

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

На правах рукопису

Суворін Олександр Вікторович



УДК 66.935.4:546(004.18)

**СУМІЩЕНІ ПРОЦЕСИ  
В ТЕХНОЛОГІЇ УТИЛІЗАЦІЇ МЕТАЛОВМІСНИХ  
КАТАЛІЗАТОРІВ**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Харків – 2011

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Технологічному інституті Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєвєродонецьк) Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України.

Науковий консультант:

Доктор технічних наук, професор  
**Савенков Анатолій Сергійович**,  
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» (м. Харків), професор кафедри технології неорганічних речовин, каталізу та екології

Офіційні опоненти:

Доктор технічних наук, професор  
**Астрелін Ігор Михайлович**,  
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут» (м. Київ), завідувач кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології

Доктор технічних наук, професор  
**Сорока Петро Гнатович**,  
Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» (м. Дніпропетровськ), завідувач кафедри процесів та апаратів хімічної технології.

Доктор технічних наук, професор  
**Ворожбіян Михайло Іванович**,  
Українська державна академія залізничного транспорту, завідувач кафедри охорони праці та навколишнього середовища

Захист відбудеться « 20 » жовтня 2011 р. о 12.00 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 « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2011 р.

Вчений секретар

Спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Розвиток виробництв основного органічного і неорганічного синтезу, нафтопереробки та "екологічного" каталізу потребує збільшення потужності виробництв і розширення асортименту каталізаторів. Дефіцит і високі ціни на традиційну сировину викликали необхідність використання компонентів металовмісних відпрацьованих каталізаторів для виробництва свіжих.

На сьогодні в промисловому обігу знаходиться не більше, як 35% металів, що входять до складу каталізаторів. Найбільш поширеній в світовій практиці металургійній переробці піддають відпрацьовані каталізатори, що містять Fe, Cr, Ni, Cu, Zn з одержанням металів або сплавів, які не є безпосередньою каталізаторною сировиною. Гідрометалургійними методами утилізують каталізатори, що містять W, Mo, Co, Ni, Cu, Pd, Pt і Ag з отриманням солей металів, які можуть бути використані як традиційна каталізаторна сировина.

Технологіями більшості каталізаторів передбачено утворення великої кількості газів, що відходять, і містять не більше 1÷2% об оксидів нітрогену (II, IV), на нейтралізацію яких витрачається еквімолярна кількість товарного NH<sub>3</sub>. В результаті ступінь використання сировини, за рахунок повної втрати аніонної складової, в більшості технологій каталізаторів не перевищує 65%.

Для України, що не має промислових запасів руд кольорових металів, актуальним є суміщення процесів в технології утилізації двох видів промислових відходів - відпрацьованих каталізаторів і нітрозних газів з отриманням каталізаторної сировини – розчинів нітратів металів, а також регенерації каталізаторів. Це дозволить замкнути промисловий цикл з аніонної та катіонної складової сировини й підвищить екологічну безпеку каталізаторних виробництв.

Створення наукових основ і розробка ресурсозберігаючих суміщених процесів в технології утилізації металовмісних каталізаторів є науково-практичною проблемою і визначили напрям дисертаційної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалася у відповідності до багатогалузевої науково-технічної програми "Нові хімічні речовини і матеріали малотоннажного виробництва для заміни тих, що імпортуються", затвердженою Кабінетом Міністрів України (розпорядження №899-р від 27.10.1993 р.); Програмою використання відходів виробництва і споживання на період до 2005 р., ухваленою Кабінетом Міністрів України № 668 від 28 червня 1997 р. і доповненнями до неї (Ухвала Кабінету Міністрів України № 1033 від 15 червня 1999 р). За темами: «Розроблення технології та впровадження комплексної системи переробки відпрацьованих каталізаторів» (№ Д.Р. 0103U007501, Міністерство промислової політики України) та «Доопрацювання результатів випробувань дослідно-промислової установки для вилучення нікелю з відпрацьованих механічно міцних алюмонікелевих каталізаторів на ТОВ НВК «АЛВІГО-КС» (№ Д.Р. 0104U004640, Міністерство промислової політики України).

Дослідження проводилися в рамках держбюджетних НДР: «Дослідження кінетики вилучення металів з відпрацьованих каталізаторів розчинами нітратної кислоти низької концентрації та за допомогою оксидів нітрогену» (№ Д.Р. 0108U001316, Міністерство освіти і науки України), «Розробка технології утилізації відпрацьованих електролітів і промислових стічних вод гальванічних виробництв» (№ Д.Р. 0104U000392, Міністерство освіти і науки України), «Дослідження гасячих властивостей каталізаторів» (№ Д.Р. 0106U006054, Міністерство освіти і науки України), «Квантово-хімічні дослідження реакційної здатності оксидів нітрогену в окислювально-відновлювальних процесах» (№ Д.Р. 0107U010438, Міністерство освіти і науки України); тематичних планів робіт Технологічного інституту Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Сєвєродонецьк) впродовж 1998 – 2010 років, де здобувач був відповідальним виконавцем та керівником.

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є розробка наукових основ технологій суміщеної утилізації нітрозних газів, що відходять і відпрацьованих каталізаторів, їх регенерації, що забезпечують матеріалозбереження та комплексне використання сировини. Для вирішення цієї проблеми були поставлені наступні задачі:

- провести аналіз зміни в промислових умовах фізико-хімічних властивостей і технічних характеристик свіжих і відпрацьованих каталізаторів, встановити причини дезактивації каталізаторів;
- провести термодинамічну оцінку реакцій взаємодії компонентів відпрацьованих каталізаторів і оксидів нітрогену у водному середовищі;
- вивчити процеси взаємодії компонентів відпрацьованих каталізаторів з оксидами нітрогену (II, IV) в розчинах;
- розробити методику розрахунку рівноважної концентрації оксидів нітрогену в суміщеному хемосорбційно-екстракційному процесі, що враховує концентрацію утворюваної нітратної кислоти та швидкість її витрачання на екстракцію металів з відпрацьованих каталізаторів;
- розробити технології суміщених процесів утилізації відпрацьованих каталізаторів і оксидів нітрогену з отриманням каталізаторної сировини;
- провести дослідно-промислові випробування технологій і установок для суміщеної утилізації нітрозних газів, що відходять, і відпрацьованих каталізаторів;
- розробити математичні моделі процесів сумісної утилізації двох видів промислових відходів: відпрацьованих каталізаторів і нітрозних газів, що відходять, з отриманням каталізаторної сировини;
- створити наукові основи суміщених хемосорбційно-екстракційних процесів для утилізації двох видів промислових відходів: відпрацьованих каталізаторів та нітрозних газів, що відходять;
- провести техніко-економічну оцінку процесів сумісної утилізації нітрозних газів, що відходять та відпрацьованих каталізаторів.

**Об'єкт дослідження** – технології сумісної утилізації відпрацьованих каталізаторів і нітрозних газів.

**Предмет дослідження** – фізико-хімічні основи суміщення процесів хемосорбції оксидів нітрогену (II, IV) низької концентрації та екстракції металів з відпрацьованих каталізаторів з отриманням розчинів нітратів металів для використання у виробництві каталізаторів.

**Методи дослідження.** Систематизація фізико-хімічних властивостей, кінетики, технологічних параметрів процесів базується на фундаментальних теоретичних основах технології неорганічних речовин. Визначення фізико-хімічних властивостей каталізаторів, структури та морфології поверхні, ідентифікації різних фаз використовувались: рентгенофазовий (РФА) аналіз (як довідковий матеріал використовували картотеку Об'єднаного комітету дифракційних стандартів GPTS), диференціальний термічний (ДТА) та диференціальний термогравіметричний аналіз (ДТГ), спектральна фотометрія, растрова електронна мікроскопія, метод низькотемпературної адсорбції азоту та ртутна порометрія; для визначення хімічного складу й фізичних властивостей рідкої та газової фаз – хроматографія, полум'яна фотометрія, пікнометрія, кондуктометрія, потенціометрія, титриметрія. Математична обробка вперше отриманих експериментальних даних здійснювалась за допомогою пакетів прикладних програм Mathcad та Matlab.

