

## ФТОРИДНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ КОНЦЕНТРАТА РЗЭ

© 2021 г. А.О. Пужель, В.А. Борисов, А.Р. Осипов, И.В. Петлин,  
А.Д. Киселев, Л.Н. Адеева

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского (ОмГУ), Омск, Россия

Центр новых химических технологий Института катализа СО РАН, г. Омск, Россия

Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва, Россия

*Статья поступила в редакцию 22.07.20 г., доработана 07.10.20 г., подписана в печать 15.10.20 г.*

**Аннотация:** В качестве альтернативного сырьевого источника редкоземельных элементов (РЗЭ) предлагается использовать отработанный катализатор крекинга (ОКК) углеводородов нефти, содержащий 1 мас.% оксидов РЗЭ. Был изучен процесс удаления кремния в форме гексафторосиликата аммония –  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  – путем спекания образца катализатора крекинга нефти с  $\text{NH}_4\text{F}$  и последующей сублимации  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , в результате чего получен алюминийсодержащий концентрат редкоземельных элементов. С использованием ортогонального центрального композиционного планирования (ОЦКП) эксперимента изучено влияние трех факторов: температуры сублимации (от 350 до 400 °С), ее продолжительности (от 40 до 80 мин) и массы фторидного спека катализатора (от 5 до 10 г) – на полноту процесса сублимации  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . По результатам эксперимента построена модель второго порядка, коррелирующая с экспериментальными данными. Также была определена динамика сублимационного удаления  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  для времени сублимации  $\tau = 10, 20, 40$  и 80 мин при температурах обработки 350, 375 и 400 °С. Рассчитанные по модели второго порядка значения степени удаления  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  для  $\tau = 44, 48, 52, 56, 60, 64, 68, 72$  и 76 мин хорошо ложатся на экспериментальные кривые. Изучены спектры образцов фторированного катализатора до и после сублимации методами рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии. Данные ИК-спектроскопии и РФА хорошо согласуются и показывают, что в спеке ОКК с  $\text{NH}_4\text{F}$  присутствуют  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  и непрореагировавший  $\text{NH}_4\text{F}$ , а после сублимации обнаруживаются только соединения алюминия –  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  и  $\text{AlF}_3$ . За счет удаления кремния концентрирование РЗЭ составляет 15 %.

**Ключевые слова:** редкоземельные элементы, катализатор крекинга нефти, фторид аммония, сублимация, гексафторосиликат аммония, переработка катализатора.

**Пужель А.О.** – аспирант кафедры неорганической химии химического факультета ОмГУ им. Ф.М. Достоевского (644077, г. Омск, пр. Мира, 55а). E-mail: a.o.bogdanova@chemomsu.ru.

**Борисов В.А.** – канд. хим. наук, ст. препод. Омского государственного технического университета (644050, г. Омск, пр. Мира, 11), научн. сотр. Центра новых химических технологий Института катализа им. Г.К. Борескова (ИК) СО РАН (644065, г. Омск, Нефтезаводская ул., 54). E-mail: borisovtiger86@mail.ru.

**Осипов А.Р.** – науч. сотр. Центра новых химических технологий ИК СО РАН. E-mail: dysprozii666@gmail.com.

**Петлин И.В.** – канд. техн. наук, исп. обязанности рук-ля научной лаборатории радиоактивных веществ и технологий, ст. препод. кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов Томского политехнического университета (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30). E-mail: petliniv@tpu.ru.

**Киселев А.Д.** – канд. техн. наук, рук-ль группы проектов Института легких материалов и технологий НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр., 6). E-mail: aleksandr.Kiselev6@rusal.com.

**Адеева Л.Н.** – докт. техн. наук, проф. кафедры неорганической химии химического факультета ОмГУ им. Ф.М. Достоевского. E-mail: l.n.adeeva@gmail.com.

**Для цитирования:** Пужель А.О., Борисов В.А., Осипов А.Р., Петлин И.В., Киселев А.Д., Адеева Л.Н. Фторидная переработка катализатора крекинга углеводородов нефти с извлечением концентрата РЗЭ. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. No. 1. С. 28–35. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-28-35.

