

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

Дробоног Наталія Миколаївна

УДК 669.292

**ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ СПОЛУК ВАНАДІЮ ТА МОЛІБДЕНУ З
ВІДПРАЦЬОВАНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків - 2005

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Гринь Григорій Іванович,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
проректор з науково-педагогічної роботи,
м.Харків

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Тошинський Володимир Ілліч,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
завідувач кафедри автоматизації хіміко-
технологічних систем і екологічного
моніторингу, м.Харків

кандидат технічних наук,
Жуковський Тимофій Федорович,
Український науково-дослідний інститут
екологічних проблем, заступник директора
м. Харків

Провідна установа: Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут”, кафедра
технології неорганічних речовин та загальної
хімічної технології, м. Київ

Захист відбудеться “20” квітня 2006 р. о 12 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий “18” березня 2006 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Сахненко М.Д.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Ванадій, молібден та нікель знаходять широке використання в хімічній, металургійній та інших галузях промисловості. Через відсутність діючих підприємств з переробки рудної сировини, яка містить ванадій та молібден, Україна змушена імпортувати сполуки цих металів. Водночас, щорічно в нафтохімічній промисловості утворюється до 15000 тон відпрацьованих нікель-молібденових каталізаторів, що використовуються в процесах гідроочищення нафти. Зазначені відпрацьовані каталізатори містять цінні компоненти в кількостях, достатніх для їх ефективного вилучення: вміст V_2O_5 досягає 7%, MoO_3 - 3%, NiO - 3%, і ці компоненти утворюють складні системи, які потребують додаткового дослідження.

Через багатокомпонентний склад такої сировини в Україні відсутні технології переробки відпрацьованих каталізаторів нафтохімічної промисловості, котрі враховують усі екологічні та економічні вимоги до сучасних технологій.

Створення технології вилучення металів з відпрацьованих нікель-молібденових каталізаторів дозволить не тільки повернути ці компоненти у виробничий цикл, а й суттєво зменшити забруднення навколишнього середовища токсичними відходами. Фізико-хімічні властивості багатокомпонентних систем, що включають перехідні метали, практично повністю відсутні, тому вивчення хімізму та властивостей багатокомпонентних систем, що містять полівалентні та перехідні метали має актуальне наукове значення і дозволить розробити технологію переробки нікель-молібденових каталізаторів та поширити отримані закономірності на інші технології.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ “ХПІ”. Вона пов'язана з виконанням роботи за планом Міністерства освіти і науки України “Вивчення кінетики, механізмів та створення математичних моделей процесів вилучення та осадження металів з багатокомпонентних систем” (М 4522, наказ №6-III від 01.01.2000 р.), а також за господарчим договором з ЗАТ “Северодонецьке об'єднання Азот” (м. Северодонецьк) “Вилучення сполук ванадію з відпрацьованих ванадійвміщуючих каталізаторів” (№45913 від 30.11.2001 р.), у виконанні яких здобувач приймав участь.

Мета та задачі досліджень. Метою роботи є розробка технології отримання сполук ванадію та молібдену з відпрацьованих каталізаторів з одночасною ліквідацією екологічно небезпечних відходів промисловості.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- провести термодинамічну оцінку можливих стадій процесу вилучення компонентів з відпрацьованих каталізаторів;

- дослідити процес термохімічної підготовки відпрацьованого каталізатору до процесу вилучення компонентів;
- вибрати оптимальні реагенти та умови процесу підготовки сировини, вивчити механізм процесу окиснювального випалу;
- вибрати реагенти та провести дослідження процесу розчинення компонентів каталізатору;
- вивчити кінетику розчинення основних сполук відпрацьованого каталізатору;
- дослідити процес осадження сполук ванадію у вигляді товарного продукту;
- запропонувати принципову технологічну схему та вибрати основне обладнання.

Об'єкт дослідження – технологія отримання сполук ванадію та молібдену з відпрацьованих каталізаторів.

Предмет дослідження – фізико-хімічні процеси окиснення, розчинення та осадження сполук ванадію та молібдену.

Методи дослідження. Для рішення поставлених задач використовували комплекс сучасних методів теоретичних та експериментальних досліджень. Статистичну обробку експериментальних даних проводили на базі методів математичної статистики.

Для визначення вмісту компонентів у каталізаторах та в отриманих продуктах використовували хімічні і фізико-хімічні (атомно-абсорбційний, спектральний аналіз, емісійний спектральний, лазерної мас-спектрометрії, рентгенівської дифрактометрії, об'ємний та гравіметричний) методи досліджень. Концентрацію речовин у розчинах визначали з використанням комплексометрії та атомно-адсорбційної спектрометрії. Рентгенофазний аналіз відпрацьованого каталізатора проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН – 3М. Диференційований термічний аналіз каталізаторів проводився на дериватографі F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey фірми MOM (Угорщина).

Дослідження мікроструктури каталізаторів, форми та розміру часток проводили методами оптичної та електронної мікроскопії з використанням оптичного мікроскопу типу “МІК-8” та електронного мікроскопу типу PEM-100У з обробкою даних у програмі Helicon Focus.

Наукова новизна отриманих результатів.

Досліджено і встановлено хімізм та кінетику процесу взаємодії компонентів відпрацьованого каталізатору з киснем повітря. Запропоновано математичну модель процесу окиснювального випалу, яка дозволяє прогнозувати умови перебігу процесу.

Уперше експериментально досліджено багатокomпонентну систему, що містить одночасно сполуки ванадію, молібдену та нікелю у водних розчинах аміаку. Встановлено максимальну концентрацію нікелю, молібдену та ванадію у розчинах аміаку та показано, що вплив ванадію та NH_4^+ на концентрацію молібдену та нікелю в розчині не істотний. Експериментально досліджено вплив концентрації NH_4^+ , молібдену та нікелю на рівноважну концентрацію ванадію в розчині.

Показано, що з концентрованих розчинів молібдену та ванадію у присутності NH_4^+ та нікелю в першу чергу осаджується метаванадат амонію.

Уперше виявлено утворення осаду складу $(\text{NH}_4)_4(\text{NiH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при осадженні сполук молібдену з аміачних розчинів насичених сполуками нікелю, після повного осадження метаванадата амонію. Теоретично обґрунтовано експериментальні залежності між складовими багатокomпонентної системи на основі фізико-хімічних закономірностей процесу осадження кожного із компонентів.

Практичне значення отриманих результатів. На основі проведених досліджень запропоновано послідовність технічних рішень у вигляді принципової схеми отримання сполук ванадію та молібдену з відпрацьованих каталізаторів. Установлено вплив основних технологічних параметрів на процес окиснення компонентів каталізатора, що дозволяє зменшити витрати енергії, досягати високого ступеню випалу. Отримана математична модель процесу окиснювального випалу відпрацьованого каталізатору може бути використана для розрахунку оптимальних умов проведення процесу окиснювального випалу в промислових умовах.