Дослідження активності і селективності свіжих, відпрацьованих і регенерованих каталізаторів проведені з використанням установок і методик, передбачених відповідними ТУ на каталізатори.

Дослідження гідродинамічних і технологічних параметрів суміщених процесів хемосорбції оксидів нітрогену і екстракції металів в розчин з відпрацьованих каталізаторів проведені з використанням спеціально створених в ТІ СНУ ім. В. Даля (м. Сєверодонецьк) експериментальних установок та укрупненої установці на ТОВ НВК АЛВІГО-КС (м. Сєверодонецьк).

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає у комплексному дослідженні і створенні наукових основ суміщених процесів в технології утилізації каталізаторів, що містять метали. Вперше:

- виявлені фізико-хімічні закономірності зміни у металовмісних каталізаторах під впливом реакційного середовища окислювальних та відновлювальних процесах: активності, пористої структури, фазового складу, механічної міцності і розподілу нанесених домішок;

- теоретично обґрунтовано і експериментально підтверджено досягнення високих ступенів хемосорбції оксидів нітрогену з концентрацією від 0,01 до 2% об з відхідних газів, водними суспензіями відпрацьованих каталізаторів з Ni-, Pd-, Co-, Ag- вмісними фазами та екстракції металів у вигляді нітратів за рахунок високої реакційної здатності металевих та оксидно-металевих фаз каталітично-активних компонентів;

- встановлено, що найбільшу реакційну здатність по відношенню до оксидів нітрогену (II, IV) і  $\text{HNO}_3$  мають метали, меншу – оксиди металів. Сполуки шпінельного типу з оксидами нітрогену у водному середовищі не взаємодіють;

- показано, що взаємодія каталізаторів, які містять Ag і Pd з нітратною кислотою концентрацією менше за 1 моль/л, яка утворюється в суміщеному процесі, супроводжується утворенням нітратів металів і молекулярного азоту, а відпрацьовані каталізатори, які містять Co і Ni - утворенням нітратів металів і амонію, що пов'язано зі збільшенням їх стандартного електродного потенціалу;

- запропоновані раціональні технологічні умови проведення суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу в системах з каталізаторами, що містять Ni, Pd, Co, Ag і які забезпечують на 80÷90% утилізацію металі;

- на підставі теорії стаціонарних реакцій знайдені та обґрунтовані рівноважні концентрації оксидів нітрогену (II, IV) у суміщеному хемосорбційно-екстракційному процесі, яка враховує механізм взаємодії в системах «оксиди нітрогену – вода – компоненти відпрацьованих каталізаторів», пов'язані зі швидкостями утворення та витрачання нітратної кислоти;

- створені кінетичні та математичні моделі хемосорбції оксидів нітрогену і екстракції у водний розчин нікелю, кальцію, паладію, кобальту і срібла у вигляді нітратів з відпрацьованих каталізаторів нанесеного і змішаного типів з урахуванням фізико-хімічних властивостей компонентів, гідродинамічних умов та тепло- й масообміну, що дозволяють розрахувати суміщені процеси в широкому інтервалі зміни технологічних параметрів;

- створені наукові основи для розробки технологій суміщених процесів хемосорбції оксидів нітрогену та екстракції металів з відпрацьованих каталізаторів з одержанням або каталізаторної сировини, або регенерації каталізаторів з подальшим використання в хімічній промисловості.

**Практичне значення отриманих результатів** полягає у розробці:

- кінетичних і математичних моделей для розрахунків технологічних режимів хемосорберів-ексртакторів та запропонованих технологічних схем сумісної утилізації відпрацьованих каталізаторів і нітрозних газів;

- нових технологічних процесів та ресурсозберігаючих технологій сумісної утилізації відпрацьованих каталізаторів, що містять Ni, Pd, Co та Ag нанесеного й змішаного типів і оксидів нітрогену з відхідних газів, що дозволяють повернути в промисловий обіг 70÷90% металів відпрацьованих каталізаторів та 60÷70% нітрат-складової каталізаторної сировини (патенти України № 7878 від 06.12.2004, № 15033 від 28.11.2005; № 36434 від 15.05.2008; № 44421 від 02.02.2009 та № 46638 від 03.08.2009).

Створена дослідно-промислова установка для вилучення паладію з відпрацьованих каталізаторів АПК-2 на СДВП "Сєверодонецький Азот". Регенеровано 2100 кг каталізатора АПК-2, який пройшов випробування в реакторі каталітичного знешкодження газів виробництва нітратної кислоти, що відходять. Ступінь очищення газів від оксидів нітрогену склала 99,5%, що відповідає існуючим нормам.

Створена дослідно-промислова установка вилучення нікелю з відпрацьованих алюмонікелевих каталізаторів на ТОВ НВК "АЛВІГО-КС"

(м. Сєвєродонецьк). Перероблено 250 *t* каталізатора ГІАП-3-6Н і отримано каталізаторної сировини (113,2 *t* розчину нітрату нікелю і 174,9 *t* носія  $Al_2O_3$ ), що відповідають ТУ. Економічний ефект від впровадження розроблених технологій склав 2,5 *млн. грн.* в цінах 2004 року.

В ТІ СНУ ім. В. Даля (м. Сєвєродонецьк) результати досліджень використані в навчальному процесі при викладанні дисциплін за напрямами підготовки 6.051301 – Хімічна технологія та 6.040106 – Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування.

**Особистий вклад здобувача.** Всі основні результати дисертації, які виносяться на захист, розроблені здобувачем особисто. Серед них:

- узагальнення результатів теоретичних досліджень фізичних і хімічних взаємодій в трифазних системах « $NO_2$ ,  $NO$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  –  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Pd$ ,  $Ag$ , і їх оксиди,  $Al_2O_3$  –  $H_2O$ ,  $HNO_3$ , нітрати металів». Здобувач теоретично обґрунтував і експериментально підтвердив досягнення високих ступенів розділення основних компонентів і домішок у відпрацьованих каталізаторах;

- проведення, узагальнення і систематизація результатів досліджень фізико-хімічних властивостей та технічних характеристик алюмонікелевих, алюмопаладієвих, кобальт-вмісних й пемзосрібних каталізаторів, що змінюються в процесі експлуатації;

- на підставі проведених теоретичних і експериментальних досліджень виявлено особливості взаємодії металевих нікелю, кобальту, срібла та паладію з розчинами нітратної кислоти з концентрацією до 1 *моль/л*, запропоновано умови окремого вилучення компонентів відпрацьованих каталізаторів при проведенні суміщених процесів, визначено раціональні технологічні режими регенерації каталізаторів, що містять метали;

- розроблення технологічних схем для суміщених процесів утилізації нітрозних газів, що відходять, і відпрацьованих каталізаторів нанесеного та змішаного типів;

При безпосередній участі здобувача проведені дослідно-промислові випробування, визначений економічний ефект від впровадження розроблених процесів.

**Апробація результатів роботи.** Основні результати роботи доповідались і обговорювались на: III-тій Українській науково-технічній конференції по каталізу (Сєвєродонецьк, 2002 р.); виїзній сесії Наукової Ради по проблемам "Неорганічна хімія" НАН України (Луганськ, 2002 р.); конференції «Науково-технічні аспекти використання відходів кольорової металургії, в тому числі алюмінієвої промисловості і суміжних з нею виробництв» (с. Жобрин, м. Рівне 2002 р.); Міжнародній науково-технічній конференції "Вітчизняний та міжнародний досвід поводження з відходами виробництва та споживання" (Київ, 2003 р.); IV-тій Українській науково-технічній конференції по каталізу (м. Яремне, 2004 р.); IV-тій Російській конференції "Проблеми дезактивації каталізаторов" (Омськ, Росія, 2004 р.); Міжнародному симпозиумі "Recycling, Waste Treatment and Clean Technology" (Мадрид, Іспанія, 2004 р.); V-тій міжнародній науково-технічній конференції по каталізу "Укркаталіз-V" (Київ, 2006 р.); III-тій Українській науково-

технічній конференції з технології неорганічних речовин (Дніпропетровськ, 2006 р.) ; Міжнародному симпозиумі Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology REWAS-2008, (Канкун, Мексика, 2008 р.) ; IV-тій Українській науково-технічній конференції по технології неорганічних речовин «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин» з міжнародною участю (Дніпродзержинськ, 2008 р.); Twin World Congress and World Resources Forum, Technologies for Materials Recycling and Re-Integration R`09 (Давос, Швейцарія, 2009 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (Мінськ, Беларусь, 2010 р.).