## Fluoride processing of oil hydrocarbon cracking catalyst with REE concentrate extraction

A.O. Puzhel, V.A. Borisov, A.R. Osipov, I.V. Petlin, A.D. Kiselev, L.N. Adeeva

Inorganic Chemistry of F.M. Dostoevsky Omsk State University (OmSU), Omsk, Russia

Center of New Chemical Technologies of Boreskov Institute of Catalysis of SB RAS, Omsk, Russia

Omsk State Technical University, Omsk, Russia

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Moscow, Russia

Received 22.07.2020, revised 07.10.2020, accepted for publication 15.10.2020

**Abstract:** It is proposed to use a spent cracking catalyst of petroleum hydrocarbons containing 1 wt.% of rare earth element (REE) oxides as an alternative REE feed source. The study covers the process of removing silicon in the form of ammonium hexafluorosilicate  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  by sintering an oil cracking catalyst sample with  $\text{NH}_4\text{F}$  and subsequent  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  sublimation to produce an aluminum-containing concentrate of rare earth elements. The orthogonal central compositional planning of the experiment was used to study the effect of three factors: sublimation temperature (350 to 400 °C), duration (40 to 80 min), and weight of the catalyst fluorinated sintered mass (5 to 10 g) on the  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  sublimation completeness. Results obtained in the experiment were used to build a second-order model, which correlate with experimental data. The dynamics of  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  sublimation removal was determined for sublimation durations of  $\tau = 10, 20, 40$  and 80 min at processing temperatures of 350, 375 and 400 °C. The  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  removal degree values calculated based on the second-order model for  $\tau = 44, 48, 52, 56, 60, 64, 68, 72,$  and 76 min fit well the experimental curves. Spectra of fluorinated catalyst samples before and after sublimation were studied using X-ray phase analysis and IR spectroscopy. The data of IR spectroscopy and X-ray phase analysis are in good agreement and show that  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  and unreacted  $\text{NH}_4\text{F}$  are present in the catalyst with  $\text{NH}_4\text{F}$  sintered mass, and only aluminum compounds are detected –  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  and  $\text{AlF}_3$  after sublimation. These data indicate the completeness of the sublimation removal of silicon from the catalyst and  $\text{NH}_4\text{F}$  sintered mass with  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  and  $\text{AlF}_3$  aluminum compounds only observed after sublimation. REE concentration is 15 % due to silicon removal.

**Keywords:** rare earth elements, oil cracking catalyst, ammonium fluoride, sublimation, ammonium hexafluorosilicate, catalyst processing.

**Puzhel' A.O.** – postgraduate student of the Department of Inorganic Chemistry of F.M. Dostoevsky Omsk State University (OmSU) (644077, Russia, Omsk, Mira pr., 55a). E-mail: a.o.bogdanova@chemomsu.ru.

**Borisov V.A.** – Cand. Sci. (Chem.), senior lecturer of Omsk State Technical University (644050, Russia, Omsk, Mira pr., 11), research scientist of Center of New Chemical Technologies (CNCT) of Boreskov Institute of Catalysis of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (BIC SB RAS) (644065, Russia, Omsk, Neftezhavodskaya str., 54). E-mail: borisovtiger86@mail.ru.

**Osipov A.R.** – research scientist of CNCT of BIC SB RAS. E-mail: dysprozii666@gmail.com.

**Petlin I.V.** – Cand. Sci. (Eng.), acting head of the Scientific Laboratory of Radioactive Substances and Technologies, senior lecturer of the Department of Chemical Technology of Rare, Scattered and Radioactive Elements, Tomsk Polytechnic University (634050, Russia, Tomsk, Leninskii pr., 30). E-mail: petliniv@tpu.ru.

**Kiselev A.D.** – Cand. Sci (Eng.), project team leader of Institute of Light Materials and Technology on the basis of the National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 6). E-mail: aleksandr.Kiselev6@rusal.com.

**Adeeva L.N.** – Dr. Sci. (Eng.), prof. of the Department of Inorganic Chemistry of OmSU. E-mail: l.n.adeeva@gmail.com.

**For citation:** Puzhel' A.O., Borisov V.A., Osipov A.R., Petlin I.V., Kiselev A.D., Adeeva L.N. Fluoride processing of oil hydrocarbon cracking catalyst with REE concentrate extraction. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 1. P. 28–35 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-28-35.

## Введение

Редкоземельные элементы (РЗЭ) в современной технике имеют стратегическое значение и применяются в производстве самых различных высокотехнологичных изделий [1]. В настоящее время весьма актуален поиск альтернативных сырьевых источников РЗЭ, в качестве которых могут рассматриваться различные производственные отходы. Одним из таких отходов является отработанный катализатор крекинга углеводородов нефти.