Вивчено процес розчинення основних компонентів відпрацьованого каталізатору у водних розчинах аміаку, отриманих при конденсації парів води та аміаку. Запропоновано умови для осадження окремо сполук ванадію та окремо сполук молібдену у вигляді товарних продуктів. Обрано оптимальні режими для проведення процесів вилучення та осадження в промисловості в оптимальних умовах. У дослідно-промислових умовах на ЗАТ “Севєродонецьке об’єднання Азот” (м. Севєродонецьк) та ТОВ НВК “Алвіго - КС” (м. Севєродонецьк) проведено випробування запропонованої технології. Експериментальні результати підтверджені дослідно-промисловими випробуваннями.

Особистий внесок здобувача. Усі положення дисертації, які виносяться на захист одержані здобувачем особисто. Серед них: експериментальні дослідження з вивчення впливу основних технологічних параметрів на процес окиснювального випалу відпрацьованих каталізаторів. Математична обробка експериментальних даних та отримання математичної моделі процесу окиснювального випалу. Дослідження з вивчення розчинності сполук ванадію та молібдену, а також їхню поведінку при одночасній наявності в розчині. Розроблено принципову технологічну схему процесу отримання сполук ванадію та молібдену з відпрацьованих каталізаторів. На підставі проведених експериментальних досліджень було проведено дослідно-промислові випробування. Сформульовано висновки та рекомендації роботи.

Апробація результатів роботи. Результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на: Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю “Екологія та інженерія. Стан, наслідки, шляхи створення екологічно чистих технологій” (м. Дніпродзержинськ, 2002 р.); Міжнародних науково-технічних конференціях “Інформаційні

технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я” (м. Харків, 2003, 2004 р.); Міжнародній міждисциплінарній науково-практичній конференції “Сучасні проблеми науки та освіти” (м. Алушта, 2004 р.); Міжнародній науково-практичній конференції “Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин” (м. Черкаси, 2004 р.); Міжнародній науково-технічній конференції “Екологія та здоров'я людини. Охорона водного та повітряного басейнів. Утилізація відходів” (м. Бердянськ, 2004 р.); Міжнародній науково-технічній конференції “Хімія та сучасні технології” (м. Дніпропетровськ, 2005 р.); Міжнародній науково-практичній конференції “Екологічна безпека: проблеми та шляхи вирішення” (м. Алушта, 2005 р.). У повному обсязі результати роботи було розглянуто на наукових семінарах кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ “ХП” (2003-2005 рр.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 13 робіт, серед них - 5 статей у фахових виданнях ВАК України, 7 матеріалів конференцій та тез доповідей.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 6 розділів, висновків, 3 додатків. Повний обсяг дисертації дорівнює 157 сторінок, 47 ілюстрацій та 29 таблиць за текстом; 3 додатка на 8 сторінках; 158 найменувань використаних літературних джерел на 14 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, висвітлено наукове та практичне значення отриманих результатів. Поставлено мету і визначено напрямки її досягнення, надано загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної літератури за темою дисертації. Розглянуто основні джерела відходів нафтохімічної промисловості, а також основні види каталізаторів, що містять важкі метали. Проведено аналіз зміни фізико-хімічних властивостей каталізаторів у процесі роботи. Установлено, що в процесі роботи каталізатори втрачають експлуатаційні характеристики і через деякий час відновлення їхніх властивостей неможливо. Проведено аналіз фізико-хімічних властивостей основних компонентів каталізатору та їхніх сполук, присутність яких можлива у відпрацьованому каталізаторі. Розглянуто сучасні способи переробки сировини, що містить полівалентні метали. Аналіз літератури показав, що однією з необхідних стадій у процесі вилучення компонентів є випал сировини у присутності активних добавок з подальшим розчиненням сполук у воді або лужних чи кислотних розчинах. Осадження сполук із розчинів проводять різними методами в залежності від складу отриманого при вилученні розчину. У літературі наводяться данні, що на процес розчинення як сполук ванадію так і молібдену

негативно впливає присутність сполук кальцію та феруму. Показано, що для отримання товарних продуктів ванадію та молібдену при виборі розчинника слід звернути увагу на розчини аміаку.

Таким чином, визначено напрямок наукових досліджень дисертаційної роботи. Для з'ясування шляхів переводу компонентів каталізатора в розчинну форму необхідно виконати термодинамічну оцінку можливого складу відпрацьованого каталізатору та взаємодії компонентів каталізатору з киснем; провести дослідження складу відпрацьованого каталізатора на різних стадіях переробки та експериментальні дослідження процесу окиснювального випалу каталізатора; дослідити багатокомпонентну систему, що містить одночасно сполуки ванадію, молібдену та нікелю у водних розчинах аміаку; провести експериментальні дослідження процесів вилучення компонентів каталізатора у розчин та вивчити процес осадження сполук ванадію та молібдену з робочих розчинів і на підставі проведених досліджень запропонувати послідовність технологічних рішень у вигляді принципової технологічної схеми.

У другому розділі приведено результати досліджень основних фізико-хімічних властивостей та складу відпрацьованого Ni-Mo каталізатору, марки GR-25P, що використовувався в процесі очищення нафти від сполук сірки. Установлено, що відпрацьований каталізатор практично не має відкритих пор та має високу міцність порівняно з каталізатором, який не був в експлуатації.

Дослідження масового складу відпрацьованого каталізатору показало, що він містить до 20% вуглеводнів, які представлені фракціями до C₃₆; 1,5% молібдену, 1,3% нікелю, а також ванадій в кількості 3,6%, а масовий вміст сірки та вуглецю складає 4,8 та 4,3% відповідно.

Рентгенофазовим аналізом встановлено, що у відпрацьованому каталізаторі ванадій знаходиться у вигляді сульфідів ванадію та сульфідів ванадію - молібдену.

Проведений термогравіметричний аналіз показав, що в межах температур 333 - 473 К проходить видалення вуглеводнів за рахунок випаровування, при температурах 613-723 К відбувається окиснення вуглеводнів, вуглецю та сульфідів металів до сульфатів та оксидів металів. При температурах 873-1073 К проходить окиснення сульфатів металів до оксидів.

Установлено, що властивості складових відпрацьованого каталізатору не дозволяють проводити вилучення компонентів без попередньої обробки, тому для вилучення компонентів з відпрацьованого каталізатору запропоновано попереднє видалення вуглеводнів, вуглецю та сполук сірки за допомогою випалу киснем повітря.

У третьому розділі проведено термодинамічні дослідження зміни складу каталізатору в процесі роботи та оцінка термодинамічної імовірності протікання твердофазних реакцій між компонентами відпрацьованого каталізатору та киснем і з'ясовано, що в процесі випалу при температурі більше 573 К ймовірне окиснення сульфідів та карбідів металів до оксидних сполук ванадію, молібдену та нікелю у вищих ступенях окислення.