**Публікації.** По темі дисертації опубліковано 55 наукових робіт. Серед них: 1 монографія, 32 статті в наукових фахових виданнях України та Росії, 5 патентів України.

**Об'єм дисертації і структура.** Дисертаційна робота складається із вступу, 6 розділів, висновків, 11 додатків. Повний обсяг дисертації складає 349 сторінок. Серед них: 120 рисунків по тексту, 5 рисунків на 5 сторінках, 64 таблиці по тексту, 3 таблиці на 4 сторінках, 11 додатків на 40 сторінках, 230 найменувань використаних джерел на 27 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, освітлено наукове і практичне значення отриманих результатів; поставлені завдання і визначені напрями їх досягнення, приведена загальна характеристика роботи.

**Перший розділ** присвячений аналізу науково-технічної літератури за темою дисертації. Проаналізовані світові обсяги виробництва і утилізації каталізаторів. Розглянуті способи утилізації відпрацьованих каталізаторів і відходів їх виробництва, перспективних та реалізованих в промисловості. Проаналізована комплексність використання сировини в виробництвах каталізаторів.

Встановлено, що Світовий ринок каталізаторів на сьогодні оцінюється в \$ 15÷20 млрд, проте в промисловому обігу знаходиться не більше як 35 % металів, що входять до складу каталізаторів. Найбільш поширеній в світовій практиці металургійній переробці піддають Fe-, Cr-, Ni-, Cu-, Zn- вмісні каталізатори з отриманням металів або сплавів, які не є традиційною каталізаторною сировиною. Гідрометалургійні технології реалізовані, в основному, для влучення з відпрацьованих каталізаторів металів платинової групи, W, Mo, Co, Ni та Cu з одержанням сульфатів, хлоридів, карбонатів, гідроксокарбонатів і рідкіше – нітратів, які можуть бути використані як традиційна каталізаторна сировина.

Одержання з металів традиційної каталізаторної сировини – розчинів нітратів металів, пов'язано з витратами товарної  $\text{HNO}_3$ . При цьому не менш, як 20 % мольн  $\text{HNO}_3$  за рахунок протікання хімічних реакцій перетворюється на, переважно  $\text{NO}$  та  $\text{NO}_2$ , які потребують утилізації. Крім того, більшість технологій каталізаторів нанесеного типу включають стадію



терморозкладання, яка також супроводжується утворенням нітрозних газів, що відходять. На нейтралізацію зазначених оксидів нітрогену необхідно витратити еквімолярну кількість товарного аміаку. Внаслідок цього, аніонна складова традиційної каталізаторної сировини втрачається повністю, а сумарний ступінь використання сировини в каталізаторних виробництвах не перевищує 65%.

Суміщення процесів утилізації відпрацьованих каталізаторів і нітрозних газів, що відходять, дозволить утримувати в промисловому обігу каталізаторну сировину, що містить й катіонну і аніонну складові і підвищить екологічну безпеку виробництв каталізаторів.

Наявність суттєвої різниці у фізико-хімічних властивостях і технічних характеристиках відпрацьованих каталізаторів обумовлено не лише розбіжностями складів та технологій приготування, але й умовами експлуатації. Комплексні дані про зміну основних характеристик каталізаторів залежно від умов їх експлуатації відсутні. Концентрація оксидів нітрогену в газах, що відходять, у тому числі і каталізаторних виробництв, як правило, не перевищує 1÷2 % об при ступені окиснення 70÷80%. Процеси і кінетика взаємодії оксидів нітрогену, при такій їх низькій концентрації, з компонентами відпрацьованих каталізаторів у присутності води з отриманням розчинів нітратів металів, які мають бути основою суміщеного процесу досліджені недостатньо. Відсутність необхідних даних для розробки суміщених технологій подібного роду з'явилася предметом для широкої дискусії.

**У другому розділі** приведені результати комплексного аналізу складу і фізико-хімічних властивостей проб відпрацьованих каталізаторів основного органічного і неорганічного синтезу нанесеного і змішаного типів, що містять Ni, Pd, Co та Ag. Хімічними і фізико-хімічними методами аналізу встановлено, що основними домішками, які вносяться при експлуатації, є сполуки Na, K, Ca, Fe, S, Cl, P, Si і вуглецеві відкладення. Їх кількість, в порівнянні зі свіжими каталізаторами, зростає від 3 до 40 разів і сягає 11,7% мас. Співвідношення основних компонентів каталізаторів в процесі їх експлуатації не змінюється. Сконцентровані домішки на зовнішній поверхні гранул каталізаторів. Частка домішок знаходиться в хімічно зв'язаному стані з макрокомпонентами каталізатора. Порівнянням даних про зміну фізико-хімічних і технічних характеристик каталізаторів встановлений взаємний вплив щільностей ( $mg/m^2$ ) забруднення отрутами ( $m_o$ ) та блокуючими ( $m_{bl}$ ) домішками, а також рекристалізації каталітично активних компонентів ( $D$ ) на залишкову активність відпрацьованих каталізаторів. Так, повна дезактивація каталізаторів нанесеного типу настає при співвідношеннях щільності забруднення отрутами і блокуючими домішками, описуваних залежностями:

$$\text{алюмонікелеві каталізатори: } m_o = 0,092 \cdot (1230 - m_{bl}), \quad (1)$$

$$\text{алюмопаладієві каталізатори: } m_o = 0,084 \cdot (169,7 - m_{bl}), \quad (2)$$

а каталізаторів СНП - при співвідношеннях щільності забруднення блокуючими домішками ( $m_{\text{бл}}$ ) щільності науглецювання ( $m_{\text{с}}$ ):

$$m_{\text{бл}} = 0,698 \cdot (0,049 - m_{\text{с}}). \quad (3)$$

Для каталізаторів змішаного типу граничні рівні дезактивації за рахунок отруєння ( $m_{\text{о}}$ ), блокування ( $m_{\text{бл}}$ ) та рекристалізації каталітично активних фаз ( $D$ ) визначаються співвідношенням:

$$1 = 0,2D + 0,878m_{\text{о}} + 0,272m_{\text{бл}}. \quad (4)$$

У відпрацьованих каталізаторах можна очікувати до  $0,25 \div 0,34\%$  мас отруйливих домішок, переважно сполук сульфуру та хлору, й до  $0,5 \div 11,7\%$  мас суми блокуючих домішок, переважно сполук феруму, лужних і лужноземельних металів.

Показано, що наявність високої механічної міцності відпрацьованих каталізаторів нанесеного типу ГИАП-8, ГИАП-3-6Н, REFORMEKS-8, К-905, К-87, АПК-2 та СНП, наявність розвиненої пористої структури, характерної для носія, переважний металевий стан каталітично активних компонентів, створюють передумови для розробки технологій не лише отримання каталізаторної сировини, але й реактивації каталізаторів. Каталізатори ГИАП-16, НКМ-1, Н2-90 та інших змішаного (співосаженного) типу, зважаючи на значну втрату механічної міцності можуть бути перероблені тільки в каталізаторну сировину.

**У третьому розділі** наведені описи розроблених установок, методик експериментів і результати досліджень кінетики екстракції водорозчинних домішок з відпрацьованих каталізаторів. Експериментально встановлено, що трикратне водне промивання відпрацьованих каталізаторів ГИАП-8 та ГИАП-3-6Н протягом 20 хвилин кожна при  $353\text{ K}$  й масовому співвідношенні вода/каталізатор  $(P/T) = (6 \div 8)/1$  дозволяє досягти ступенів вилучення домішок (% мас):  $\text{Na}^+ + \text{K}^+ - 85$ ;  $\text{Ca}^{2+} - 41$ ;  $\text{SO}_4^{2-} - 20$ ;  $\text{Cl}^- - 15$ .

