатывающей отрасли в качестве источника вторичного материального сырья может рассматриваться отработанный катализатор крекинга углеводородов нефти. Это отход четвертого класса опасности, который в настоящее время не находит применения, складывается в отвале производственных отходов, оказывая негативное воздействие на окружающую среду.

Отработанный катализатор – это композиционный материал, состоящий из алюмосиликатной матрицы и цеолита, модифицированного ионами редкоземельных элементов (РЗЭ). Их содержание в катализаторе составляет 1,7–2,0 % [1]. Если учесть, что среднее содержание редкоземельных элементов в горных породах $1 \cdot 10^{-3}$ – $6 \cdot 10^{-3}$ масс % [2], то извлечение их из отработанного цеолитсодержащего катализатора может представлять практический интерес.

Ранее отработанный катализатор крекинга углеводородов в качестве сырья для получения РЗЭ не рассматривался. Известны способы их кислотного извлечения из золошлаковых отходов, красного шлама, фосфогипса [3]. При этом получают сложные растворы, которые, кроме целевых компонентов, содержат большое количество примесных веществ. Выделение соединений редкоземельных элементов из полученных кислотных экстрактов проводят осаждением в виде труднорастворимых осадков (оксалатов, фторидов, гидроксидов и др.), экстракцией, методами селективного окисления-восстановления, методом ионообменной хроматографии [4].

Целью работы является исследование процессов разделения кислотных экстрактов отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти для получения соединений редкоземельных элементов.

Для достижения поставленной цели был определен элементный состав отработанного катализатора, проведена обработка минеральными кислотами (соляной, серной, азотной), исследованы условия разделения полученного кислотного экстракта.

Объект исследования – отработанный катализатор крекинга углеводородов нефти, отобранный на ОАО «Мозырский нефтеперерабатывающий завод».

Качественный и количественный состав катализатора и продуктов разделения кислотного экстракта был получен при проведении рентгенофлуоресцентного анализа на сканирующем электронном микроскопе JSM 5610 LV с системой EDX JED 2201 JEOL. Для идентификации кристаллических фаз, входящих в состав продуктов, полученных при разделении, использовали рентгенофазовый анализ, который проводили на приборе D8 ADVANCE. При построении дифференциальных кривых нефелометрического титрования определяли коэффициент пропускания растворов с помощью нефелометра фотоэлектрического однолучевого НФО. Измерение pH проводили на приборе HANNA HI 221.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа, отработанный катализатор содержит лантан в количестве 1,8 %, алюминий – 27 %. Поэтому при обработке минеральными кислотами кроме РЗЭ в экстракт в большом количестве извлекаются ионы алюминия.

Анализ возможных вариантов разделения полученного кислотного экстракта показал, что наиболее простым является осаждение алюминия и лантана в виде гидроксидов. Известно, что гидроксид алюминия осаждается из водных растворов солей в диапазоне pH 3,5–5,2 [5], гидроксид лантана в диапазоне pH 7,41–8,71 [2].

Гидроксид алюминия может образоваться в аморфной и кристаллической форме. При осаждении из кислых растворов на холоду небольшим избытком аммиака в присутствии аммонийных солей образуется α -гидроксид состава $Al(OH)_3$ в виде белого хлопьевидного, аморфного геля. β -гидроксид представляет собой полигидрооксид, продукт соединения нескольких молекул друг с другом при отщеплении воды. β -гидроксид отличается от α -гидроксида незначительной реакционной и абсорбционной способностью. Одновременно образуется γ -гидроксид. β -гидроксид неустойчив в процессе старения осадка постепенно переходит в кристаллическую форму $AlOO(OH)$ [6].

Гидроксиды РЗЭ выделяются в виде аморфных, объемистых осадков при действии водного (газообразного) аммиака или щелочей на растворы солей. Состав свежевыделенных гидроокисей соответствует гидрату, в котором количество воды может зависеть от условий осаждения и меняться в широких

пределах. Температура отщепления гидратной воды для $La(OH)_3$ начинается при 190–210 °С и ведет к образованию моногидрооксидов $LnO(OH)$ [2].

На начальном этапе было проведено совместное осаждение гидроксидов алюминия и лантана из кислотных экстрактов в диапазоне рН от 3 до 9. В качестве подщелачивающего агента использовали 25%-ную аммиачную воду. Состав осадков, полученных из кислотных экстрактов, представлен в таблице.