Експериментальні дослідження фазових перетворень відпрацьованого каталізатору при різних температурах випалу (табл.1) показали, що перехід сульфідних сполук в оксидні проходить при температурі вищій, ніж розрахункова. Це пов'язано з тим, що при температурах менше 773 К відбувається видалення вуглеводнів з пор каталізатору без зміни фазового складу каталізатору.

Таблиця 1

Фазовий склад відпрацьованого каталізатора при різних температурах випалу, $\phi=60$ хв

| Т, К | Фазовий склад |
|------|---|
| 298 | $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{V}_{5.15}\text{S}_8, \text{V}_5\text{S}_8, \text{V}_3\text{S}_4, \text{MoVS}_4$ |
| 393 | $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{V}_{5.15}\text{S}_8, \text{V}_5\text{S}_8, \text{V}_3\text{S}_4, \text{MoVS}_4$ |
| 573 | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{V}_{5.15}\text{S}_8, \text{MoVS}_4$ |
| 773 | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{MoV}_2\text{O}_{7.5}, \text{V}_x\text{O}_y$ |
| 973 | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{Ni}_{0.5}\text{V}_6\text{O}_{15}, (\text{Ni}, \text{Mo})_x\text{V}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{15}$ |
| 1073 | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{Ni}_{0.5}\text{V}_6\text{O}_{15}, (\text{Ni}, \text{Mo})_x\text{V}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{15}$ |

Результати досліджень впливу розміру часток на процес випалу відпрацьованого каталізатору показали, що при температурі 873 К та часі 60 хвилин оптимальний розмір часток становить 0,25-0,5 мм. Використання в процесі випалу часток $>0,5$ мм призводить до неповного окиснення внутрішнього шару часток каталізатору, а зменшення розміру часток $<0,25$ мм суттєво не підвищує повноту випалу.

Дослідження з вивчення впливу об'ємної швидкості повітря на процес випалу каталізатору (рис.1) для розміру часток 0,35 мм та при температурі 873 К показало, що підвищення об'ємної швидкості повітря різко збільшує втрати маси та зменшує час випалу, але подальше підвищення швидкості повітря з 3800 до 7900 год^{-1} суттєво не збільшує повноту випалу. Експериментально встановлено, що зменшення об'ємної швидкості повітря менше 3800 год^{-1} призводить до неповного видалення з каталізатора сполук сірки, що вказує на те, що процес термічної обробки складається з двох процесів: першого - видалення вуглеводнів з пор каталізатора та другого - окиснення компонентів каталізатора (вуглеводнів, вуглецю та сполук сірки). При цьому перебіг процесу видалення вуглеводнів можливий без участі кисню, а для видалення вуглецю та сполук сірки з каталізатору

необхідний кисень, який може бути доставлений в зону реакції тільки після повного видалення вуглеводнів з пор каталізатора.

На підставі проведених досліджень запропоновано математичну модель процесу випалу відпрацьованого каталізатору, в якій основним вихідним технологічним параметром прийнято втрати маси відпрацьованого каталізатору в процесі окиснювального випалу:

$$\Delta m = \Delta m_1 \cdot (1 - e^{-a_1 \cdot \tau}) + \Delta m_2 \cdot \left(\frac{1 - e^{-a_2 \cdot \tau}}{1 + e^{-a_2 \cdot \tau - \Delta \tau}} \right)$$

де Δm – загальні втрати каталізатора в процесі випалу, %;

$\Delta m_1, \Delta m_2$ – масові втрати при протіканні першого та другого процесів, %;

a_1, a_2 – коефіцієнти, що визначають час перебігу першого та другого процесів відповідно, хв^{-1} ;

$\Delta \tau$ – час початку другого процесу, хв;

τ – час випалу каталізатора, хв.

Залежності кожного з коефіцієнтів загальної математичної моделі від часу випалу, об'ємної швидкості повітря та розміру часток дозволили кількісно визначити закономірності процесу випалу.

З'ясовано, що коефіцієнти Δm_1 та Δm_2 показують втрати маси відпрацьованого каталізатору відповідно при видаленні вуглеводнів та окисненні вуглецю і сполук сірки. Згідно розрахунків за моделлю, сумарні втрати маси при повному протіканні обох процесів залишаються постійними і складають 41% мас. Збільшення розміру часток та зменшення об'ємної швидкості повітря

призводить до збільшення втрат маси за рахунок видалення вуглеводнів, що зменшує значення Δm_1 . При цьому швидкість першого процесу різко збільшується зі збільшенням об'ємної швидкості повітря та зменшується зі збільшенням розміру часток каталізатору.

Відповідно, втрати маси за рахунок окиснення (Δm_2) збільшуються при збільшенні об'ємної швидкості повітря та зменшенні розміру часток каталізатору, що узгоджується з попередніми висновками щодо хімізму процесу. При цьому

швидкість другого процесу також знижується при збільшенні розміру часток каталізатору. Коефіцієнт Δf показує час початку другого процесу і залежність його від технологічних параметрів вказує на те, що збільшення розміру часток та зменшення швидкості першого процесу призводить до більш пізнього початку процесу видалення вуглецю та сполук сірки, що пов'язано зі збільшенням часу дифузії вуглеводнів із зерна каталізатора до його поверхні.

Порівняння експериментальних та розрахованих значень (рис. 2) показує достатньо високу адекватність математичної моделі, котра враховує вплив основних технологічних факторів на процес окиснювального випалу та характеризується коефіцієнтом регресії, який дорівнює 0,9988.

Таким чином, дослідження процесу випалу відпрацьованого каталізатору і розрахунки за математичною моделлю показали, що для повного видалення вуглеводнів та сполук сірки з каталізатору необхідне подрібнення каталізатору до розміру не більше 0,5 мм, підтримання температури в інтервалі 773 - 873 К на протязі 60 хвилин.

У четвертому розділі досліджено розчинність сполук ванадію, молібдену та нікелю в розчинах аміаку та у нейтральному середовищі.

Установлено, що розчинність V_2O_5 зі збільшенням температури зростає та досягає максимального значення при концентрації аміаку в розчині 60 г/л та температурі 333 К (рис.3). Вивчення розчинності NH_4VO_3 показало, що зі збільшенням концентрації аміаку до 60 г/л та підвищенні температури процесу, розчинність NH_4VO_3 збільшується та складає 23 г/л у перерахунку на V_2O_5 . Установлено, що рівноважна концентрація в перерахунку на V_2O_5 для V_2O_5 і NH_4VO_3 у

водних розчинах аміаку практично не відрізняється і при температурі 333 К досягає 22 г/л.