Доля каталитического крекинга в общем объеме нефтепереработки составляет 10–15 %, при этом расход катализаторов в среднем равен 1,1 кг/т сырья [2]. Кроме того, складирование катализаторов крекинга углеводородов нефти в отвалах производственных отходов предприятий нефтепереработки оказывает серьезное негативное воздействие на экологию окружающей среды — данный катализатор является отходом 4-го класса опасно-

сти. На данный момент закоксованный катализатор никак не используется. В результате того, что он представляет собой композиционный материал, состоящий из алюмосиликатной матрицы и цеолита и содержащий до 3 % редкоземельных элементов, его можно рассматривать в качестве перспективного сырья для получения соединений алюминия, кремния и концентрата лантаноидов [3].

На практике распространены кислотные способы извлечения РЗЭ из кремнийсодержащего сырья с помощью их осаждения из кислотных растворов в виде труднорастворимых осадков (оксалатов, гидроксидов) либо экстракции [4]. Обработку закоксованного катализатора проводят растворами серной и азотной кислот при повышенных температурах в течение 2–3 ч. Максимальная степень извлечения в случае серной кислоты составляет 45 %, азотной — 99,9 %; подробно данный метод изучен в работе [5].

В отличие от указанных методов, фторирование катализатора не требует применения дорогостоящих реагентов, специфического исходного сырья и оборудования, но позволяет извлекать компоненты сырья в виде оксидов или промежуточных простых и комплексных фторидов. Процессы фторирования протекают при невысоких температурах и малочувствительны к колебаниям содержания редкоземельных элементов в исходном сырье [6–11].

Наиболее перспективным в качестве фторирующего реагента является фторид аммония. При температурах 150–250 °С ( $t_{\text{разл}} = 168$  °С) он позволяет получать хорошо растворимые аммонийные соли комплексных фторидов или оксофторидов РЗЭ, которые можно легко отделить от профторированной алюмосиликатной породы [12].

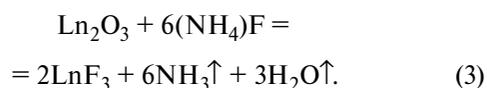
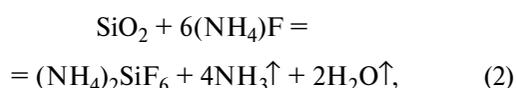
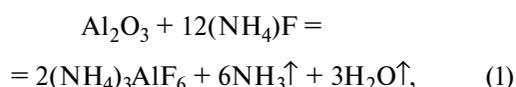
Так, составляющие основную часть катализатора соединения кремния переходят при фторировании во фторсилкаты аммония, физико-химические свойства которых обеспечивают возможность отделения кремния из смеси с помощью сублимации и последующее его осаждение в виде гексафторсилката аммония (ГФСА) [13]. Проведение осаждения при  $t = 70 \div 80$  °С позволяет получать десублимат ГФСА стехиометрического состава, хорошо растворимый в воде, дающий при нейтрализации аммиаком легкофильтруемый осадок кремниевой кислоты. После отмывки из полученного осадка можно получить высокочистый оксид кремния марки «белая сажа» [14, 15].

Целью данной работы являлся подбор оптимальных условий обескремнивания профторированного катализатора для получения концентрата редкоземельных элементов. При этом были поставлены следующие задачи: определение оптимальных условий процесса сублимации ГФСА, полученного из фторированного сырья, а также идентификация конечных продуктов процесса.

## Методика исследований

В качестве объекта исследования использовали образец микросферического цеолитсодержащего катализатора крекинга типа «Авангард», включающего оксиды кремния — 62,5 %, алюминия — 34,7 %, а также редкоземельных элементов — до 1 % [16]. Образец катализатора был изучен с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе «Mira 3 FEG SEM» (Tescan, Чехия) при ускоряющем напряжении 20–30 кВ и токе пучка ~2 А.

На первоначальной стадии проводили вскрытие катализатора путем спекания с фторидом аммония в тefлоновой емкости в лабораторной муфельной печи LF-5/11-G1 (АО «ЛОИП», г. Санкт-Петербург) при температуре 150–200 °С в течение 1 ч. Ниже приведены химические реакции взаимодействия основных компонентов катализатора с фторидом аммония:



Сублимацию  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  проводили с использованием алюминиевой лодочки, десублимацию — в алюминиевой трубке [17, 18]. После завершения процесса трубку охлаждали, а из остатка в алюминиевой лодочке выщелачивали фтораммонийный комплекс алюминия гидроксидом калия при следующих условиях: температура процесса  $t = 57$  °С, концентрация раствора гидроксида калия — 20 %, масса гидроксида калия — 129,3 г, избыток гидроксида калия составлял 1,9 от рассчитанного по стехиометрии [19]. Затем полученный

раствор фильтровали и осадок прокачивали в муфельной печи при  $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Содержание РЗЭ в остатке после сублимации и концентрате РЗЭ определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе AA-6300 (Shimadzu, Япония) в режиме эмиссии. Длина волны составляла, нм: для лантана — 398,85, церия — 446,02, алюминия — 396,15, железа — 239,56; щель спектрометра — 0,2 нм, тип пламени — воздух-ацетилен.