Таблица – Состав осадков, полученных из кислотных экстрактов в диапазоне рН 3–9

Кислота	Содержание лантана, %		Содержание алюминия, %	
	Элемент La	В пересчете на оксид La_2O_3	Элемент Al	В пересчете на оксид Al_2O_3
Серная кислота	3,08	3,61	37,07	70,04
Соляная кислота	5,15	6,04	41,07	65,06
Азотная кислота	7,74	9,08	45,49	85,95

Как видно из приведенных данных, на состав осадков существенное влияние оказывает кислота, используемая для выщелачивания. При обработке серной кислотой содержание Al_2O_3 в осадке в 20 раз превышает содержание La_2O_3 , при использовании соляной и азотной кислот – оксида алюминия больше в 10 раз.

Максимальное извлечение лантана достигается при обработке отработанного катализатора азотной кислотой.

Для определения диапазона рН, в котором протекает осаждение гидроксидов металлов из кислотного экстракта, предварительно провели нефелометрическое титрование растворов солей алюминия и лантана, состав которых соответствует составу кислотного экстракта. В процессе добавления осадителя (водный раствор аммиака) контролировали рН.

Дифференциальная кривая нефелометрического титрования раствора сульфата алюминия представлена на рис. 1.

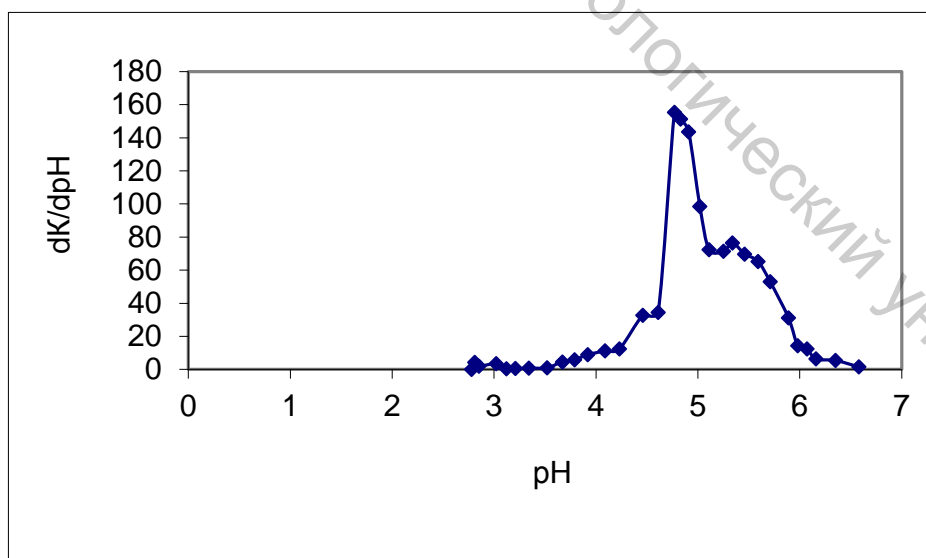


Рисунок 1 – Кривая нефелометрического титрования раствора сульфата алюминия

Как видно из рисунка, осаждение гидроксида алюминия происходит в диапазоне рН от 3,67 до 5,98.

Дифференциальная кривая нефелометрического титрования растворов сульфата и нитрата лантана представлены на рис. 2.

