УДК: 622.276.75

ORCID ID 0000-0001-5368-3069

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЛЕЙ НИКЕЛЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА.

Дадаходжаев Абдулла Турсунович

Доктор наук, профессор кафедры экологии и охраны окружающей среды ТДТУ.dadaxojayevabdulla@gmail.com

Бобомуродова Муножат Султонмуродовна

Кандидат химических наук, доцент кафедры точных и естественных наук УГН. kimyogar512009@mail.ru

Мирхаитова Наргиза Хайридинова

Лаборант АГМК. kitobmuhammad@gmail.com

Собитов Обид Садритдинович

Докторант ТДТУ, kimyogar512009@mail.ru

Аннотация. В статье приведены результаты переработки отработанных катализаторов содержащих оксид никеля. Гидрометаллугическим способом - раствором серной кислоты при 80-90%, концентрации 20% извлечено 86% оксида никеля. Анализом работы аммиачных производств вычислено общее количество экологически небезопасных отходов - отработанных катализаторов.

Ключевые слова: использованные никелевые катализаторы, металлизация, карбонат никеля, серная кислота

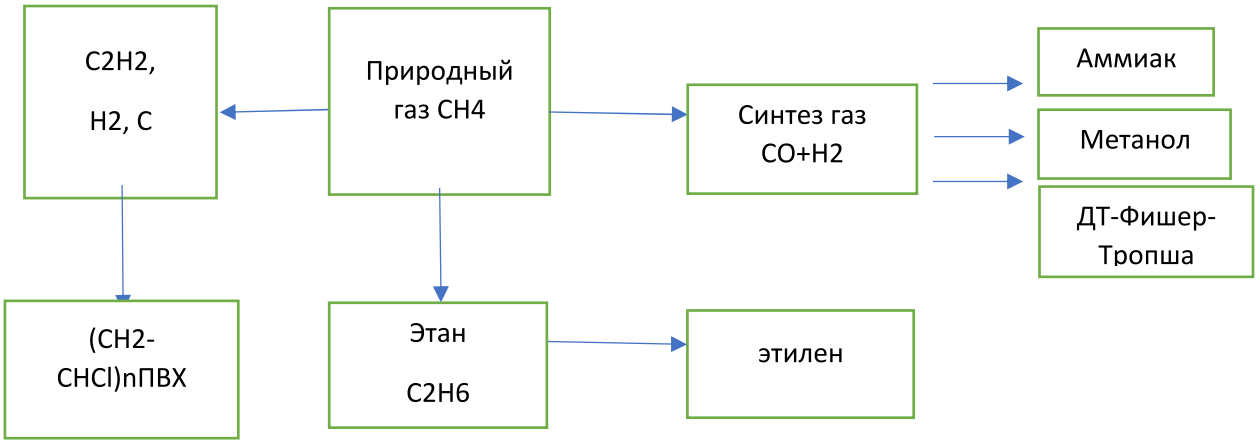
Abstract. The article presents the results of processing spent catalysts containing nickel oxide. Hydrometallurgical method - sulfuric acid solution at 80-90% concentration of 20% extracted 86% of nickel oxide. By analyzing the operation of ammonia production, calculating the total amount of environmentally unsafe catalyst waste.

Key words: used nickel catalysts, metallization, nickel carbonate, sulfuric acid

Введение. Химическая и нефтехимическая промышленность Узбекистана ежегодно перерабатывает более 12,5 млрд. м^3 природного газа на продукты органического и неорганического синтеза [1].

Продукты превращения природного газа в Узбекистане можно представить в следующей схеме:

ISSN 3030-3907



Общий мировой объем производства аммиака более 237 млн. т, установленные мощности по производству аммиака в СНГ 38 млн.т.

Химическая промышленность Узбекистана производит более 2 млн. т. аммиака. Основным потребителем является сельское хозяйство.

При цене 120 (400) $/Т природного газа цена аммиака в мировом рынке составляет 400 – 500 $/ Т.

Стоимость аммиака в два раза меньше чем у дизтоплива.

