

Бехзод ФАРМАНОВ,
доцент Каршинский инженерно-экономический институт
E-mail: behzod_9900@bk.ru
Аббос ШАРОПОВ,
магистрант Каршинский инженерно-экономический институт

На основе отзвы доцент КИЭИ, к.т.н. Рузиева З.Т.

STUDY OF NICKEL-CONTAINING INDUSTRIAL CATALYST WASTE

Annotation

Currently, scientific research is underway around the world on the synthesis of catalysts with high strength, low hydraulic resistance and specific surface area. In this regard, special attention is paid to the creation of technology for the production of our own highly efficient and durable catalysts based on the processing of spent industrial catalysts; development of technology for extracting nickel from spent industrial catalysts; technologies for producing high-strength reforming catalyst carriers and the scientific basis for producing nickel-containing catalyst on a high-strength carrier.

Keywords: synthesis gas, carrier, catalyst, spinel, aluminum, nickel, calcium and magnesium.

TARKIBIDA NIKEL SAQLOVCHI SANOAT CHIQINDI KATALIZATORLARINI O'RGANISH

Annotatsiya

Hozirgi vaqtda butun dunyoda yuqori mustahkamlikka, past gidravlik qarshilikka va solishtirma sirtga ega katalizatorlar sintezi bo'yicha ilmiy izlanishlar olib borilmoqda. Bu borada sarflangan sanoat katalizatorlarini qayta ishlash asosida o'zimizning yuqori samarali va bardoshli katalizatorlar ishlab chiqarish texnologiyasini yaratishga alohida e'tibor qaratilmoqda; ishlab chiqarilgan sanoat katalizatorlaridan nikel olish texnologiyasini ishlab chiqish; yuqori quvvatli reforming katalizator tashuvchilarni ishlab chiqarish texnologiyalari va yuqori quvvatli tashuvchida nikel o'z ichiga olgan katalizator ishlab chiqarishning ilmiy asoslari ushbu maqolada keltirilgan.

Kalit so'zlar: sintez gaz, tashuvchi, katalizator, shpinel, alyuminiy, nikel, kaltsiy va magniy.

ИССЛЕДОВАНИЕ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Аннотация

В настоящее время в мире ведутся научные исследования по синтезу катализаторов с высокой прочностью, низким гидравлическим сопротивлением и удельной поверхностью. В этом плане особое внимание уделяется созданию технологии производства собственных высокоэффективных и прочных катализаторов на основе переработки отработанных промышленных катализаторов; разработка технологии извлечения никеля из отработанных промышленных катализаторов; технологии получения высокопрочных носителей катализаторов риформинга и научные основы получения никельсодержащего катализатора на высокопрочном носителе.

Ключевые слова: синтез-газ, носители, катализатор, шпинель, алюминия, никеля, кальция и магния.

Введение. В земной коре содержание никеля (Ni) составляет всего 0.0045% масс. Масса никеля в слое суши Земли глубиной 1 км составляет около 16 трлн. тонн, когда земля с площадью суши - $149 \cdot 10^6 \text{ км}^2$ и средней плотности - 2.5 т/м^3 . До настоящего времени, разведанные запасы никелевых руд не превышают 54 млн. тонн, а это объясняется его крайней рассеянностью с содержанием 0.01% Ni. В земной коре содержание так называемой "богатой" руды никеля 2÷4% масс. Хотя, в 70-х годах прошлого века применяемое количество руды никеля снизился до 0.3%. Это говорит о том, что на Земном шаре очень редки запасы никелевых руд. Крупными месторождениями никеля обладает Европейская часть Российской Федерации (Красноярский край), где построены 2 крупных металлургических предприятий - "Североникель" и "Норильский никель". В Европейских странах ряд месторождений никеля расположены во Франции, в Германии, Норвегии, Финляндии и Англии и др. Крупными запасами металлического никеля также обладают Куба, Канада и Соединенные штаты.