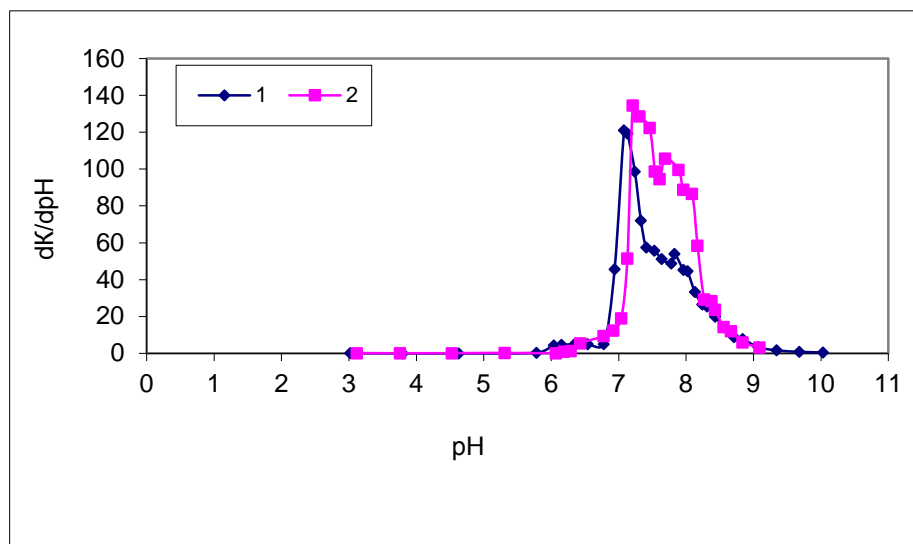


Рисунок 2 – Дифференциальная кривая потенциометрического титрования растворов нитрата (1) и сульфата (2) лантана

На основании полученной дифференциальной зависимости можно сказать, что осаждение гидроксида лантана из раствора нитрата протекает в диапазоне рН от 7,08 до 8,64, из раствора сульфата – от 7,13 до 8,56.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что осаждение гидроксидов лантана и алюминия происходит в разных диапазонах рН, поэтому данный способ может быть использован для их селективного осаждения из кислотных экстрактов.

При проведении избирательного осаждения соединений алюминия и лантана из кислотного экстракта отработанного катализатора это предположение подтвердилось.

Дифференциальная кривая нефелометрического титрования для отработанного катализатора представлена на рис. 3.

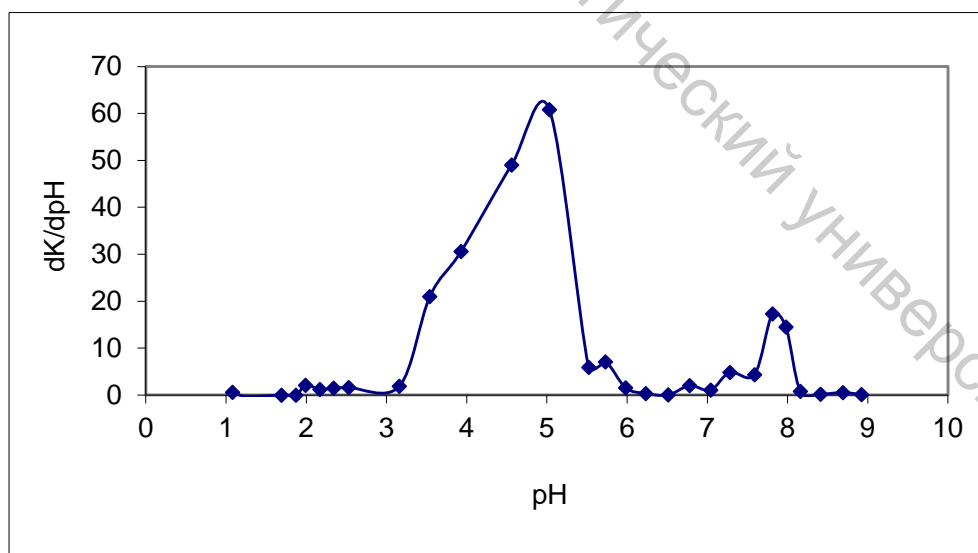


Рисунок 3 – Дифференциальная кривая нефелометрического титрования кислотного экстракта

Полученная зависимость имеет два выраженных пика, которые соответствуют диапазонам осаждения гидроксидов алюминия и лантана из кислотного экстракта: гидроксид алюминия осаждается в диапазоне pH 3,54–5,52, гидроксида лантана – pH 7,28–8,16.

Соединения, полученные при селективном осаждении, исследовали с использованием рентгенофазового анализа без их предварительной промывки.

Рентгенограмма осадка, образующегося в диапазоне pH 3,54–5,52 представлена на рис. 4.