Це можна пояснити тим, що розчинність V_2O_5 визначається розчинністю більш термодинамічно стійкого в розчині NH_4VO_3 і у підсумку розчинність V_2O_5 дорівнює розчинності NH_4VO_3 . На основі кінетичних залежностей процесу розчинення сполук ванадію встановлено (рис.4), що розчинення V_2O_5 проходить у декілька етапів: хімічна взаємодія V_2O_5 з розчином аміаку, утворення піро - та ортованадатів та подальший їх перехід у метаванадат амонію. Таким чином, оскільки залежність розчинності V_2O_5 від часу розчинення проходить через мінімум (рис.4), тому процес розчинення повинен складати до 7 хвилин або більше 40 хвилин.

Вивчення процесу розчинення сполук молібдену у водних розчинах показало, що подібно до розчинення V_2O_5 наявність аміаку є важливим фактором для збільшення розчинності MoO_3 . У випадку повної відсутності NH_4^+ розчинність MoO_3 досягає лише 12 г/л у порівнянні з 350 г/л у водному розчині з вмістом аміаку 60 г/л. При дослідженні кінетики процесу розчинення MoO_3 встановлено, що процес розчинення є також багатостадійний: на першій стадії концентрація MoO_3 у розчині може досягати 400 г/л, на другій стадії, яка триває 10 хвилин, концентрація зменшується в 1,7 раза, що пов'язано з утворенням полімолібдатів та на третій стадії концентрація MoO_3 у розчині сягає 150 г/л і залишається далі без змін. Таким чином, експериментально встановлено, що оптимальний час процесу розчинення MoO_3 складає 10 хвилин при температурах вище 293 К.

Експериментальні дослідження розчинності NiO показали, що його розчинність майже не залежить від концентрації аміаку і не перевищує 0,05 г/л при температурі 298 К та концентрації аміаку 60 г/л. Тому, при рекомендованих умовах розчинення сполук ванадію та молібдену, кількість переведеного в розчин нікелю буде не більше 10 % від сумарного вмісту нікелю в каталізаторі.

Таким чином, при виборі оптимальних технологічних умов стадії вилучення компонентів каталізатору у розчин аміаку впершу чергу необхідно враховувати оптимальні умови для розчинення сполук ванадію та молібдену.

Для вивчення взаємного впливу компонентів багатокомпонентної системи $V-Mo-Ni-NH_4^+-H_2O$ на розчинність кожного з компонентів ця система була розділена на декілька підсистем з фіксованим вмістом одного або двох компонентів. Встановлено, що найбільш значні зміни відбуваються у підсистемі $V-Mo$: у випадку збільшення концентрації ванадію в розчині до насичення, розчинність сполук молібдену зменшується на 25 % та складає (у перерахунку на MoO_3) 260 замість 350 г/л, а при насиченні розчину сполуками молібдену, зменшується концентрація ванадію (в перерахунку на V_2O_5) з 15 до 6,9 г/л за рахунок осадження метаванадату амонію.

У розчинах аміаку, що одночасно містять $Mo-Ni$, вплив нікелю подібний до впливу ванадію - підвищення концентрації нікелю до насичення зменшує концентрацію MoO_3 в розчині до 260 г/л. Експериментально встановлено, що при одночасному насиченні розчину сполуками ванадію та нікелю, зниження концентрації молібдену менше 260 г/л не відбувається, при цьому максимальна концентрація ванадію становить 6,9 г/л, а концентрація нікелю - 0,048 г/л.

Для оптимізації процесу осадження сполук ванадію в промислових умовах було проведено більш детальне дослідження впливу сполук молібдену на розчинність сполук ванадію в розчинах з концентрацією MoO_3 2-200 г/л і вмістом аміаку 60 г/л. З рис. 5 видно, що максимальний вміст ванадію в розчині досягається при концентрації MoO_3 у розчині 2 г/л і становить, у перерахунку на V_2O_5 , 13 г/л. Зі збільшенням концентрації MoO_3 у розчині більше 50 г/л вміст ванадію падає у 3,5 рази до 4,2 г/л V_2O_5 . Температура в інтервалі 298-333 К на цей процес майже не впливає.

При зменшенні концентрації аміаку в розчині до 1 г/л (рис. 5, крива 2) максимальна концентрація ванадію становить 6 г/л, а мінімальна лише 1 г/л (у перерахунку на V_2O_5). При цьому в розчині утворюється осад, рентгенофазний аналіз якого показав, що його основною фазою є NH_4VO_3 без домішок молібдену та нікелю.

Таким чином, отримані закономірності вказують на доцільність проведення вилучення сполук ванадію та молібдену розчинами з концентрацією аміаку 60 г/л та MoO_3 100 г/л при температурах вищих 298 К на протязі 10 або 60 хвилин, а осадження метаванадата амонію проводити в розчинах з концентрацією аміаку 1 г/л при температурі 298 К.

У п'ятому розділі приведено результати дослідження перевірки запропонованих технологічних рішень по отриманню сполук ванадію та молібдену з відпрацьованих Ni-Mo каталізаторів, які пройшли стадію випалу, в трьох типах реакторів: апаратах об'ємного, проточного типу та запропонованому апараті комбінованого типу.

Дослідження процесу вилучення компонентів в апаратах об'ємного типу проводились у скляному реакторі періодичної дії з мішалкою. У реактор зі зразками каталізатору добавлявся водний розчин з заданою концентрацією аміаку у співвідношенні T:P=1:25. При вилуженні на протязі 60 хвилин при температурі 298 К розчином з вмістом аміаку 60 г/л ступінь вилучення ванадію досягає 50 %, а збільшення температури до 333 К призводить до збільшення ступеня вилучення ванадію до 63%. Як і для розчинності чистих сполук ванадію в інтервалі температур 298-333 К ступінь вилучення залежить від концентрації аміаку у водному розчині, але при температурі 333 К вплив концентрації аміаку на процес розчинення зменшується.

Для молібдену ступінь вилучення при температурі 333 К та концентрації аміаку 200 г/л досягає 90%, а концентрація нікелю в розчині не залежить від температури і зростає до 0,130 г/л при

вмісті аміаку в розчині більше 100 г/л, в результаті чого ступінь вилучення нікелю не піднімається більше 19%.

Таким чином, оптимальними параметрами при вилученні компонентів з відпрацьованих каталізаторів в апаратах об'ємного типу є проведення процесу у три стадії при концентрації аміаку у розчині 60 г/л при температурі 333 К на протязі 60 хвилин.

Дослідження процесу вилучення компонентів каталізатора в апаратах проточного типу проводились у проточному реакторі з шаром каталізатору, через який проходив водний розчин з концентрацією аміаку від 30 до 240 г/л. Згідно результатам експериментальних досліджень при 298 К у розчині з вмістом аміаку 60 г/л ступінь вилучення сполук ванадію досягає 60%, а молібдену та нікелю – 80 та 29% відповідно.