ИК-спектры образцов до и после сублимации регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре «SpectrumOne FT-IR» (Perkin-Elmer, США). Образцы тонко измельчали в агатовой ступке с бромидом калия, прессовали в таблетки диаметром 7 мм и снимали спектры в диапазоне волновых чисел  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ . Для расшифровки ИК-спектров использовали данные корреляционных таблиц, указывающих характер поглощения различных функциональных групп [20].

Фазовый состав полученного концентрата определяли методом порошковой рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра ДРОН-3 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) в монохроматизированном  $\text{CuK}\alpha$ -излучении при шаге сканирования 0,050 и времени накопления 5 с/точка. Для расшифровки использовали базу данных ICDD PDF 2.

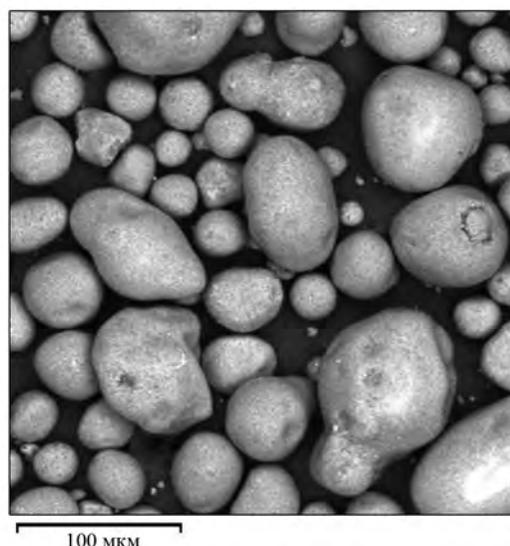
## Результаты и их обсуждение

Для образца катализатора перед обработкой были получены характерные СЭМ-изображения поверхности. На рис. 1 представлены частицы со сферической морфологией размером от 10 до 100 мкм.

С помощью микроанализа был получен элементный состав порошкового образца исходного катализатора крекинга типа «Авангард» до обработки, мас. %:

O.....	54,8	Fe.....	0,7
Si.....	24,1	Ca.....	0,6
Al.....	18,0	Mg.....	0,6
La.....	0,8	Na.....	0,3

Для определения оптимальных условий фторирования катализатора было проведено его спекание при следующих условиях: температура обработки — от 160 до 220  $^{\circ}\text{C}$ , ее продолжительность — от 15 до 90 мин с интервалом в 15 мин, стехио-



**Рис. 1.** Характерное СЭМ-изображение порошка исходного катализатора крекинга типа «Авангард»

**Fig. 1.** Representative SEM image of Avangard-type initial cracking catalyst powder

метрическое соотношение «катализатор : фторид аммония» — 1 : 1; 1 : 25; 1 : 5; 1 : 1,75; 1 : 2. Установлено, что наиболее полное фторирование катализатора достигается при следующем режиме фторидной обработки:  $t = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 90\text{ мин}$  и 1,5-кратный стехиометрический избыток фторида аммония. Спек, полученный в указанных условиях, был направлен для изучения процесса сублимации.

С использованием ортогонального центрального композиционного планирования (ОЦКП) эксперимента изучено влияние трех факторов:  $X_1$  — температуры сублимации (от 350 до 400  $^{\circ}\text{C}$ ),  $X_2$  — продолжительности сублимации (от 40 до 80 мин) и  $X_3$  — массы фторидного спека катализатора (от 5 до 10 г) — на полноту процесса сублимации  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . По полученным результатам построено уравнение линейной регрессии, включающее все эффекты взаимодействия:

$$Y_f = 74,1 + 10,6X_1 + 13,2X_2 - 0,25X_3 - 2,15X_1X_2 + 2,01X_1X_3 - 0,18X_2X_3 - 2,52X_1X_2X_3 + 1,70X_1^2 - 2,43X_2^2 + 4,51X_3^2. \quad (4)$$