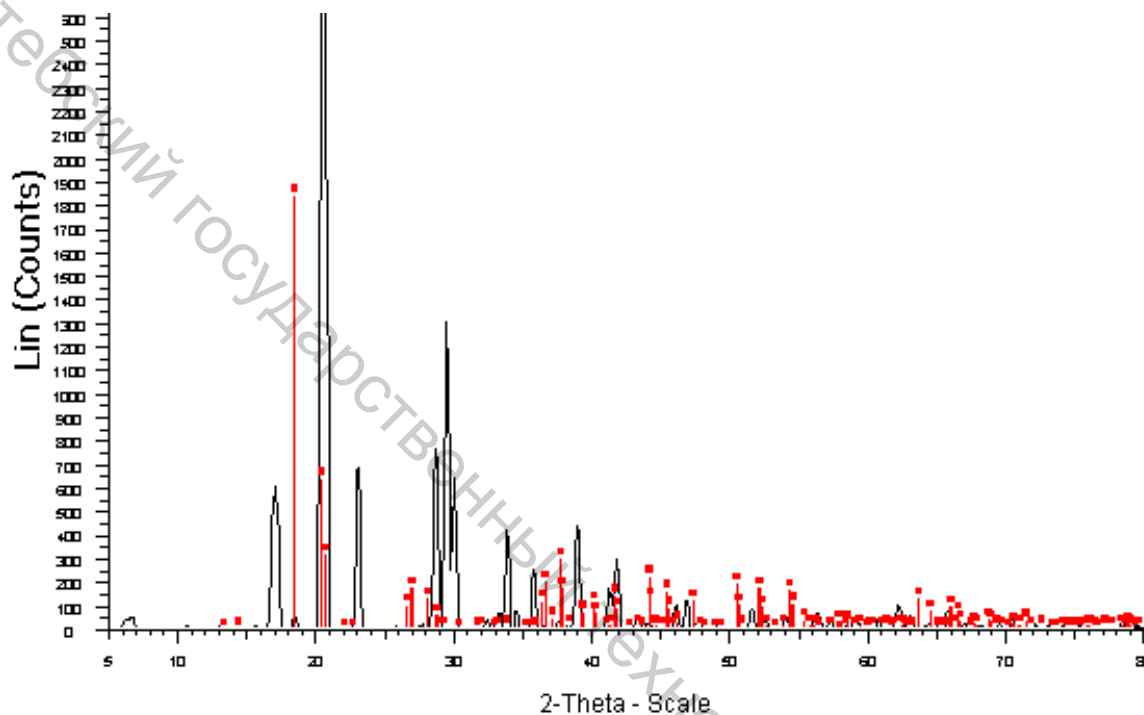


Рисунок 4 – Рентгенограмма осадка, образующегося из кислотного экстракта при pH 3,54–5,52

На основании полученной рентгенограммы можно утверждать, что основной кристаллической фазой данного осадка является γ -гидроксид алюминия.

Осадок, полученный из раствора нитрата лантана при pH 7,08–8,64 представляет собой нитрат гидроксолантана $La(OH)_2NO_3$ и гидрат этой соли – $La(OH)_2NO_3 \cdot H_2O$.

Осадок, образующийся при подщелачивании азотнокислого экстракта отработанного катализатора в диапазоне pH 7,28–8,16, состоит из нитрата гидроксолантана $La(OH)_2NO_3$ и гексагидрата гексанитроалюминия и лантана $LaAl(NO_3)_6(H_2O)_6$. Рентгенограммы осадков представлены на рис. 4 и рис. 5.

Образование сложных соединений объясняется присутствием в экстракте большого количества нитрат-ионов, т.к. для получения нитрата лантана и выщелачивания РЗЭ из отработанного катализатора использовали азотную кислоту высокой концентрации. Примеси алюминия в осадке, полученном из кислотного экстракта, связаны с неполным отделением ионов алюминия. Данные о количественном составе осадка показали, что содержание лантана в нем составляет 11,1 % (13,03 % в пересчете на оксид), а алюминия – 41,2 % (78,16 % в пересчете на оксид).