Таким чином, встановлено, що вилучення компонентів з каталізатору в апаратах проточного типу є більш ефективним порівняно з апаратами об'ємного типу і процес вилучення сполук ванадію та молібдену необхідно проводити при температурі не менше 298 К. Але апарати проточного типу мають великий гідравлічний опір при малому розмірі часток, утворення великих кількостей розчину з малою концентрацією компонентів, складності в організації технологічного процесу та інше. Тому був запропонований апарат, який дозволяє об'єднати два процеси: вилучення компонентів із шару сировини у розчин та концентрування сполук ванадію та молібдену в цьому розчині.

Модель апарату було виконано у вигляді циліндричного реактору, у кубі якого кипів розчин аміаку заданої концентрації. У верхній частині колони на теплообміннику конденсувалася пара водного розчину аміаку, що утворювалася при кипінні розчину і проходила через шар каталізатору, який було розташовано в середній частині колони. Розчин збагачувався сполуками ванадію, молібдену та нікелю і збирався в кубі колони. Концентрацію аміаку в кубі апарату підтримували такою, щоб при конденсації у верхній частині утворювався розчин аміаку необхідної концентрації.

У результаті досліджень встановлено, що збільшення концентрації аміаку призводить до зростання вмісту ванадію в розчині кубу колони. При цьому при концентрації аміаку більше 60 г/л ступінь вилучення ванадію досягає 80 % вже за 20 хвилин, при менших концентраціях аміаку час, необхідний для досягнення 95% вилучення становить 60 хвилин. Ступінь вилучення молібдену та нікелю практично не залежать від концентрації аміаку і за 60 хвилин досягає 99% та 33 % відповідно. Таким чином, запропонований апарат показав більшу ефективність вилучення компонентів і його рекомендовано в якості основного апарату стадії вилучення компонентів із відпрацьованого каталізатору.

Кінцевою стадією переробки каталізатору є отримання товарного продукту з розчинів, що утворюються в кубі колони. Експериментальні дослідження осадження сполук ванадію та молібдену показали, що при продуванні повітрям розчинів кубу колони з вмістом: аміаку – 60, MoO_3 - 103,

нікелю - 0,15 та ванадію - 7,72 г/л (у перерахунку на V_2O_5) через 15 хвилин концентрація аміаку в розчині зменшилась до 1 г/л і при температурі 298 К у розчині утворився осад розміром часток 0,1-0,2 мм. За результатами рентгенофазного аналізу основною фазою осаду є метаванадат амонію NH_4VO_3 , з домішками сполук молібдену та нікелю 0,31% та 0,033% відповідно. Чистота NH_4VO_3 згідно даних мас-спектрального аналізу складає 99,42 %. При подальшому концентруванні розчину після відділення NH_4VO_3 до вмісту в ньому MoO_3 у кількості 200 г/л випав осад, рентгенофазний аналіз якого показав, що основою його фазою є сполука $(NH_4)_4(NiH_6Mo_6O_{24}) \cdot 5H_2O$. Перекристалізація $(NH_4)_4(NiH_6Mo_6O_{24}) \cdot 5H_2O$ в розчинах аміаку дозволяє отримати осад, згідно рентгенофазного аналізу основною фазою якого є $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$.

Таким чином, проведені дослідження дозволили розробити принципову послідовність стадій для отримання чистих сполук ванадію та молібдену з відпрацьованих каталізаторів.

У шостому розділі проаналізовано зміну складу каталізатору на всіх стадіях переробки та запропоновано принципову технологічну схему одержання сполук ванадію та молібдену з відпрацьованих каталізаторів, що ґрунтується на результатах попередніх досліджень.

Зміни складу каталізатора в процесі вилучення з нього компонентів за результатами мас-спектрального аналізу наведено у табл.2.

Таблиця 2

Результати мас-спектрального аналізу каталізатору, %мас.

| Елемент | Вихідний каталізатор | Відпрацьований каталізатор | Каталізатор після випалу, T=873 К, φ=60 хв | Каталізатор після вилучення компонентів |
|---------------------|----------------------|----------------------------|--|---|
| C | 0,105 | 4,301 | 0,035 | 0,244 |
| S | 0,275 | 4,802 | 0,341 | 0,12 |
| V | 0,007 | 3,601 | 6,17 | 0,101 |
| Ni | 0,941 | 1,30 | 1,71 | 2,553 |
| Mo | 2,571 | 1,5 | 2,78 | 0,05 |
| Al | 49,325 | 44,43 | 42,63 | 50,34 |
| O | 45,912 | 39,5 | 45,27 | 46,16 |
| Na | 0,253 | 0,04 | 0,5 | 0,027 |
| Ca | 0,195 | 0,08 | 0,05 | 0,104 |
| P | 0,1803 | 0,05 | 0,3 | 0,061 |
| Mn, Cu | 0,0017 | 0,0017 | 0,001 | 0,005 |
| B, N, K, Cr, Co, Ga | 0,012 | 0,2163 | 0,012 | 0,042 |
| Si, Mg, Cl, F, Fe | 0,222 | 0,178 | 0,201 | 0,193 |