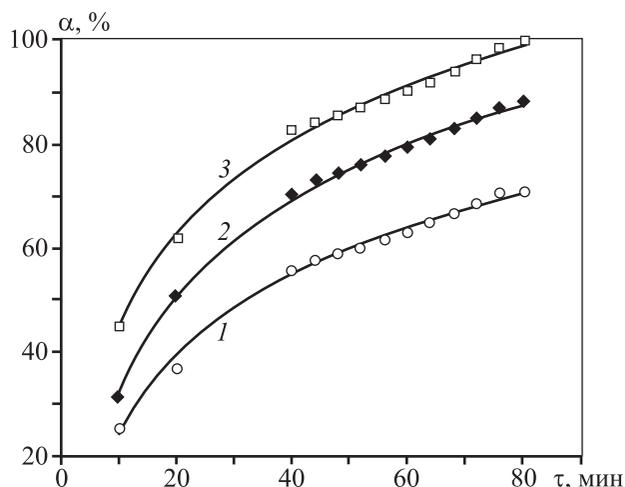
Для описания процесса сублимации  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  были проведены дополнительные опыты по установлению влияния на него времени и температу-

ры сублимации. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 2.

Образцы, достигшие максимальной степени удаления гексафторосиликата аммония, а именно обработанные при  $t = 400\text{ }^\circ\text{C}$  и  $\tau = 60$  мин, были проанализированы методами рентгенофазового (РФА) и ИК-спектроскопического анализов.

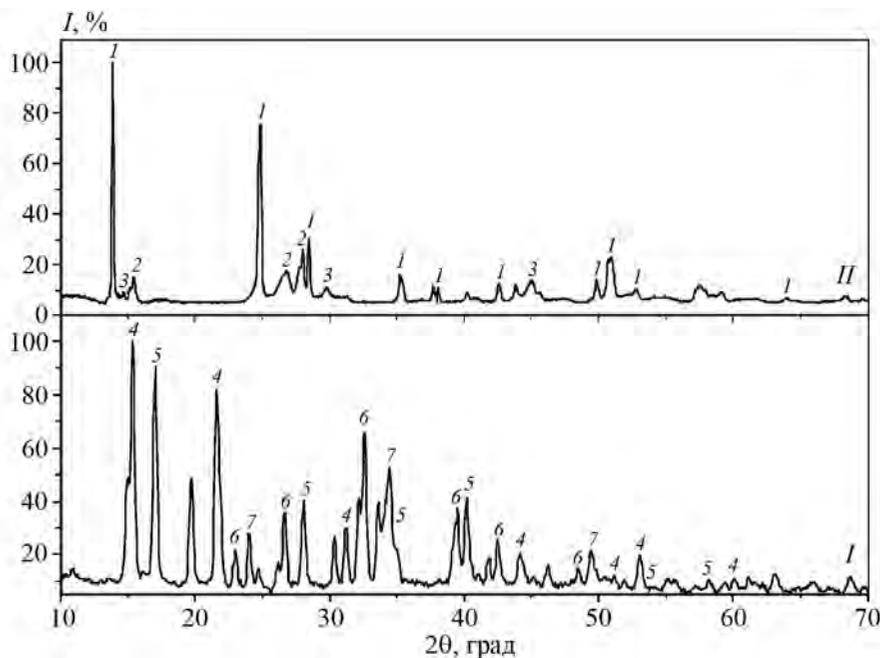
Из представленных на рис. 3 спектров можно сделать вывод о составе образцов. Образец после фторирования (1) содержит гексафторосиликат и гексафтороалюминат аммония, а также непрореагировавший фторид аммония. В РФА-спектре остатка после сублимации (2) можно различить пики фторида алюминия и гексафтороалюмината аммония, а отсутствие пиков, соответствующих соединениям кремния, позволяет заключить, что разделение соединений основных компонентов катализатора при данных условиях проходит наиболее полно.

Образцы профторированного катализатора до и после сублимации были проанализированы методом ИК-спектроскопии — данные представлены на рис. 4.



**Рис. 2.** Расчетные и экспериментальные значения степени сублимации  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  ( $\alpha$ ) в зависимости от температуры  $t$ ,  $^\circ\text{C}$ : 1 – 350, 2 – 375, 3 – 400

**Fig. 2.** Calculated and experimental values of  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  ( $\alpha$ ) sublimation degree as a function of temperature  $t$ ,  $^\circ\text{C}$ : 1 – 350, 2 – 375, 3 – 400



**Рис. 3.** РФА-спектры образцов

I – спек катализатора с фторидом аммония в соотношении 1 : 2

II – остаток после сублимации гексафторосиликата аммония при  $t = 400\text{ }^\circ\text{C}$