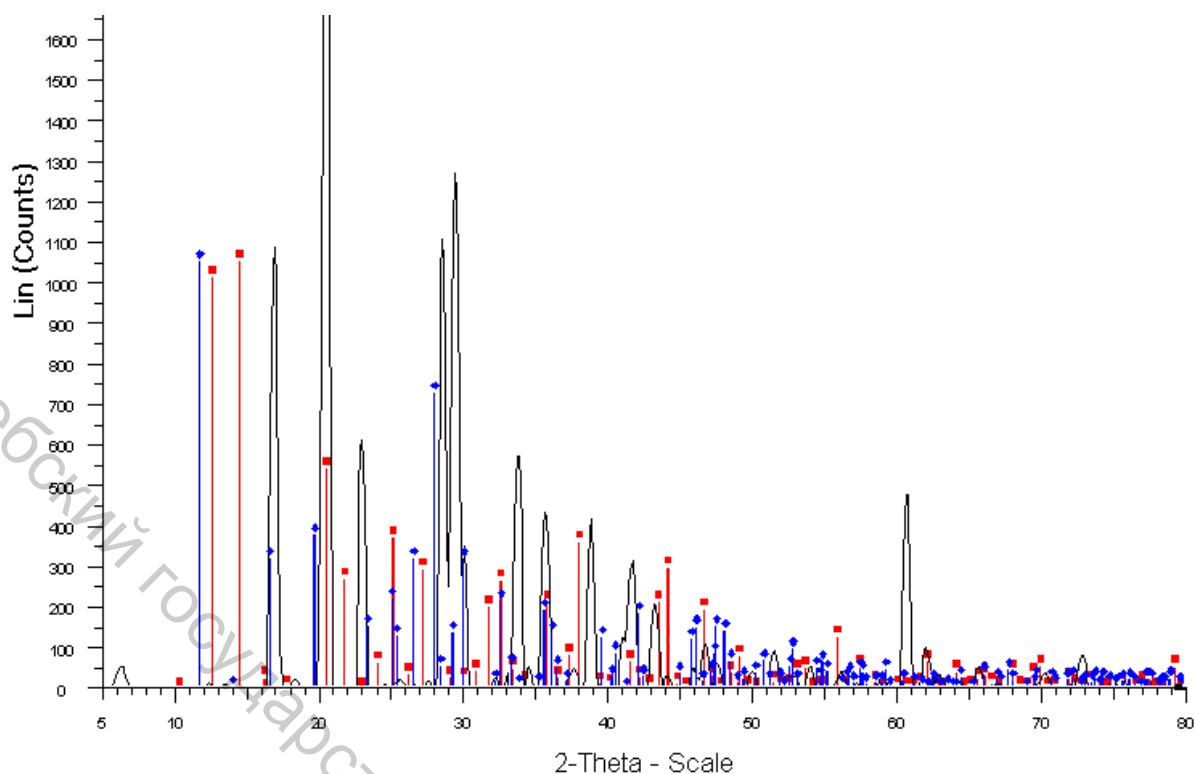


Рисунок 5 – Рентгенограмма осадка, полученного из раствора нитрата лантана при pH 7,08–8,64