Обзор литературы. В этих месторождениях медно-никелевые руды, главным образом представлены в виде пентландита $(\text{Ni,Fe})\text{S}$ - изоморфная смесь из сульфидов Fe и Ni переменным соотношением.

Для получения чистого никеля также служит его же отходы. В табл. 1. приведены запасы и основные характеристики отходов, содержащие элемент – никель (Россия). О количествах никелсодержащих шлаков из рудных печей и хвостов флотационного обогащения говорится в работе [1; С. 173].

Таблица 1

Запасы и состав никельсодержащих отходов

Наименование отхода	Количествоотходов (ориенти-ровочные)	Содержание металлов,% вес.				Ресурс никеля, г/т
		Ni	Cu	Al	Fe	
Шлаки руднотер-Мических печей	2.0-2.2 млн. г/т	0.07÷0.11	0.06÷0.01	5÷12	24÷30	1400÷2200
Хвосты флотационного обогащения	1.5÷2 млн. г/т	0.70÷0.73	3.5÷4	0.1÷0.3	2.5÷3	6800÷14400
Отработанные катализаторы	600 г/т	5.5÷8.0	-	90÷95	1.5÷2	30÷50
Шламы электро-литические	540 г/т	0.12÷0.15	0.48	-	0.5	0.6480÷0.81
Отходы никелирования	260 г/т	0.5÷0.1	-	-	0.1÷0.3	1÷2
Шлаки окисленной руды	1.0÷1.5 млн. г/т	1.1÷1.8	0.18	6÷8	10÷16	1200÷2550

Техническая характеристика катализаторов представлены из производства синтеза аммиака ОАО "Корунд" и "Куйбышевазот". С учетом насыпного веса катализатора и производительности производства аммиака можно определить порядок образующихся за год объемов и разгрузок никельсодержащих отходов.

В Узбекистане для конверсии метана используются никельсодержащие катализаторы марок НИАП-12-05 (48% Ni), ГИАП-8 (6-10% NiO), ReForMax (10-12% Ni), НИАП-18 (11-12% Ni), ТО-2 (38-40% NiO) и они хранятся на складах химических предприятий. Общий объем NiO в этих катализаторах составляет – 80 тонн.

Методика. Для разработки отечественной технологии получения высокопрочных катализаторов первичного риформинга природного газа в экспериментах использовали отработанный в промышленных условиях АО «Махам-

Chirchiq» алюмоникелевый катализатор марки ГИАП-8, что представляет собой экструдированный нанесенный катализатор повышенной активностью и содержит 91÷92% Al_2O_3 и 7,5÷8% NiO. Носителем у никельсодержащих катализаторов является окись алюминия, которая представлена в 2-х- и 3-х формах. 2-ая форма оксида алюминия – наиболее устойчивая, содержит около 99% Al_2O_3 и называется корунд. Активная окись алюминия в виде 2-ой формы содержит 80÷99% Al_2O_3 , которую получают прокаливанием гидроксида алюминия. По прочности 2-ая форма Al_2O_3 уступает корунду, но имеет большую поверхность и пористость. А по результатам химического анализа, образцы отработанного катализатора ГИАП-8 содержат, (масс.%): NiO - 6,49÷6,78; Al_2O_3 - 93,70÷93,48. Масспектральный анализ показал наличие Ni - 5,3%, Al - 49,3% и O - 45,4%, что соответствует содержанию 6,73% NiO; и 93,27% Al_2O_3 .

В работе использовали три образца отработанных катализаторов ГИАП-8, составы которых приведены в таблице 2.

Таблица 2

Химический состав образцов отработанных катализаторов ГИАП-8

Образец	Химический состав (масс.%)			
	Al_2O_3	NiO	Al	Ni
1	93.17	6.78	49.33	5.33
2	93.27	6.73	49.38	5.33
3	93.48	6.49	49.49	5.11

Для извлечения никеля из отработанного катализатора использовали азотную кислоту, содержащую 56%-ную HNO_3 производства АО «Махам-Чирчиқ» по ТУ-00203068-15-2014. Исследования по извлечению никеля из отработанных промышленных катализаторов проводили на лабораторной установке, приведенной на рисунке 1.