Спеціально проведеним експериментом методом диску, що обертається, встановлено, що для усунення зовнішньо-дифузійного опору, лінійна швидкість руху газової або рідкої фаз відносно шару гранул каталізатора повинна становити не менш за  $240\text{ м/годину}$ . Процеси екстракції традиційно розглядаються в рамках теорії «сфери, що стискається», в досліджуваних умовах екстракція водорозчинних домішок описується рівнянням

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k_0 \cdot e^{-\frac{770}{T}} (1 - \alpha)^{2/3} \quad (5)$$

де  $\alpha$  - сумарний ступінь екстракції домішок ( $\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ );  $T$  - температура активації,  $K$ .

Зменшення швидкості екстракції водорозчинних домішок з каталізатора АПК-2 ( $k_0=0,09 \text{ хв}^{-1}$ ), порівняно з каталізаторів ГИАП-8, ГИАП-3-6Н, К-905 ( $k_0=0,36 \text{ хв}^{-1}$ ) прямо-пропорційно зменшенню середнього еквівалентного діаметра пор у каталізатора АПК-2. Збільшення тривалості водного промивання більше  $30 \div 40 \text{ хв}$  не доцільно, оскільки приводить за рахунок сил адсорбційної взаємодії до зворотного просочення каталізатора раніше вимитими з нього сполуками  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  і  $\text{Ca}^{2+}$ .

Установлено, що трикратна водна промивка відпрацьованих каталізаторів дозволяє в  $2 \div 3$  рази знизити щільність забруднення нанесеними при експлуатації домішками (формули 1-4), однак без диспергації активних фаз їх активність залишається в  $1,3 \div 2$  рази нижче, ніж регламентована по відповідними ТУ, що викликає необхідність подальшої більш глибокої переробки відпрацьованих каталізаторів.

У четвертому розділі представлено результати теоретичних і експериментальних досліджень суміщених процесів хемосорбції оксидів нітрогену й екстракції металів з відпрацьованих каталізаторів. Для попередньої оцінки можливостей хемосорбції оксидів нітрогену з утворенням розчинів нітратів хімічних речовин, що є компонентами каталізаторів, розглянуті термодинамічні основи цих реакцій.

Термодинамічними розрахунками, проведеними відповідно до узагальнених рівнянь, наведених у таблиці 1, показана висока ймовірність хімічної взаємодії  $\text{NO}$  і  $\text{NO}_2$ , а також  $\text{HNO}_3$  з компонентами відпрацьованих каталізаторів, що приводять до утворення розчинів нітратів металів. Термодинамічна ймовірність утворення відновлених форм нітрогену, обумовлених дією металу й  $\text{S}^{2-}$  як відновлювачів  $\text{HNO}_3$ , зменшується в ряду  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ . При вилученні металів з каталізаторів НКМ-1, ГИАП-3-6Н і подібних, крім  $\text{Ni}^{2+}$ , можна очікувати переходу в розчин  $\text{Al}^{3+}$ , а при вилученні із НКМ-4А або ГИАП-16 ще й  $\text{Ca}^{2+}$ , який входить до складу цементуючої добавки – талюму.

Таблиця 1.

**Хімічні реакції в системі «компоненти відпрацьованих каталізаторів – вода – оксиди нітрогену» (n – валентність металу)**

№ п/ч	Хімічна реакція	$-\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль
(6)	$\text{NO}_2 + 0,5\text{H}_2\text{O} = 0,5\text{HNO}_3 + 0,5\text{HNO}_2$	49,0
(7)	$\text{NO}_2 + 0,33\text{H}_2\text{O} = 0,66\text{HNO}_3 + 0,33\text{NO}$	8,7
(8)	$\text{NO} + 0,75\text{O}_2 + 0,5\text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3$	18,6
(9)	$1/n\text{Me} + \text{NO} + \text{O}_2 = 1/n\text{Me}(\text{NO}_3)_n$	123,4-221,9
(10)	$1/n\text{Me} + \text{NO}_2 + 0,5\text{O}_2 = 1/n\text{Me}(\text{NO}_3)_2$	
(11)	$0,33/n\text{Me} + \text{NO} = 0,33\text{N}_2 + 0,33/n\text{Me}(\text{NO}_3)_n$	57,8-141,7
(12)	$0,66/n\text{Me} + \text{NO}_2 = 0,17\text{N}_2 + 0,66/n\text{Me}(\text{NO}_3)_n$	
(13)	$0,83/n\text{Me} + \text{HNO}_3 = 0,084\text{N}_2 + 0,83/n\text{Me}(\text{NO}_3)_n + 0,5\text{H}_2\text{O}$	74,9-118,8
(14)	$0,8/n\text{Me} + \text{HNO}_3 = 0,1\text{N}_2\text{O} + 0,8/n\text{Me}(\text{NO}_3)_n + 0,5\text{H}_2\text{O}$	
(15)	$0,8/n\text{Me} + \text{HNO}_3 = 0,1\text{NH}_4\text{NO}_3 + 0,8/n\text{Me}(\text{NO}_3)_n + 0,3\text{H}_2\text{O}$	
(16)	$0,75/n\text{Me} + \text{HNO}_3 = 0,25\text{NO} + 0,75/n\text{Me}(\text{NO}_3)_n + 0,5\text{H}_2\text{O}$	
(17)	$0,5/n\text{Me} + \text{HNO}_3 = 0,5\text{NO}_2 + 0,5/n\text{Me}(\text{NO}_3)_n + 0,5\text{H}_2\text{O}$	

(18)	$1/2n\text{Me}_2\text{O}_n + \text{NO} + 0,75\text{O}_2 = 1/n\text{Me}(\text{NO}_3)_2$	62,1 ÷ 116,1
(19)	$1/2n\text{Me}_2\text{O}_n + \text{NO}_2 + 0,25\text{O}_2 = 1/n\text{Me}(\text{NO}_3)_2$	
(20)	$1/2n\text{Me}_2\text{O}_n + \text{HNO}_3 = 1/n\text{Me}(\text{NO}_3)_2 + 0,5\text{H}_2\text{O}$	48,5 ÷ 67,2
(21)	$1/4n\text{Me}_2\text{S}_n + \text{NO}_2 = \text{NO} + 1/4n\text{Me}_2(\text{SO}_4)_n$	152,2 ÷ 424,1
(22)	$1/2n\text{Me}_2\text{S}_n + \text{NO} + 0,75\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 0,5\text{NH}_4\text{NO}_3 + 1/2n\text{Me}_2(\text{SO}_4)_n$	
(23)	$1/2n\text{Me}_2\text{S}_n + \text{NO}_2 = 0,5\text{N}_2 + 1/2n\text{Me}_2(\text{SO}_4)_n$	
(24)	$1,25/2n\text{Me}_2\text{S}_n + \text{HNO}_3 = 0,5\text{N}_2 + 1,25/2n\text{Me}_2(\text{SO}_4)_n + 0,5\text{H}_2\text{O}$	34,1 ÷ 403,1
(25)	$1/2n\text{Me}_2\text{S}_n + \text{HNO}_3 = 0,5\text{N}_2\text{O} + 1/2n\text{Me}_2(\text{SO}_4)_n + 0,5\text{H}_2\text{O}$	
(26)	$1,125/2n\text{Me}_2\text{S}_n + \text{HNO}_3 = 0,25\text{NH}_4\text{NO}_3 + 0,25\text{N}_2 + 1,125/2n\text{Me}_2(\text{SO}_4)_n$	

Проведеними розрахунками встановлено, що термодинамічна ймовірність реакцій компонентів каталізаторів з оксидами нітрогену та з  $\text{HNO}_3$  в 1,8 ÷ 3,3 рази більша, ніж реакцій утворення  $\text{HNO}_3$ , що дозволяє здійснювати суміщений хемосорбційно-екстракційний процес без накопичення значної кількості нітратної кислоти.