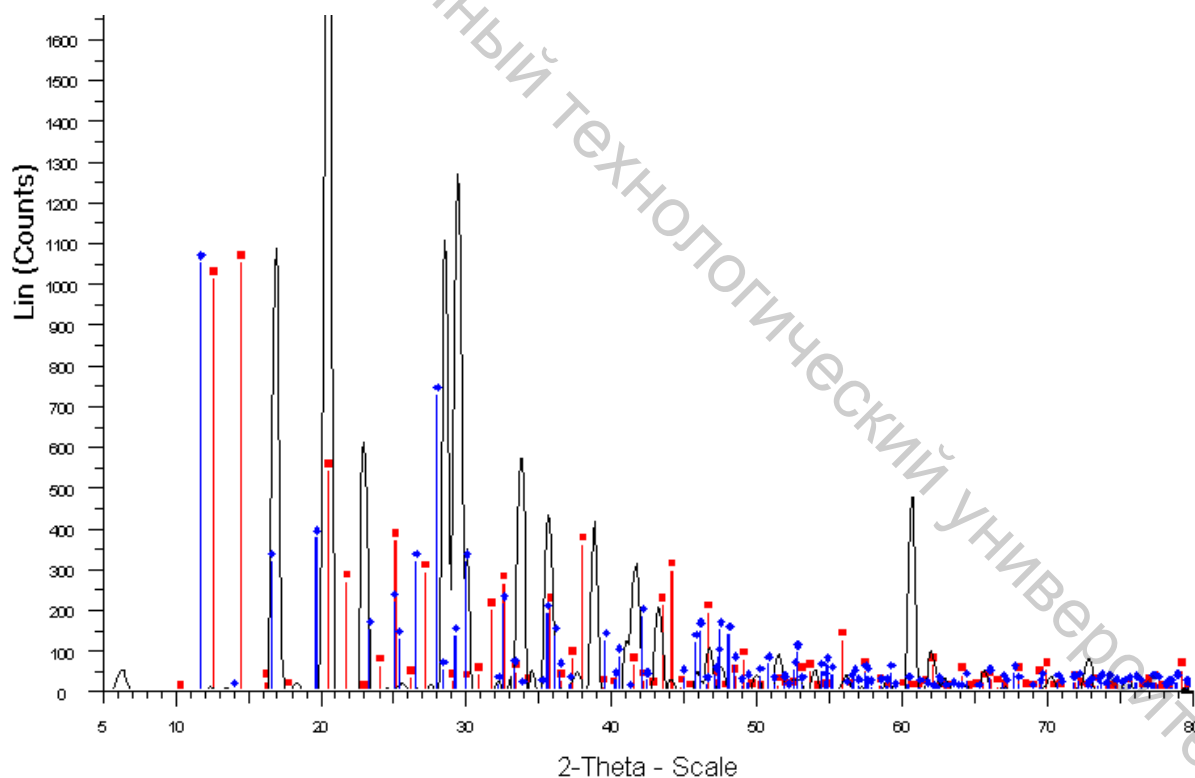


Рисунок 6 – Рентгенограмма осадка, полученного из кислотного экстракта отработанного катализатора при pH 7,28–8,16

Таким образом, экстракты, полученные при обработке отработанного цеолитсодержащего катализатора минеральными кислотами, содержат ионы алюминия и лантана. Их селективное разделение возможно при подщелачивании кислотного экстракта, при этом гидроксид алюминия осаждается в диапазоне pH

3,54–5,52, осаждение соединений лантана происходит при pH 7,28–8,16. Степень чистоты полученных соединений невысока, но данный метод разделения позволяет сконцентрировать редкоземельные элементы, увеличить их содержание в 6 раз (содержание лантана в отработанном катализаторе 1,8 %, в осадке – 11,1 %).

При проведении дальнейших исследований необходимо предусмотреть обязательную промывку осадков и повысить степень их разделения и чистоты.

Список использованных источников

1. Каминский, Э. Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин. – Москва : Техника, ООО «ТУМА ГРУПП», 2001. – 384 с.
2. Рябчиков, Д. И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / Д. И. Рябчиков, В. А. Рябухин. – Москва : Наука, 1966. – 455 с.
3. Способ извлечения редкоземельных металлов и иттрия из углей и золошлаковых отходов от их сжигания : пат. 2293134 РФ, МПК С 22 В 59/00, С 22 В 3/06, С 22 В 3/26 / В. И. Кузьмин, Г. Л. Пашков, Н. В. Карцева, С. С. Охлопков, В. Р. Кычкин, А. М. Сулейманов ; заявитель ИХХТ СО РАН, ОАО «Нижне-Ленское». – № 200511610/02 ; заявл. 26.05.2005; опубл. 10.02.2007 // Бюл. № 4.
4. Коровин, С. С. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х к. : учеб. для ВУЗов / С. С. Коровин [и др] : под ред. С. С. Коровина. – Москва : МИСИС, 1996. – 376 с.
5. Родионов, А. И. Техника защиты окружающей среды : учеб. для ВУЗов / А. И. Родионов, В. Н. Клушин, Н. С. Торочешников. – 2-е изд., перераб и доп. – Москва : Химия, 1989. – 512 с.
6. Аналитическая химия алюминия / под ред. В. Н. Тихонова. – Москва : Наука, 1971. – 266 с.

Статья поступила в редакцию 01.04.2011

SUMMARY

The work considers the separation process of acid liquors of hydrocarbon cracking dead-catalyst that contain aluminum and rear-earth elements (case study for lanthanum). The obtained results demonstrate the possibility of selective precipitation of their compounds in certain pH-ranges.

УДК 543.253

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Н.П. Матвейко, С.К. Протасов

Из всего многообразия загрязнителей природной среды по степени опасности для человека и распространенности в объектах окружающей среды первое место принадлежит тяжелым металлам [1,2].

Одним из тяжелых металлов является медь, которая относится к микроэлементам. Она необходима организму человека для их нормального функционирования и протекания физиологических (биохимических) процессов – кроветворения, пигментации волос, воспроизводительной функции и др. Однако избыточное поступление меди вызывает токсические эффекты у людей и