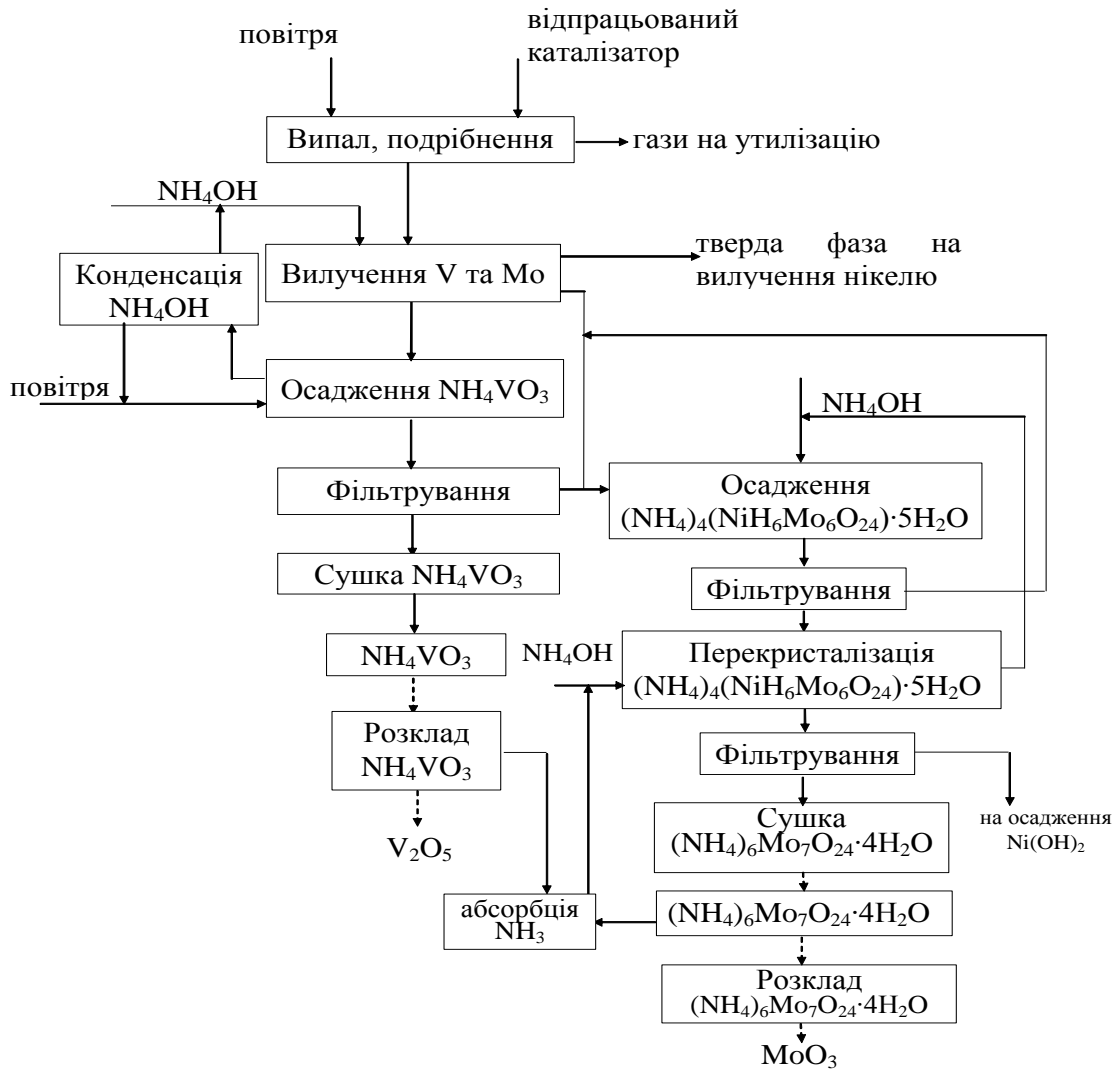


Рис.6. Принципова технологічна схема отримання сполук ванадію та молібдену з відпрацьованих каталізаторів.

Відпрацьований каталізатор надходить на стадію випалу (рис.6), де відбувається окиснення, подрібнення каталізатору та відсів фракції менше 0,5 мм. Температура випалу підтримується на рівні 773-873 К, об'ємна швидкість повітря 3800 год⁻¹. Гази, що містять 0,5-1,3 % SO_2 і 5-10 % CO_2 , проходять стадію абсорбування зворотними розчинами. Після стадії випалу каталізатор надходить у реактор, де проходить вилучення сполук ванадію та молібдену аміачними розчинами. Після вилучення сполук ванадію та молібдену тверда фаза іде на переробку для вилучення сполук нікелю, а з насиченого ванадієм розчину видаляється аміак, в результаті чого в розчині випадає осад метаванадата амонію. Парі аміаку, проходячи конденсатор, повертаються у вигляді розчину аміаку на стадію вилучення сполук з каталізатору. Осад NH_4VO_3 відфільтровується та направляється на сушку для отримання кінцевого продукту. Фільтрат розподіляється на дві частини: перша частина повертається в апарат для підтримки необхідної концентрації молібдену в розчині, а друга – на

осадження сполук молібдену. Осад $(\text{NH}_4)_4(\text{NiH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ відділяють та направляють на перекристалізацію, а фільтрат іде на осадження сполук нікелю.

Запропоновано основне обладнання для стадії термічної обробки та вилучення сполук з каталізатору. Усі запропоновані апарати закритого типу та обладнуються системою відводу газів. Таким чином, у технологічній схемі виключається попадання шкідливих газів у навколишнє середовище та передбачається замкнутий цикл за рідкими потоками.

На підставі розрахунку матеріальних потоків запропонованої технологічної схеми та запропонованого обладнання було розраховано техніко-економічні показники виробництва. При потужності виробництва 200 тон на місяць з вартістю обладнання близько 1,7 млн. грн. прибуток складає 2663 грн на 1 тону переробленого каталізатору або 5859568 грн/рік.

У додатках приведено результати розрахунку матеріальних потоків, розрахунок економічних показників запропонованої технології, акти впровадження наукових розробок на ЗАТ «Севєродонецьке об'єднання Азот» (м. Севєродонецьк) та ТОВ НВК «Алвіго - КС» (м. Севєродонецьк).

ВИСНОВКИ

Дисертаційна робота присвячена розробці технології отримання сполук ванадію та молібдену з відпрацьованих каталізаторів, яка дозволяє отримувати важливу хімічну продукцію та зменшити шкідливий вплив промислових токсичних відходів.

1. Досліджено склад відпрацьованого Ni-Mo каталізатору та встановлено, що до його складу входять сульфід ванадію та сульфід ванадію-молібдену, вуглець та вуглеводні.

2. Проведено термодинамічний аналіз реакцій компонентів каталізатору в процесі роботи та взаємодії з киснем. Теоретично обґрунтовано повний перехід сульфідних та карбідних сполук компонентів каталізатора в оксиди вищих ступенів окиснення при взаємодії з киснем повітря. Отримано експериментальне підтвердження теоретичних розрахунків на реальному відпрацьованому каталізаторі.

3. Експериментально досліджено процес окиснювального випалу каталізатору за допомогою кисню повітря. Установлено, що оптимальна температура процесу випалу складає 773-873 К, а розмір часток каталізатору повинен бути не більше 0,5 мм. Показано, що температура випалу повинна підтримуватися в інтервалі 773-873 К, тому що утворення оксидів металів проходить при температурах не нижче 773 К, а при температурах вищих 873 К можлива сублімація MoO_3 . Показано, що оптимальна об'ємна швидкість повітря становить 3800 год^{-1} . Встановлено послідовно-паралельний хімізм процесу окиснювального випалу. Розроблено математичну модель процесу, яка дозволяє розрахувати показники в залежності від технологічних параметрів,

проводити оптимізацію технологічного процесу та розраховувати матеріальні та теплові баланси процесу окиснювального випалу.

4. Встановлено, що при розчиненні V_2O_5 і NH_4VO_3 у водних розчинах аміаку концентрація ванадію (в перерахунку на V_2O_5) практично не відрізняється. Експериментально показано, що максимальна концентрація складає 22 г/л (в перерахунку на V_2O_5) при вмісті аміаку в розчині 60 г/л. Установлено, що процес розчинення V_2O_5 відбувається у три етапи: хімічна взаємодія V_2O_5 з розчином аміаку, утворення піро - та ортованадатів та подальший їх перехід у метаванадат амонію.