У розглянутих системах, термодинамічна ймовірність реакцій утворення нітратів металів убуває в ряду: Метал → Гідрооксид металу → Карбонат металу → Оксид металу.

Показано, що в промислових умовах ( $T=298\div 373$  К,  $P=0,1\div 0,5$  МПа,  $C_{\text{NO}_x}^{\text{вих}} = 0,01\div 2\%$  об) відсутні термодинамічні обмеження проведенню суміщеного процесу хемосорбції  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  і екстракції металів у виді нітратів з відпрацьованих каталізаторів у водний розчин.

Виявлений вплив концентрації  $\text{HNO}_3$  на швидкість і механізм реакцій

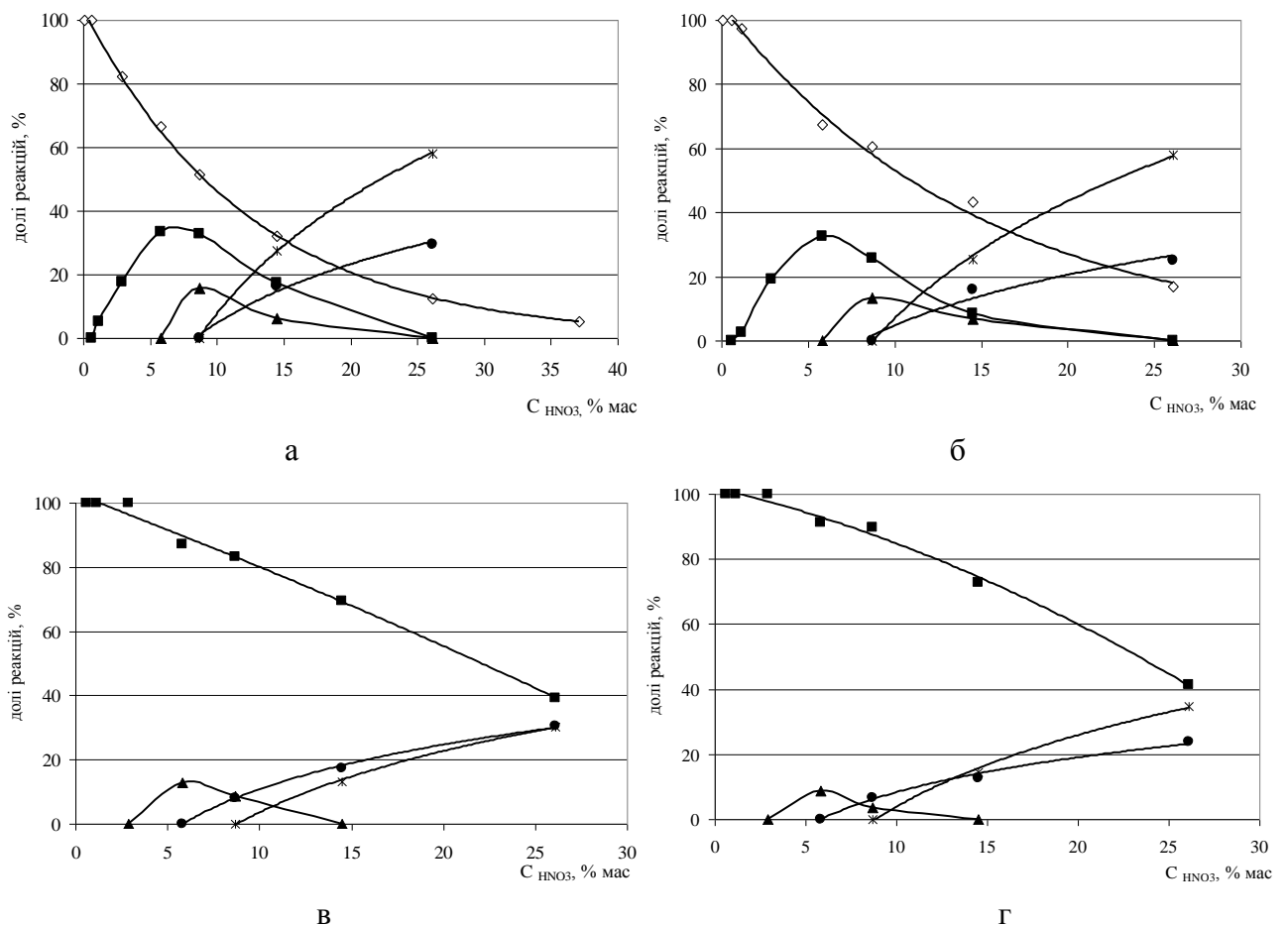


Рис. 1. Залежність часток реакцій утворення побічних продуктів взаємодії металів з  $\text{HNO}_3$  від її концентрації. а –  $\text{Ni}$ , б –  $\text{Co}$ , в –  $\text{Ag}$ , г –  $\text{Pd}$ .

Побічні продукти:  $\diamond$  -  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ;  $\blacksquare$  -  $\text{N}_2$ ;  $\blacktriangle$  -  $\text{N}_2\text{O}$ ;  $\bullet$  -  $\text{NO}$ ; \* -  $\text{NO}_2$ .

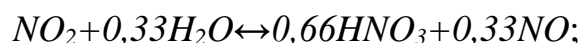
взаємодії з металами Ni, Co, Pd та Ag. Показано (рис. 1), що в інтервалі  $C_{HNO_3}=0,06\div 1,2$  % мас, характерному для суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу втрати вихідного зв'язаного азоту (у вигляді  $N_2$  і  $N_2O$ ) складають 18÷35%; зменшення частки  $NH_4^+$  в розчині  $Ni(NO_3)_2$  і  $Co(NO_3)_2$  спостерігається при  $C_{HNO_3}>0,6$  % мас, а утворення  $N_2O$  можливо при  $C_{HNO_3}=6\div 15$  % мас. Взаємодія Ag і Pd з  $HNO_3$  не супроводжується утворенням  $NH_4NO_3$ ; при  $C_{HNO_3}>15$  % мас взаємодія металів з  $HNO_3$  супроводжується переважним утворенням  $NO$  і  $NO_2$ , як продуктів її відновлення, і тому в цій області не можна очікувати високого ступеня хемосорбції  $NO_x$  в суміщеному хемосорбційно-екстракційному процесі. Інтервал  $C_{HNO_3}=0,1\div 10$  % мас в суміщеному хемосорбційно-екстракційному процесі слід вважати оптимальним з погляду уловлювання оксидів нітрогену, що містяться у відхідних газах.

Встановлено, що швидкість розчинення металів в  $HNO_3$  описується кінетичним рівнянням, яке враховує зменшення поверхні за принципом «сфери, що стискається» з константами швидкостей, які зменшуються в ряду металів  $Ni \rightarrow Co \rightarrow Ag \rightarrow Pd = 1,07 \rightarrow 1,05 \rightarrow 0,44 \rightarrow 0,103$  год<sup>-1</sup>. Швидкість процесу має перший порядок по концентрації  $HNO_3$ .

На підставі нової отриманої інформації, з використанням відомої методики розрахунку рівноважного складу газу при абсорбції, запропонованої Атрощенко В.І. із співробітниками та теорії стаціонарних реакцій Тьомкіна-Хоріуті, розроблена методика розрахунку рівноважного складу газу в суміщеному хемосорбційно-екстракційному процесі, яка враховує не тільки концентрацію утворюваної  $HNO_3$ , а й швидкість її витрачання на екстракцію металів. Показано, що рівноважний склад газу можна розрахувати з рівняння

$$P_{NO_2} + 3 \cdot K_1 \cdot P_{NO_2}^3 + \frac{2 \cdot P_{NO_2}^2}{K_3} + S = b + 3 \cdot a + 2 \cdot c, \quad (27)$$

де:  $a$ ,  $b$  та  $c$  – відповідно, парціальний тиск парів  $NO$ ,  $NO_2$  та  $N_2O_4$  до поглинання;  $P_{NO_2}$  – рівноважний тиск  $NO_2$ ;  $K_1$  – відома константа рівноваги реакції



$K_3$  – відома константа рівноваги реакції  $2NO_2 \leftrightarrow N_2O_4$ .