Нумерация рефлексов соответствует следующим соединениям: 1 –  $(\text{NH}_4)\text{AlF}_4$ , 2 –  $\text{AlF}_3$ , 3 –  $\beta\text{-AlF}_3$ , 4 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , 5 –  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ , 6 –  $\text{NH}_4\text{F}$ , 7 –  $\gamma\text{-AlF}_3$

**Fig. 3.** X-ray phase analysis spectra of samples

I – sintered mass of a catalyst with ammonium fluoride at the ratio 1 : 2

II – residue after ammonium hexafluorosilicate sublimation at  $t = 400\text{ }^\circ\text{C}$

Reflex numbering corresponds to compounds: 1 –  $(\text{NH}_4)\text{AlF}_4$ , 2 –  $\text{AlF}_3$ , 3 –  $\beta\text{-AlF}_3$ , 4 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , 5 –  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ , 6 –  $\text{NH}_4\text{F}$ , 7 –  $\gamma\text{-AlF}_3$

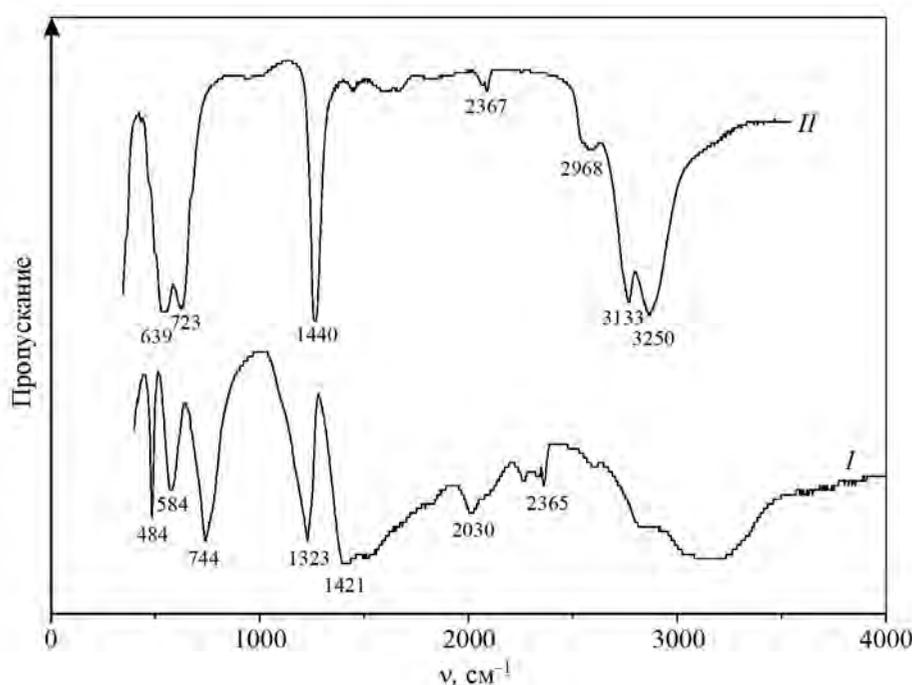


Рис. 4. ИК-спектр соединений

I – спек катализатора с фторидом аммония в соотношении 1 : 2  
 II – остаток после сублимации ГФСА при  $t = 400\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 4. IR spectrum of compounds

I – sintered mass of catalyst with ammonium fluoride at the ratio 1 : 2  
 II – residue after ammonium hexafluorosilicate sublimation at  $t = 400\text{ }^\circ\text{C}$

Хорошо выраженные полосы поглощения, относящиеся к NH-связям аммония ( $\nu = 1421\div 1440$  и  $3250\div 3133\text{ см}^{-1}$ ), свидетельствуют о фторировании катализатора с получением гексафторосиликата аммония. Полоса поглощения при  $\nu = 744\text{ см}^{-1}$  характерна для  $\text{SiF}_6^{2-}$ -иона [21], а при  $\nu = 484\text{ см}^{-1}$  — как для связи Si—O, так и для чистого  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  [20], однако других полос, отображающих связь Si—O, не обнаружено.

Появляющиеся после сублимации полосы в области  $\nu = 3250\div 3133\text{ см}^{-1}$ , а также  $639$  и  $723\text{ см}^{-1}$  указывают на образование  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$ , который является основным продуктом термического разложения исходного  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  при температуре выше  $301\text{ }^\circ\text{C}$  [22]. Исходя из всего вышеизложенного можно утверждать, что основная задача — удаление  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  из фторированного катализатора крекинга — достигнута. Тем самым достигается концентрирование РЗЭ в остатке после фторирования и сублимации  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ .

Методом атомно-абсорбционной спектромет-

рии был определен состав осадка, мас.%, в котором соединения лантаноидов составляют 15 %:

LaF <sub>3</sub> .....	12,9	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	7,9
CeF <sub>3</sub> .....	2,1	SiO <sub>2</sub> .....	0,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	63,1	K <sub>2</sub> O.....	13,5

Содержание лантана в полученном концентрате достигает 9 %, т.е. возросло в 11 раз по сравнению с исходным сырьем. При фторидной переработке катализатора может быть получено 8 кг лантана на 1 т сырья. При этом удаленный из фторированного образца  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  содержится в десублимате, который можно считать перспективным сырьем для получения оксида кремния — последний в дальнейшем может быть реализован на предприятиях цементной и железобетонной промышленности. Извлеченные из продуктов спекания фторидные комплексы алюминия предлагаются к последующей переработке с получением оксида алюминия, который можно использовать на предприятиях строительных производств, а также для изготовления коагулянтов.

## Выводы

1. Максимальная степень фторирования катализатора достигнута при следующем режиме обработки: температура 190 °С, продолжительность 90 мин, стехиометрический избыток фторида аммония — 1,5.

2. Оптимальные условия сублимационного удаления  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  из фторированного катализатора крекинга создаются при времени сублимации 80 мин и температуре 400 °С.

3. Методом РФА установлено отсутствие пиков, соответствующих  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , в остатке после сублимации по сравнению с образцом профторированного катализатора, что свидетельствует о полном удалении гексафторосиликата аммония из профторированного катализатора в данных условиях.

4. ИК-спектрометрическим методом выявлено наличие полос, характерных для  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$ , в образце профторированного катализатора после сублимации в результате термического разложения исходного  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ .

5. В результате удаления кремния в процессе сублимации удалось получить концентрат РЗЭ, содержащий 15 % фторидов лантаноидов.

## Литература/References

1. Gupta C.K., Krishnamurthy N. Extractive metallurgy of rare earths. Boca Raton: CRC Press, 2005.
2. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. М.: Колос, 2004.  
Manovyan A.K. Technology of processing of natural energy. Moscow: Kolos, 2004 (In Russ.).
3. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. М.: Техника, ООО «ТУМА ГРУПП», 2001.  
Kaminskii E.F., Khavkin V.A. Deep processing of oil: technological and environmental aspects. Moscow: Tekhnika, TUMA GROUP Ltd., 2001 (In Russ.).
4. Рябчиков Д.И., Рябухин Д.И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966.  
Ryabchikov D.I., Ryabukhin D.I. Analytical chemistry of rare earth elements and yttrium. Moscow: Nauka, 1966 (In Russ.).
5. Kozłowska I.Yu., Martsul' V.N. Acid leaching of lanthanum from spent cracking catalyst. *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. Vol. 50. No. 12. P. 1817–1822.
6. Медков М.А., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г. Гидродифторид аммония — перспективный реагент для комплексной переработки минерального сырья. *Вестн. ДВО РАН.* 2011. No. 5. С. 60–65.  
Medkov M.A., Krysenko G.F., Epov D.G. Hydrodifluoride ammonium is a promising reagent for mineral raw materials complex processing. *Vestnik DVO RAN.* 2011. No. 5. P. 60–65 (In Russ.).
7. O'Hara M.J., Kellogg C.M., Parker C.M., Morrison S.S., Corbey J.F., Grate J.W. Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis. *Chem. Geol.* 2017. Vol. 466. P. 341–351.
8. Nete M., Purcell W., Nel J.T. Comparative study of tantalite dissolution using different fluoride salts as fluxes. *J. Fluor. Chem.* 2014. Vol. 165. P. 20–26.
9. Liu C.L., Zheng S.L., Ma S.H., Luo Y., Ding J., Wang X.H., Zhang Y. A novel process to enrich alumina and prepare silica nanoparticles from high-alumina fly ash. *Fuel Process. Technol.* 2018. Vol. 173. No. 19. P. 40–47.
10. D'yachenko A.N., Kraidenko R.I. Fluorination of germanium concentrates with ammonium fluorides. *Russ. J. Appl. Chem.* 2008. Vol. 81. No. 6. P. 952–955.
11. Thorat D.D., Tripathi B.M., Sathiyamoorthy D. Extraction of beryllium from Indian beryl by ammonium hydrofluoride. *Hydrometallurgy.* 2011. Vol. 109 (1–2). P. 18–22.
12. Римкевич В.С., Миловицкий Ю.Н., Демьянова Л.П., Воробьев Ю.А., Белов Р.В. Исследование процессов комплексной переработки небокситовых руд Дальневосточного региона России. *Тихоокеанская геология.* 2006. Т. 25. No. 3. С. 66–74.  
Rimkevich V.S., Malovitskii Yu.N., Dem'yanova L.P., Vorob'yev Yu.A., Belov R.V. Investigation of complex processing of non-bauxite ores in the Far Eastern region of Russia. *Tikhookeanskaya geologiya.* 2006. Vol. 25. No. 3. P. 66–74 (In Russ.).
13. Федин А.С., Ворошилов Ф.А., Кантаев А.С., Ожерельев О.А. Исследование процесса сублимации гексафторосиликата аммония. *Изв. Томск. политехн. ун-та.* 2013. Т. 323. No. 3. С. 23–27.  
Fedin A.S., Voroshilov F.A., Kantaev A.S., Ozherel'ev O.A. The study of the process of ammonium hexafluorosilicate sublimation. *Izvestiya TPU.* 2013. Vol. 323. No. 3. P. 23–27 (In Russ.).
14. Мельниченко Е.И., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г. Термические свойства  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . *Журн. неорган. химии.* 2004. Т. 49. No. 12. С. 1943–1947.  
Mel'nichenko E.I., Krysenko G.F., Epov D.G. Thermal properties  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . *Russ. J. Inorg. Chem.* 2004. Vol. 49. No. 12. P. 1803–1806 (In Russ.).
15. Мельниченко Е.И., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г. Исследование способов утилизации гексафторосилика-