5. Досліджено розчинність сполук молібдену у водних розчинах аміаку та у воді, встановлено, що при концентрації аміаку до 60 г/л розчинність сполук молібдену є максимальною і становить 400 г/л. Вивчено кінетику процесу розчинення MoO_3 та встановлено, що процес розчинення MoO_3 у розчинах аміаку багатостадійний: на першій стадії концентрація MoO_3 у розчині може досягати 400 г/л, на другій стадії, яка триває 10 хвилин, концентрація зменшується в 1,7 раза, що пов'язано з утворенням полімолібдатів та на третій стадії стабілізується значення концентрації MoO_3 у розчині на рівні 150 г/л.

6. Досліджено багатокомпонентну систему V-Mo-Ni- NH_4^+ - H_2O та вплив компонентів на розчинність кожного з компонентів. Установлено, що найбільш значні зміни відбуваються у підсистемі V-Mo- NH_4^+ - H_2O . Так, концентрація ванадію в розчині зменшується в 3,5 рази при підвищенні концентрації MoO_3 у розчині більше 50 г/л. Установлено, що при зменшенні концентрації аміаку в розчині до 1 г/л концентрація ванадію в розчині, що містить молібден, також зменшується до 1 г/л (в перерахунку на V_2O_5).

7. Запропоновано реактор, який дозволяє поєднувати два процеси: вилучення компонентів з шару каталізатора у розчин та концентрування сполук ванадію та молібдену у цьому розчині. Використання апарату такого типу дозволяє ліквідувати кристалізацію NH_4VO_3 у шарі каталізатору, що дозволяє збільшити реальний ступінь вилучення сполук ванадію до 99 %.

8. Досліджено процес кристалізації сполук ванадію з робочих розчинів з високим вмістом молібдену. Установлено, що одержаний осад є NH_4VO_3 чистотою 99,42%. Показано, що осад з робочого розчину, після виділення NH_4VO_3 , має склад $(NH_4)_4(NiH_6Mo_6O_{24}) \cdot 5H_2O$, який після перекристалізації переходить у чистий $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$.

9. Запропоновано принципову технологічну схему та основне обладнання для отримання сполук ванадію та молібдену з відпрацьованих каталізаторів. На підставі розрахунку матеріальних потоків запропонованої технологічної схеми та запропонованого обладнання розраховано техніко-економічні показники виробництва. При потужності виробництва 200 тон на місяць з вартістю обладнання близько 1,7 млн. грн. прибуток складає 2663 грн на 1 тону переробленого каталізатору або 5859568 грн/рік.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Гринь Г.И., Козуб П.А., Дробоног Н.Н. Изучение процесса удаления органических веществ из отработанных Ni-Mo катализаторов // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2003. –Т.1, №11. – С. 45-48.

Здобувачем проведено дослідження складу відпрацьованого катализатору та вивчено процес окислювального обпалу катализатору.

2. Гринь Г.И., Козуб П.А., Дробоног Н.Н. Исследование растворения соединений молибдена различной степени окисления в водных растворах // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2004. – №13. – С. 93-96.

Здобувачем проведено дослідження процесу розчинення сполук молибдену в присутності сполук ванадію.

3. Козуб П.А., Гринь Г.И., Дробоног Н.Н. Термическая обработка отработанных Ni-Mo катализаторов // Восточно –Европейский журнал передовых технологий. – Харьков. – 2005. - № 3/2 (15). – С.110-114.

Здобувачем досліджено вплив температури та розмір часток катализатору на процес окислювального обпалу.

4. Гринь Г.И., Козуб П.А., Дробоног Н.Н. Исследование процесса извлечения соединений ванадия из вторичного сырья аммиачными растворами // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2005. - №3. – С.70-74.

Здобувачем проведено дослідження впливу концентрації аміаку на розчинність сполук ванадію та запропоновано технологічне рішення процесу вилуження компонентів відпрацьованого катализатора.

5. Гринь Г.И., Козуб П.А., Дробоног Н.Н. Изучение совместной растворимости соединений ванадия и молибдена в растворах аммиака// Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2005. – №52. – С. 172-175.

Здобувачем запропоновано технологічне рішення процесу вилучення сполук ванадію з розчинів, що містять ванадій та молибден.

6. Коробец О.В., Дробоног Н.Н., Козуб П.А., Гринь Г.И. Исследование процесса извлечения соединений ванадия кислыми окислительными растворами // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2003. –Т.1, №11. – С.69-72.

Здобувачем досліджено вплив технологічних параметрів на процес вилуження сполук ванадію розчинами сірчаної кислоти.

7. Козуб П.А., Дробоног Н.Н., Гринь Г.И. Изучение процессов взаимодействия компонентов отработанных Ni-Mo катализаторов с кислородом воздуха // Анотації доповідей XI міжнародної науково-практичної конференції “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2003. – С. 26.

Здобувачем досліджено вплив технологічних параметрів на процес окислювального обпалу відпрацьованого катализатора.

8. Гринь Г.И., Козуб П.А., Дробоног Н.Н. Рокицький Б. Оцінка економічної та екологічної доцільності переробки відпрацьованих катализаторів // Матеріали 5-й міжнародної междисциплинарной науково-практичної конференції “Современные проблемы науки и образования”. – Алушта, Харків. -2004. – С. 29.

Здобувачем проведено аналіз технології переробки відпрацьованих катализаторів з одержанням товарних продуктів.

9. Гринь Г.И., Дробоног Н.Н., Козуб П.А. Разработка технологии переработки отработанных Ni-Mo катализаторов // Збірник наукових праць міжнародної науково-практичної конференції “Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин”. – Черкаси. – 2004. – С. 40-41.

Здобувачем проведено дослідження основних процесів технології переробки відпрацьованих катализаторів.

10. Дробоног Н.Н., Козуб П.А., Гринь Г.И. Исследование растворимости соединений молибдена различной степени окисления в водных растворах // Анотації доповідей XII міжнародної науково-практичної конференції “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2004. – С. 35.

Здобувачем досліджено процес розчинення сполук молібдену у водних розчинах аміаку.

11. Гринь Г.И., Козуб П.А., Дробоног Н.Н., Рокицький Б., Вуйтович Е. Технология комплексной переработки никель-молибденового катализатора // Сборник научных трудов XII международной научно-технической конференции “Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов”. – Бердянск, Харків. – 2004. – Т.Ш. – С. 626-629.

Здобувачем запропонована принципова послідовність технології вилучення компонентів з відпрацьованих катализаторів з одержанням хімічних продуктів.

12. Дробоног Н.Н., Козуб П.А., Гринь Г.И. Исследование выщелачивания ванадия и молибдена из отработанных катализаторов аммиачными растворами // Тези доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції студентів і аспірантів та молодих вчених “Хімія і сучасні технології”. – Дніпропетровськ. – 2005. – С.42.