В перспективе аммиак рассматривают как альтернативное моторное топливо.

Ожидается рост спроса на аммиак к 2050 году в 2 раза [2].

Материалы и методы.

В Узбекистане для увеличения производства аммиака необходимо модернизировать существующее производства. созданные в конце XX века по проекту АМ-76, завершить строительство в Бухарской области нового азотного завода мощностью 500 тыс тонн аммиака, усовершенствования катализаторного производства, локализация производства катализаторов, **комплексная переработка отработанных катализаторов и др**.

В таблице 1 представлено наименование, состав, нормативный срок эксплуатации и количество катализаторов синтеза аммиака для разовой загрузки технологического оборудования.

Таблица 1

Характеристики катализаторов синтез газа и аммиака

ISSN 3030-3907

Наименование катализатора	**Состав, %**	Срок службы, год	Общее количество,т	Количество цветного металла, т	Среднее ежегодное образования отхода, т
1. Катализатор для гидрирования органических соединений (алюмокобальт-молибденовый)	CoO≥4,0 MoO_3≥12,0 F_2O_3≤0,2 Na_2O≤0,1 Al_2O_3≥78-88	4	57	CoO = 2,28 MoO_3= 6,84 Al_2O_3= 50	19
2. Цинковый поглотитель для очистки газов от сернистых соединений.	ZnO 87÷94 S не более 3,0 Mg 65±1,5	1,6	420	ZnO = 373,8	262
3. Катализатор конверсии метана I ступени (никелевые) Reformax-330 . Reformax-210	NiO 11 ±1,5 Al_2O_3не менее 70,0 CaO 8,0±2,0 S не более 0,1	3	79,65	NiO = 8,76	26
4. Никелевый катализатор для конверсии газообразных углеводородов	NiO – 7,5÷1,5 SO_3 – 0,005	4	75	NiO = 5,6	18 ÷19

ISSN 3030-3907

	NiO – 6,0÷10 SO_3 – не более 0,005				
5. Катализатор среднетемпературной конверсии оксида углерода 1ступени /железохромовый/,Shiftmax-100	Fe_2O_3-83÷88 Cr_2O_3 6,6÷7,5 SO_3 не более 0,05	4	584,64	Fe_2O_3 = 514	24
6. Низкотемпературный катализатор конверсии окиси углерода (медь-цинк-алюминовый) Shiftmax-210	CuO-35÷54 ZnO-10÷45 Cr_2O-14±1.5 Al_2O_3-8÷19	3	300	CuO = 162	190
7. Катализатор метанирования ТО-2	NiO-35÷40 MoO 10÷12 CaO 5÷8	5	120	NiO= 48	100
8. Катализатор синтеза аммиака	FeO-31-40 K_2O-0,8-1,2 Al_2O_3 - 2,4-3,8 CaO – 1,9-3,1	5	390	FeO – 234	70 ÷ 80

ISSN 3030-3907

	SiO_2 – 0,7 SO3 – 0,015				
Общее количество отработанного катализатора					709 ÷ 714

Из данных представленных в таблице 1 видно, что при нормативном сроке эксплуатации катализаторов ежегодно может образоваться более 700 т отработанных катализаторов. В их числе более 60 т. оксид никеля и более 370 т оксид цинка.

В отсутствии переработки, утилизации или реализации в сторону за 5 лет накопится более 3,5 тыс.т отработанного катализатора в т.ч. более 300 т оксид никеля и 1850 т оксид цинка

Ранее выполненными исследованиями была показана целесообразность гидрометаллургического выщелачивания оксида никеля из катализаторов первичного и вторичного риформинга [3].

Объектом исследования являлся твердый нерастворимый осадок отработанного никелевого катализатора, карбонат никеля и сернокислый никель.

Элементный состав твердого нерастворимого осадка, солей никеля ($NiCO_3$, $NiSO_4$) определялся на спектрофетометре Riga Kn NEX с GEDXAF. Определение количества NiO в растворе выполнено на фотокалориметре ФЭК-56 в кюветах толщиной 5 см в зеленом фотофильтре длиной волны 440 нм.