- та аммония. *Журн. неорган. химии*. 2005. Т. 50. No. 2. С. 192—196.
- Mel'nichenko E.I., Krysenko G.F., Epov D.G.* Research on the ammonium hexafluorosilicate utilization. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 2005. Vol. 50. No. 2. P. 192—196 (In Russ.).
16. *Доронин В.П., Сорокина Т.П., Дуплякин В.К.* Способ приготовления микросферического катализатора для крекинга нефтяных фракций: Пат. 2300420 (РФ). 2007.
- Doronin V.P., Sorokina T.P., Duplyakin V.K.* Method of preparing microspherical oil fraction cracking catalyst: Pat. 2300420 (RF). 2000 (In Russ.).
17. *Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И.* Галогеноаммонийное разделение минеральной оксидной смеси на индивидуальные компоненты. *Хим. пром-сть сегодня*. 2007. No. 3. С. 6—11.
- Andreev A.A., D'yachenko A.N., Kraidenko R.I.* Halogenoalkanes separation of mineral oxide mixture into individual components. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya*. 2007. No. 3. P. 6—11 (In Russ.).
18. *Федин А.С., Ожерельев О.А., Буцев А.Ю., Бутько Ю.Г., Дьяченко Л.В.* Статистическая обработка результатов термических исследований сублимации гексафторосиликата аммония. *Изв. вузов. Физика*. 2017. Т. 60. No. 9—2. С. 134—141.
- Fedin A.S., Ozherel'ev O.A., Burtsev A.Yu., Butko Yu.G., D'yachenko L.V.* Statistical processing of the results of thermal studies of sublimation of ammonium hexafluorosilicate. *Izvestiya vuzov. Fizika*. 2017. Vol. 60. No. 9—2. P. 134—141 (In Russ.).
19. *Borisov V.A., Rozhkov N.N., Ponyatova S.S., Bogdanova A.O., Adeeva L.N., Krugley A.O.* The recovery of rare earth concentrate from spent cracking catalyst. *AIP Conf. Proc.* 2019. Vol. 2141. Paper. 020025.
20. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds. N.Y.: J. Wiley & Sons, Inc. 1991.
21. *Борисов В.А., Дьяченко А.Н., Кантаев А.С.* Определение оптимальных параметров сублимационной очистки гексафторосиликата аммония от примесей. *Изв. Томск. политехн. ун-та*. 2010. Т. 317. No. 3. С. 73—76.
- Borisov V.A., D'yachenko A.N., Kantaev A.S.* Determination of the optimal parameters of sublimation purification of ammonium hexafluorosilicate from impurities. *Izvestiya TPU*. 2010. Vol. 317. No. 3. P. 73—76 (In Russ.).
22. *Rahten A., Benkic P., Jesih A.* The synthesis, vibrational spectra, crystal structure and thermal decomposition of  $(N_2H_5)_3AlF_6$ . *Acta Chim. Slov.* 1999. Vol. 46 (3). P. 339—354.