Здобувачем проведено дослідження вилучення сполук ванадію та молібдену розчинами аміаку.

13. Козуб П.А., Гринь Г.И., Дробоног Н.Н. Исследование комплексной переработки отработанных Ni-Mo катализаторов, содержащих ванадий // Збірник наукових статей міжнародної науково-практичної конференції “Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення”. – Алушта, Харків. – 2005. – Т. II – С. 48-50.

Здобувачем проведено аналіз методів вилучення сполук перехідних металів з відпрацьованих катализаторів.

АНОТАЦІЇ

Дробоног Н.М. Технологія отримання сполук ванадію та молібдену з відпрацьованих катализаторів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2005.

Дисертація присвячена розробці технології отримання сполук ванадію та молібдену з відпрацьованих катализаторів з одночасною ліквідацією екологічно небезпечних відходів промисловості.

У дисертації проведено термодинамічні дослідження з вивчення взаємодії компонентів відпрацьованого катализатора з киснем. Проведено дослідження з вивчення впливу параметрів на процес окиснювального випалу відпрацьованого Ni-Mo катализатора: температури, розміру часток, об’ємної швидкості повітря та терміну процесу. На підставі отриманих даних запропоновано математичну модель процесу окиснювального випалу.

Вивчено розчинність сполук ванадію, молібдену та нікелю при одночасній їх присутності в розчині аміаку та встановлено, що присутність сполук молібдену істотно впливає на розчинність сполук ванадію. Запропоновано реактор, який дозволяє поєднувати два процеси та ліквідує кристалізацію NH_4VO_3 у шарі катализатора. Досліджено процес кристалізації сполук ванадію та молібдену. Встановлено, що в розчинах з високим вмістом молібдену утворюється осад NH_4VO_3 чистотою 99,42% та осад, що має склад $(\text{NH}_4)_4(\text{NiH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, з якого можна отримати чистий $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Запропоновано принципову технологічну схему та основне обладнання для отримання сполук ванадію та молібдену з відпрацьованих катализаторів. Розраховано економічні показники запропонованої технології.

Ключові слова: відпрацьовані катализатори, окиснювальний випал, розчинення, осадження, сполуки ванадію, молібдену, технологія.

Дробоног Н.Н. Технология получения соединений ванадия и молибдена из отработанных катализаторов. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. - Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2005.

Диссертация посвящена разработке технологии получения соединений ванадия и молибдена из отработанных катализаторов с одновременной ликвидацией опасных отходов промышленности.

Проведены термодинамические исследования по изучению взаимодействия компонентов отработанного катализатора с кислородом. Проведены экспериментальные исследования по изучению влияния параметров: температуры, размера гранул, расхода воздуха и времени обжига на процесс окислительного обжига отработанного катализатора. На основании полученных данных и установленного механизма предложена математическая модель процесса окислительного обжига, которая учитывает влияние размера гранул, объемной скорости воздуха и времени обжига.

Установлен механизм процесса растворения соединений ванадия в водных растворах аммиака. Выявлены и установлены особенности процессов растворения соединений ванадия, молибдена и никеля при их одновременном присутствии в растворе аммиака. Установлены максимальные концентрации никеля, молибдена и ванадия в растворах аммиака и показано, что влияние ванадия и NH_4^+ на концентрацию молибдена и никеля в растворе не значительное, в то время как присутствие соединений молибдена в растворе существенно влияет на растворимость соединений ванадия. Содержание ванадия в растворе уменьшается в 3,5 раза при повышении концентрации MoO_3 в растворе больше 50 г/л. Установлено, что при снижении концентрации аммиака в растворе до 1 г/л концентрация ванадия в растворе, который содержит молибден, также уменьшается до 1 г/л (в пересчете на V_2O_5).

Предложен аппарат, позволяющий совмещать два процесса: извлечения компонентов из слоя катализатора и концентрирования раствора соединениями ванадия и молибдена. Установлено, что извлечение в таком аппарате компонентов из отработанного катализатора предотвращает кристаллизацию NH_4VO_3 в слое катализатора.

Выявлены и изучены особенности процессов осаждения соединений ванадия и молибдена при одновременном их присутствии в растворе в присутствии соединений никеля. Установлено, что при осаждении соединений ванадия происходит образование NH_4VO_3 с чистотой 99,42%. Соединения молибдена образуют осадок состава $(\text{NH}_4)_4(\text{Ni}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, который требует дальнейшей переработки для получения чистого $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Предложена принципиальная технологическая схема и основное оборудование для получения соединений ванадия и молибдена из отработанных катализаторов с получением продуктов ликвидных на химическом рынке Украины.

Разработанная технология прошла промышленное испытание на ЗАО “Северодонецкое объединение Азот” (г. Северодонецк) и ООО НПК “Алвиго-КС” (г. Северодонецк).

Ключевые слова: отработанные катализаторы, окислительный обжиг, растворение, осаждение, соединения ванадия, молибдена, технология.

Drobonog N.N. Technology of recovery of vanadium and molybdenum substances from the spent catalysts. – Manuscript.

The thesis for a candidate's degree of technical science by specialty 05.17.01 – technology of inorganic substances. – National technical university “Kharkiv polytechnic institute”, Kharkiv, 2005.

The thesis are devoted for the technology of recovery of vanadium and molybdenum substances from the spent catalysts what simultaneously includes the elimination of the hazard wastes of chemical production.

The thesis contains the results of the thermodynamic investigations of interaction between components of spent catalysts with carrier and oxygen of air. The influence of temperature, part dimention, weight hour space velocity of air and time on the process of roasting of spent Ni-Mo catalyst was studied and based on this data and determined chemistry of reaction the mathematical model of the technological process which are took into account all technological factors are proposed.

Combined solubility of vanadium, molybdenum and nickel substances in the ammonium solutions was investigated and determined that presence of molybdenum substances considerably influences to solubility of vanadium substances. Crystallization of vanadium and molybdenum substances are studied. It is established that from solutions with high concentration of molybdenum the depositions which contains NH_4VO_3 with 99.4% and $(\text{NH}_4)_4(\text{NiH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ are precipitated. Last deposition needs additional recrystallization for obtaining of pure $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. New reactor which allows to combine of processes of extraction of value substances and its next crystallization and which prevents undesirable crystallization of NH_4VO_3 in catalyst layer is proposed.

Process flowsheet and basic equipment for recovery of vanadium and molybdenum substances from spent catalyst are proposed and economic indexes for proposed technology are calculated.

Elaborated technology was successfully tested on Close Joint Stock Company “Severodonetsk Azot Association” (Severodonetsk) and NPK “Alvigo-KS” Ltd. (Severodonetsk).

Key words: spent catalysts, oxidation roasting, solution process, precipitation, vanadium and molybdenum substances, technology.