В настоящем сообщении приводится результаты переработки никельсодержащих катализаторов метанирования применяемых для тонкой очистки синтеза газа от оксидов углерода.

Результаты и их обсуждения. Исследовано изменение степени извлечения никеля в расттворах серной кислоты. Концентрация серной кислоты изменилась в пределах 5-20 % масс, температура 50-90 ^{0}C время выщелачивания 2-6 часов, размеры частиц катализатора 0,5-1 и 5-6мм, число оборотов электрической мешалки 250-300 об/мин.

Результаты выщелачивания NiO из отработанного катализатора метанирования марки ТО-2 раствором серной кислоты с концентрацией 20%

ISSN 3030-3907

масс, при температуре 80-90 С в зависимости от времени (таблица 2) показана, что степень извлечения достигается 72,7-73,5 %. Обработкой твердого остатка слабым раствором (5% масс) серной кислоты при 80-90 ^{0}C в течении 2 часов достигается 86 % степень извлечения.

Таблица 2

Изменение степени извлечения NiO в зависимости от времени (Сн$_2$о-20%. Т-80-90С, d$_ч$-5-6 мм)

Т, час	Результаты спектрального анализа твердого остатка, %				Степень извлечения NiO, %
	NiO	Al_2O_3	Cr_2O_3	SO_3	
4	91,8	57,9	17,6	4,34	73.5
6	9,49	57,1	18,3	5,33	72.7
	Результаты обработки твердого остатка 5% ным раствором серной кислоты				
2	4,80	70,9	15,5	3,43	86

Из раствора выщелачивания раствором кальцинированной соды и карбоната аммония осаждали соль карбоната никеля.

Промывкой карбоната никеля горячей водой удаляли водорастворимые соли алюминия и хрома.

Анализ результатов исследования

В составе $NiCO_3$ после промывки горячей водой и сушки при 120-130 ^{0}C содержание компонентов следующие ,% масс

NiO-53; Al_2O_3 -4,16; Na_2O-1,05; Cr_2O_3-0,42; SO_3-0,048.

Растворением карбоната никеля в растворе серной кислоты при подогреве с последующей кристаллизацией получен кристаллический $NiSO_4$ с примесями иона алюминия.

Следует отметить, что продукт выщелачивания- карбонат никеля может служить сырьем для производства нового катализатора метанирования, т.к. катализатор получают смешением Al_2O_3+Cr_2O_3+$NiCO_3$.

ISSN 3030-3907

Продолжаются исследования направленные на очистку раствора $NiSO_4$ от примесей до норм ГОСТ 4465-74.

Заключение.

Из отработанного никельсодержащего катализатора метанирования сернокислотным выщелачиванием можно извлекать NiO в виде $NiCO_3$. При осаждении карбоната никеля из сернокислотного раствора выщелачивания образуется карбонат алюминия-водонерастворимая соль что является причиной появления в продукте иона алюминия.

ЛИТЕРАТУРА.

1.Дадаходжаев А.Т., Турабджанов С.М, Коржиков Е.А. Кодиров С. “Газохимия в Узбекистане’’ научно-технологический симпозиум “Гидпроцесса в катализе” 3-6 октябрь 2024 год, г.Сочи.

Сборник тезисов, с. 17-18, Новосибирск 2024 год.

2. Носков А.С. Катализ в нефтегазохимии: современное тренды. Материалы международной научно-технический конференции:“Катализ в промышленности и экология 1-4 ноябрь 2024 г, г Ташкент.

3. Дадаходжаев А.Т., Турабджанов С.М., Бобомуродова М.С., Гуро В.П., Фузайлова Ф.Н., Бозорбоева Д.Б. “Results of studies on extraction of nickel salts from refractory nickel-chromium steel and spent catalysts” "Science and innovation" xalqaro ilmiy jurnali A seriyasi 2024-yil mart soni.

ISSN 3030-3907