У формулі (27)  $S$  - відносна швидкість витрачання  $HNO_3$  на екстракцію металів з каталізаторів. Розраховується за запропонованою формулою

$$S = 22,4 \cdot P \cdot \frac{W_{Me}}{V_2} \cdot (1 + 0,5 \cdot \eta_{NH_4NO_3} + 0,5 \cdot \eta_{N_2} + 0,5 \cdot \eta_{N_2O}), \quad (28)$$

де:  $W_{Me}$ , – швидкість розчинення металів, *кмоль/год*;  $V_2$  – швидкість витрачання газової фази, що містить оксиди нітрогену, *нм<sup>3</sup>/год*;  $\eta_{NH_4NO_3}$ ,  $\eta_{N_2}$ ,  $\eta_{N_2O}$  – частки реакцій, що приводять до утворення побічних продуктів, відповідно  $NH_4NO_3$ ,  $N_2$  та  $N_2O$  в загальному процесі взаємодії металів з  $HNO_3$ .

В досліджуваних умовах вираз (28) для металів Ni, Co, Ag та Pd з урахуванням експериментальних даних, представлених на рис.1 має вигляд:

$$S_{Ni} = 22,4 \cdot \frac{P}{V_2} \cdot k_{Ni} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{HNO_3}^{1,1} \cdot (1 - \alpha_{Ni})^{2/3} \cdot 2 \cdot C_{Ni}^{noch} \cdot (1 + 0,5 \cdot (1,05 \cdot C_{HNO_3}^{0,015} \cdot e^{-8,05 \cdot C_{HNO_3}} +$$

$$+ 1,19 \cdot C_{HNO_3}^{0,028} \cdot e^{-1,92 \cdot C_{HNO_3}} + 1,63 \cdot C_{HNO_3}^{0,064} \cdot e^{-4,94 \cdot C_{HNO_3}} - 1,14 \cdot C_{HNO_3}^{0,021} \cdot e^{-7,67 \cdot C_{HNO_3}} - 1)) \quad (29)$$

$$S_{Co} = 22,4 \cdot \frac{P}{V_2} \cdot k_{Co} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{HNO_3}^{1,1} \cdot (1 - \alpha_{Co})^{2/3} \cdot 2 \cdot C_{Co}^{noch} \cdot (1 + 0,5 \cdot (1,16 \cdot C_{HNO_3}^{0,018} \cdot e^{-6,72 \cdot C_{HNO_3}} +$$

$$+ 1,14 \cdot C_{HNO_3}^{0,018} \cdot e^{-1,57 \cdot C_{HNO_3}} + 1,71 \cdot C_{HNO_3}^{0,086} \cdot e^{-4,97 \cdot C_{HNO_3}} - 1,08 \cdot C_{HNO_3}^{0,012} \cdot e^{-6,71 \cdot C_{HNO_3}} - 1)) \quad (30)$$

$$S_{Ag} = 22,4 \cdot \frac{P}{V_2} \cdot k_{Ag} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{HNO_3}^{1,13} \cdot (1 - \alpha_{Ag})^{2/3} \cdot 1 \cdot C_{Ag}^{noch} \cdot (1 + 0,5 \cdot (1,11 \cdot C_{HNO_3}^{0,014} \cdot e^{-1,73 \cdot C_{HNO_3}} +$$

$$+ 1,24 \cdot C_{HNO_3}^{0,034} \cdot e^{-2,05 \cdot C_{HNO_3}} - 1)) \quad (31)$$

$$S_{Pd} = 22,4 \cdot \frac{P}{V_2} \cdot k_{Pd} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{HNO_3}^{1,11} \cdot (1 - \alpha_{Pd})^{2/3} \cdot 2 \cdot C_{Pd}^{noch} \cdot (1 + 0,5 \cdot (1,08 \cdot C_{HNO_3}^{0,011} \cdot e^{-1,73 \cdot C_{HNO_3}} +$$

$$+ 1,31 \cdot C_{HNO_3}^{0,038} \cdot e^{-2,05 \cdot C_{HNO_3}} - 1)) \quad (32)$$

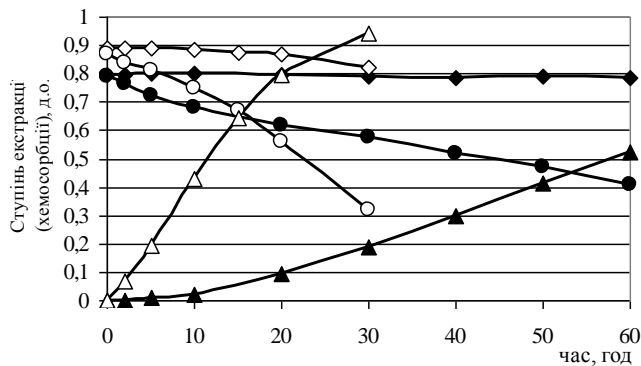
В залежностях (29÷32):  $k_{Me}$  – константа швидкості екстракції металів:  $k_{Ni}=1,76 \cdot 10^{-4}$ ,  $k_{Co}=1,65 \cdot 10^{-4}$ ,  $k_{Ag}=1,54 \cdot 10^{-4}$ ,  $k_{Pd}=1,13 \cdot 10^{-4}$  *м/сек*;  $C_{Me}^{noch}$  – початкова кількість металу, що екстрагується, *кмоль*;  $C_{HNO_3}$  – концентрація нітратної кислоти, *масова доля*;  $r_0$  – середній еквівалентний початковий радіус частинок металів, що розчиняються,  $r_0 = 5 \div 8 \cdot 10^{-6}$  *м*.

Характерні графічні залежності, що відображають зміну ступеня екстракції металів і хемосорбції оксидів нітрогену від часу та залежність ступеня хемосорбції оксидів нітрогену від концентрації  $HNO_3$ , що накопичується в системі на прикладі систем з механічно маломіцними здрібненими каталізаторами співосаженного (змішаного) типів та, для порівняння з процесом хемосорбції при відсутності екстракції, у системах з інертною насадкою при  $T=298$  *К* й  $P=0,1$  *МПа* представлені на рис. 2 та 3 (витрата газу  $V_2 = 250$  *м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>·год*), а з механічно високоміцними каталізаторами нанесеного типу на прикладі каталізатора АПК-2 приведена на рис. 4 та 5 ( $V_2 = 48 \div 55$  *м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·год* – у перерахунку на пустий перетин хемосорбера-екстрактора). Ступінь окиснення нітрозного газу при проведенні лабораторних досліджень складав 75÷85%.

Проведеними дослідженнями встановлено, що раціональними умовами проведення суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу в системах з механічно високо- і мало- міцними здрібненими відпрацьованими Ni-, Pd-,

Ag- і Со- вмісними каталізаторами є  $T=283\div 303K$ ,  $C_{NO_x}^{вих} = 0,01\div 3\% об$ ,  $C_{HNO_3} \leq 1 моль/л$ , масове співвідношення абсорбент/каталізатор  $(P/T) = 1/1\div 8/1$ . Зниження температури до  $275 K$  за всіх інших рівних умов приводить до збільшення ступеня хемосорбції оксидів нітрогену на  $10\div 12\%$ , але знижує швидкість екстракції металів з каталізаторів в  $1,3\div 1,4$  рази за рахунок збільшення в'язкості абсорбенту.

Підвищення температури більше за  $303K$  викликає зниження ступеня хемосорбції оксидів нітрогену й, як наслідок, зниження швидкості екстракції металів з каталізаторів. Збільшення витрати газової фази понад  $270 м^3/м^3 \cdot год$ , у системах з подрібненими механічно маломіцними каталізаторами, приводить до зниження ступеня хемосорбції оксидів нітрогену в наслідок каналірування газового потоку в суспензіях та різкому зниженню поверхні розділу фаз рідина-газ.