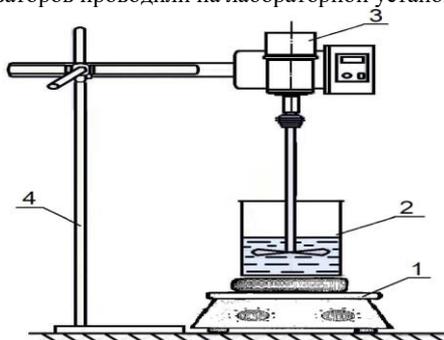


Рис. 1. Лабораторная установка по извлечению никеля из отходного катализатора ГИАП-8:

1 –плитка; 2 – химический стакан; 3–перемешивающее устройство; 4 – штатив.

Результаты исследований. Никель является основным активным компонентом никельсодержащих катализаторов используемых в химической и нефтехимической промышленности марки ГИАП-8, ГИАП-16, R-67, АНМ. Стоимость никельсодержащих катализаторов во многом определяет цена цветного металла-никеля. В мире резко увеличивается потребление никеля, в конце XX века мировое производство никеля возросло с 500 т/год до 1 млн т/год.

Рост дефицита никеля на планете привел к достаточно высокой цене на никель и по данным [2; №18] в конце 1997 года он составил в среднем 5957 \$/т. Такой уровень позволяет организовать рентабельную переработку никельсодержащих промышленных отходов.

На рисунках 2, 3 и 4 представлены результаты рентгенографии, ИК-спектроскопии и микрофотография сканирующей электронной микроскопии отработанного ГИАП-8.

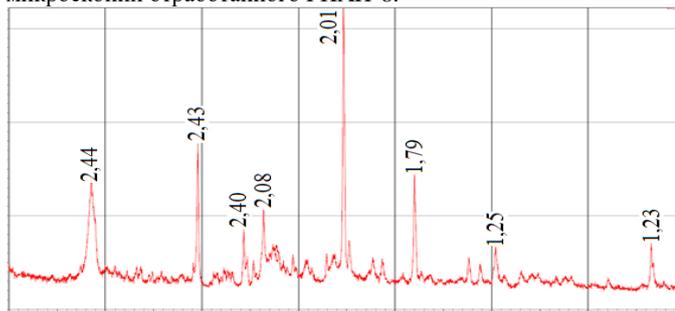


Рис. 2. Рентгенограммы отработанного никельсодержащего катализатор ГИАП-8.

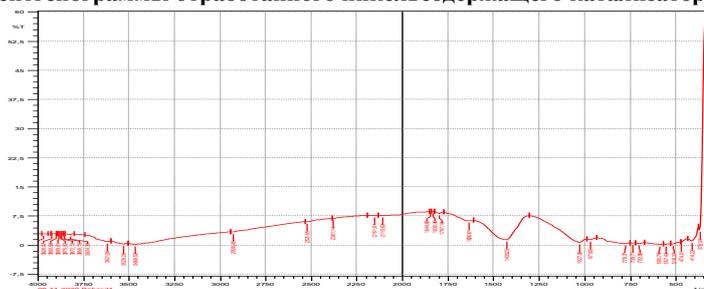


Рис. 3. ИК-спектр отработанного никельсодержащего катализатора ГИАП-8.

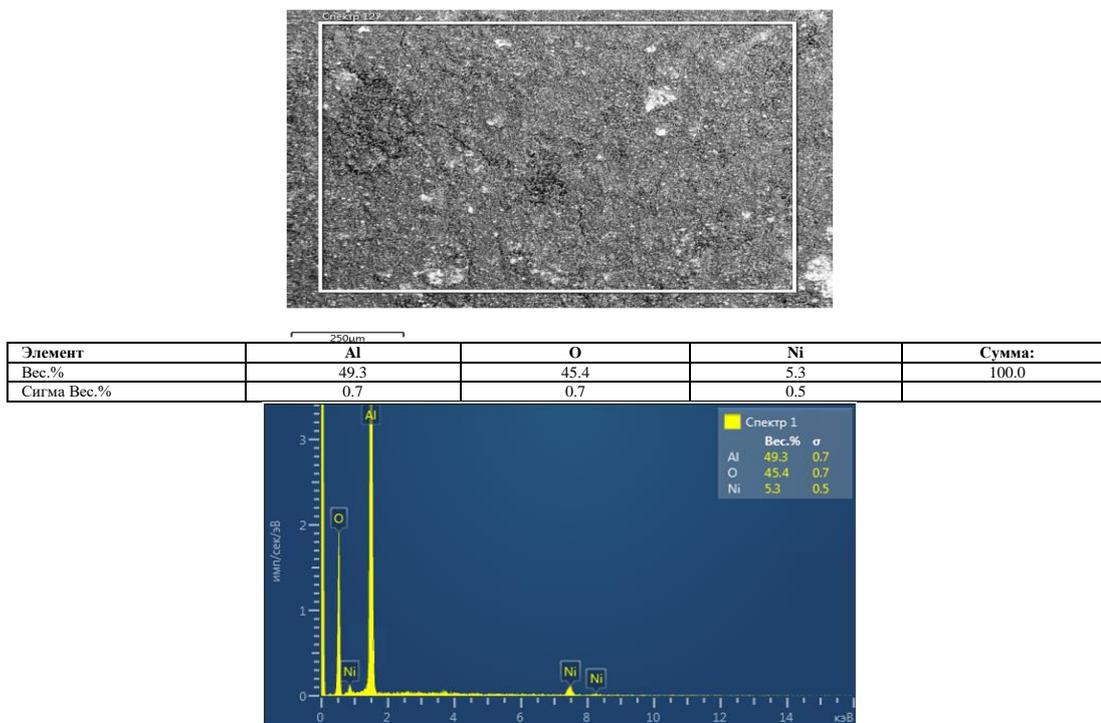


Рис. 4. Микрофотография сканирующей электронной микроскопии отработанного никельсодержащего катализатора ГИАП-8

На рис. 2 приведена рентгенограмма отработанного никельсодержащего катализатора ГИАП-8, на котором имеются интенсивные пики 2,44; 1,79; 1,23 Å, характерные для γ - Al_2O_3 , 2,43; 2,01 Å - для NiAl_2O_4 , 2,40; 2,08; 1,25 Å - для NiO .

На ИК-спектрах (рис. 3) наночастиц шпинели NiAl_2O_4 образована влиятельная и обширная полоса поглощения, обнаруженная примерно в области 3468 см^{-1} , которая может быть связана с колебаниями молекул двойного соединения. Полоса, наблюдаемая на уровне около 1636 см^{-1} , присутствует во всех конфигурациях, которые могут быть отнесены к вибратору изгиба Н-О-Н. Спектр показывает характерные пики сегмента позвоночника примерно на $739\text{--}518 \text{ см}^{-1}$, что обеспечивает кубическую структуру шпинели. Обнаруженный пик при 518 см^{-1} связан с уширением режима колебаний Al-O для октаэдрических координированных ионов Al^{3+} . Общий состав образца NiAl_2O_4 , частоты растяжения металл-кислород (Me-O) находятся в диапазоне от 739 см^{-1} до 518 см^{-1} , что связано с колебаниями связей Al-O и Ni-O-Al [5; 252-260 pp].

Данные микрофотографии сканирующей электронной микроскопии исходного, отработанного никельсодержащего катализатора ГИАП-8 со снятием штрих-рентгенограмм и установлении количественных характеристик, присутствующих в отработанных катализаторах химических элементов (рис. 4). Свидетельствует, что основными элементами являются алюминий, кислород, никель.