Δ и ▲ –  $Ni^{2+}$  відповідно при  $C_{NO_x}^{нач} = 0,9$  и  $0,3\% об$ ; ◆ и ● -  $NO_x$  при екстракції відповідно для  $C_{NO_x}^{noch} = 0,9$  и  $0,3\% об$ ; ◇ и ○ -  $NO_x$  на інертній насадці для  $C_{NO_x}^{noch} = 0,9$  и  $0,3\% об$

Рис. 2. Динаміка зміни ступеня екстракції  $Ni^{2+}$  і хемосорбції  $NO_x$  в системі з каталізатором НКМ-1

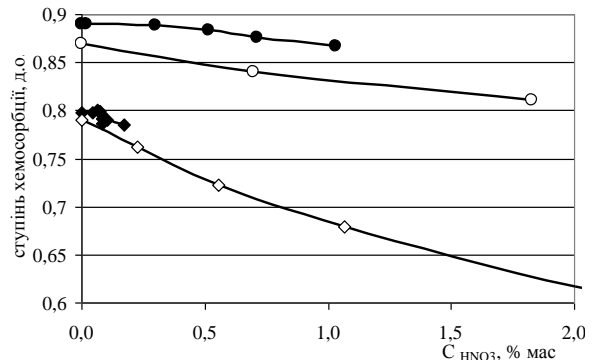
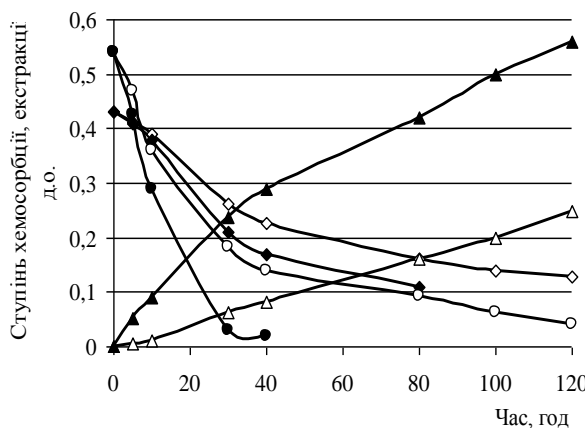


Рис. 3. Залежність  $\alpha_{NO_x}$  від концентрації  $HNO_3$  при різних  $C_{NO_x}^{noch}$  в системі з каталізатором НКМ-1 і на інертній насадці.



Δ и ▲ –  $Pd^{2+}$  відповідно при  $C_{NO_x}^{нач} = 0,1$  и  $0,9\% об$ ; ◆ и ● -  $NO_x$  при екстракції відповідно для  $C_{NO_x}^{noch} = 0,1$  и  $0,9\% об$ ; ◇ и ○ -  $NO_x$  на інертній насадці для  $C_{NO_x}^{noch} = 0,1$  и  $0,9\% об$

Рис. 4. Динаміка зміни ступеня екстракції  $Pd^{2+}$  і хемосорбції  $NO_x$

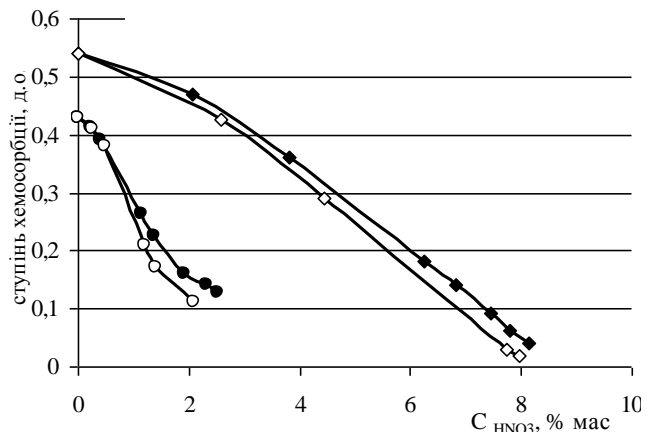


Рис. 5. Залежність  $\alpha_{NO_x}$  від концентрації  $HNO_3$  при різних  $C_{NO_x}^{ex}$  в системі з каталізатором АПК-2 і на інертній насадці.

Масове співвідношення  $P/T$  визначається змістом компонента у каталізаторі, що вилучається. При  $P/T < 3/1$  у системах з механічно маломіцними каталізаторами, що містять більше за 20% мас компонента, що вилучається, і при  $P/T < 1/1$  у системах з механічно високоміцними каталізаторами, що містять не більше за 7% мас компонента, що вилучається, знижується ступінь екстракції металів з каталізаторів за рахунок утворення розчинів нітратів металів на рівні 300÷350 г/л і зниження рушійної сили процесу, а при  $P/T > 8/1$  приводить до одержання розчинів з низькою концентрацією нітратів металів, використання яких у виробництвах каталізаторів обмежено.

Випробуваннями укрупненої лабораторної установки, з можливістю одноразового завантаження каталізатора 40 кг, визначені кількісні гідродинамічні показники процесу в умовах протиточного контактування газу й рідини зі стаціонарним шаром каталізатора в умовах суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу в системах з механічно високоміцними відпрацьованими каталізаторами. Установлений взаємозв'язок граничного питомого зрошування насадки абсорбентом  $V_p$  ( $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$ ) і граничного питомого навантаження по газовій фазі  $V_2$  ( $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$ ) при щільності абсорбенту  $\rho_p = 1,32 \text{ г/см}^3$ , які не приводять до захлинання хемосорбера-екстрактора

$$V_p = \frac{\rho_p}{\rho_2} \cdot \left( \ln \left( \frac{V_p}{V_2} \right)^{0,013} + 0,12 \right) - 32,26. \quad (33)$$

В раціональних умовах швидкості екстракції металів з відпрацьованих каталізаторів описуються рівняннями, наведеними в табл. 2.

Встановлено, що перехід від режиму барботування газу через шар затопленого абсорбентом алюмонікелевого каталізатора до режиму барботування газу через шар каталізатора, зрошеного абсорбентом, що рециркулює, дозволяє збільшити навантаження на хемосорбер-екстрактор по газовій фазі в 20 разів і знизити гідравлічний опір в 2 рази.

Математична обробка отриманих експериментальних даних дозволила встановити, що швидкість процесу хемосорбції оксидів нітрогену описується рівнянням масопередачі:

$$W_{NO_2} = k \cdot (C_{NO_2}^0 - C_{NO_2}^*), \quad (45)$$

де:  $k = k^* \cdot (1/\eta \cdot C_{HNO_3}^* - C_{HNO_3})$ , значення  $k^*$ , що обчислене за експериментальними даними становить  $2,52 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек})$  і не залежить від типу каталізатору (насадки);  $C_{NO_2}^0$  та  $C_{NO_2}^*$  - відповідно початкова та рівноважна концентрація  $NO_2$ , що розраховується по формулі (27) при  $S=0$  - для інертної насадки та  $S \geq 0$  - з урахуванням відносної швидкості витрачання  $HNO_3$  на екстракцію металів з відпрацьованих каталізаторів, що



розраховується по формулі (28), *об'ємна доля*;  $\eta$  – ступінь недосягнення рівноваги, *долі одиниць*, в умовах експериментів, в середньому, становила 0,42;  $C_{HNO_3}^*$  та  $C_{HNO_3}$  - відповідно рівноважна, що розраховується по формулі (27) та фактична концентрація нітратної кислоти, *масова доля*.

Виходячи з формул (27) та (28) збільшення ступеня перетворення оксидів нітрогену в суміщеному хемосорбційно-екстракційному процесі, порівняно з класичним хемосорбційним процесом, оцінювалось за формулою:

$$D = \left(1 - \frac{x}{x_0}\right) \cdot 100 \%, \quad (46)$$

де:  $x_0$  – рішення рівняння (27) при відсутності екстракції ( $S=0$ );  $x$  - рішення рівняння (27) при  $S \geq 0$ .

Таблиця 2.