Из данных видно, что содержание алюминия, кислорода и никеля составляют: 45,4%, 49,3%, 5,3%, соответственно. Никель в нем находится в виде с алюминием NiAl_2O_4 . Никель из исходных материалов извлекают обычно методами гидрометаллургии или пирометаллургии без перевода соединений никеля в раствор. Известно, основными методами гидрометаллургического извлечения соединений никеля являются кислотное извлечение и растворение соединений никеля в аммонийно-аммиачных растворах [6; 264-266 pp].

Для кислотного извлечения никеля обычно применяют растворы серной, азотной и соляной кислот.

Выбор неорганических кислот объясняется, в первую очередь, их относительной дешевизной и достойностью, связанной с наличием много-тоннажных производств. Кроме того, соли минеральных кислот никеля при обычных температурах обладают высокой растворимостью в воде.

Наиболее высокая растворимость нитрата никеля в воде $94,2 \text{ г}/1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$, и наличие крупнотоннажных производств азотной кислоты на АО «Махам-Чирчиқ», «Навоиазот», «Ферганаазот» позволили выбрать метод извлечения никеля с применением азотной кислоты.

Выбор метода извлечения с применением азотной кислоты из отработанных катализаторов объясняется еще тем, что раствор нитрата никеля может быть использован для производства свежих катализаторов конверсии углеводородных газов. В настоящей работе объектом исследований являлись отработанные никельсодержащие катализаторы ГИАП-8, ГИАП-16, R-67.

Эти отходы отработанных цветных металлов, содержащих катализаторов не перерабатывают, а сдают в качестве лома.

Заключение. Исследованиями извлечения никеля из отработанных промышленных катализаторов серии ГИАП-8 30% азотной кислотой установлена возможность извлечения в раствор 81,05-92,07%, при этом содержание оксида никеля в жидкой фазе достигает 14,56-14,72%. Установлены оптимальные технологические параметры процесса извлечения никеля из катализатора ГИАП-8: Концентрации азотной кислоты 45-50%, нормы кислоты 110%, температуре 30°C , продолжительности процесса извлечения 4 часа. Изучением реологических свойств растворов извлечения показано, что с повышением концентрации азотной кислоты с 20% до 50% плотность повышается с $1,200 \text{ г}/\text{см}^3$ до $1,318 \text{ г}/\text{см}^3$, тогда как вязкость при этом повышается с $0,042 \text{ сПз}$ до $0,055 \text{ сПз}$ при температуре 20°C . Повешение температуры до 80°C приводит к незначительному снижению плотности и вязкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисов С.А. Исследование процесса и разработка технологии извлечения соединений никеля из отработанных катализаторов: Дисс. канд. техн. наук: Нижний Новгород, 2000. - 173 с.
2. Тенденции и перспективы российской экономики в 1997- М.: Институт перспектив перестройки экономики. – 1997. - №18..
3. Development of a technology for obtaining strong carriers and nickel catalysts for the primary reforming of natural gas BI Farmanov, SH Tavashov - *Universum: Engineering Sciences*,(5-5), 2021.
4. The effect of the amount of the Ca-containing component and the modes of heat treatment of the corundum catalyst support has been studied BI Farmanov, SK Tavashov, AT Dadakhodzhaev - *Technical and Technological Modernization of Russia ...*, 2020
5. Development of a technology for the production of aluminum-nickel calcium catalyst for steam conversion of natural gas FB Ilkhomovich, DA Tursunovich - *Asian Journal of Multidimensional Research (AJMR)*, 2020
6. Farmanov B.I., Tavashov Sh.X., Ismailov F.S. Development of production of natural gas primary reforming catalyst. // *International Journal on Integrated Education*. – 2020. - Volume 3. - Issue 9. – pp. 264-266.