**Рівняння швидкості екстракції металів з відпрацьованих катализаторів**

Катализатор, раціональні умови	Кінетичні рівняння екстракції метала, <i>кмоль/сек</i> ( $k=[л/сек]$ ); $C_{NOx}=[об'ємна\ доля]$ ; $C_{HNO_3}=[масова\ доля]$ ; $C_{Me}^{noch}=[кмоль]$ ; $r=[л]$ ;
<b>Режим барботування газу через суспензію подрібненого маломіцного катализатора</b>	
НКМ-1, Н2-90 $P/T=4/1$ , $T=293 \div 303\ K$ ; $V_z=200 \div 250\ м^3/(м^3 \cdot год)$ ; $C_{NOx}^{вих}=0,013 \div 0,4\ моль/м^3$ $r_0=(1,0 \div 2,0) \cdot 10^{-3}\ м$ .	$W_{Ni^{2+}} = 1,71 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{Ni}^{noch} \cdot C_{HNO_3}^{1,02} \cdot (1 - \alpha_{Ni^{2+}})^{2/3} \quad (34)$ $W_{Co^{2+}} = 1,59 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{Co}^{noch} \cdot C_{HNO_3}^{0,86} \cdot (1 - \alpha_{Co^{2+}})^{2/3} \quad (35)$
ГИАП-16 $P/T=3/1$ ; $T=293 \div 303\ K$ ; $V_z=200 \div 250\ м^3/(м^3 \cdot год)$ ; $C_{NOx}^{вих}=0,013 \div 0,4\ моль/м^3$ $r_0=(1,0 \div 2,0) \cdot 10^{-3}\ м$ .	$\left\{ \begin{array}{l} W_{Ni^{2+}} = 1,48 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{Ni}^{noch} \cdot C_{HNO_3}^{1,2} \cdot (1 - \alpha_{Ni})^{2/3} \\ W_{Ca^{2+}} = 0,59 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{Ca}^{noch} \cdot C_{HNO_3}^{1,31} \cdot (1 - \alpha_{Ca})^{0,8 \cdot C_{NOx}^{0,22}} \cdot (1 - \alpha_{Ni})^{0,22 \cdot C_{NOx}^{-0,67}} \end{array} \right. \quad (36)$
<b>Режим барботування газу крізь затоплений шар катализатора</b>	
ГИАП-8, ГИАП-3-6Н, АПК-2 (тип Ц-11), СНП $P/T=1/1$ ; $V_z = 52\ м^3/(м^2 \cdot год)$ ; $C_{NOx}^{вих}=0,013 \div 0,4\ моль/м^3$ ; $T=293 \div 303\ K$ ;	$\alpha_{Ni} < 60\% \text{ мас}$ : $W_{Ni^{2+}} = 1,64 \cdot 10^{-4} \cdot C_{Ni}^{noch} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{HNO_3}^{0,81} \cdot (1 - \alpha_{Ni^{2+}})^{2/3} \quad (37)$
	$\alpha_{Ni} > 70\% \text{ мас}$ : $W_{Ni^{2+}} = 0,52 \cdot 10^{-5} \cdot C_{Ni}^{noch} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{HNO_3}^{0,1} \cdot \frac{(1 - \alpha_{Ni^{2+}})^{1/3}}{1 - (1 - \alpha_{Ni^{2+}})^{1/3}} \quad (38)$
	$\alpha_{Pd} < 12\% \text{ мас}$ : $W_{Pd^{2+}} = 1,1 \cdot 10^{-4} \cdot C_{Pd}^{noch} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{HNO_3}^{0,92} \cdot (1 - \alpha_{Pd^{2+}})^{2/3} \quad (39)$
	$\alpha_{Pd} > 20\% \text{ мас}$ : $W_{Pd^{2+}} = 0,48 \cdot 10^{-5} \cdot C_{Pd}^{noch} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{HNO_3}^{0,12} \cdot \frac{(1 - \alpha_{Pd^{2+}})^{1/3}}{1 - (1 - \alpha_{Pd^{2+}})^{1/3}} \quad (40)$
	$\alpha_{Ag} < 90\% \text{ мас}$ : $W_{Ag^+} = 1,51 \cdot 10^{-4} \cdot C_{Ag}^{noch} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{HNO_3}^{1,13} \cdot (1 - \alpha_{Ag^+})^{2/3} \quad (41)$
	$\alpha_{Ag} > 92\% \text{ мас}$ : $W_{Ag^+} = 0,46 \cdot 10^{-5} \cdot C_{Ag}^{noch} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{HNO_3}^{0,12} \cdot \frac{(1 - \alpha_{Ag^+})^{1/3}}{1 - (1 - \alpha_{Ag^+})^{1/3}} \quad (42)$
<b>Режим барботування газу через шар катализатора, зрошуваний абсорбентом</b>	

ГИАП-3-6Н тип К-15 $P/T=1/1$ ; $T=293\div 303\text{ K}$ ; $V_p=7,2\div 9,0\text{ м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{год})$ ; $V_z=1000\div 1500$ $\text{м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{год})$ ; $C_{NOx}^{вих}=0,013\div 0,5\text{ моль/м}^3$ .	$\alpha_{Ni} < 54\% \text{ мас } W_{Ni} = 1,62 \cdot 10^{-4} \cdot C_{Ni}^{noch} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{HNO_3}^{0,85} \cdot (1 - \alpha_{Ni^{2+}})^{2/3}$ (43)
	$\alpha_{Ni} > 75\% \text{ мас } W_{Ni} = 0,62 \cdot 10^{-5} \cdot C_{Ni}^{noch} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{HNO_3}^{0,15} \cdot \frac{(1 - \alpha_{Ni^{2+}})^{1/3}}{1 - (1 - \alpha_{Ni^{2+}})^{1/3}}$ (44)

Графічна залежність  $D$  від параметра  $S$ , який у свою чергу, згідно рівняння (28), залежить від швидкості екстракції металів з каталізаторів, концентрації нітратної кислоти та об'ємної швидкості додавання в систему нітрозного газу, представлена на рис. 6 (сплошна лінія – експериментальні дані, штрих-пунктирна – дані, що розраховані по рівнянню 27).

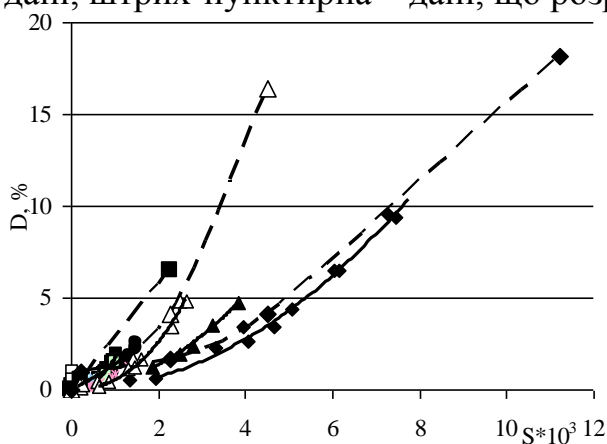


Рис.6. Залежність збільшення рівноважного ступеня перетворення  $NO_2$  за рахунок витрачання нітратної кислоти на екстракцію металів з каталізаторів від  $S$ . Початкова концентрація  $NOx$  (% об):  
 ◆- 0,9; ▲- 0,6; △- 0,5; ●- 0,3; ■- 0,1; □- 0,03.

Данні свідчать, що незалежно від металу (оксиду металу), який екстрагується в досліджуваних умовах, найбільше значення  $D$  складає  $\approx 10\%$  і зменшується до  $1\%$  при зниженні вихідній концентрації оксидів нітрогену від  $0,9$  до  $0,03\%$  об.

За результатами хімічних аналізів продуктів взаємодії в досліджених системах, установлено, що в близьких умовах зміна кількісного та якісного складу побічних продуктів взаємодії оксидів нітрогену з металами відпрацьованих каталізаторів, які приводять до нецільового використання оксидів нітрогену, відбувається у

відповідності до зростання хімічного потенціалу металів (табл. 3). Найбільші втрати зв'язаного нітрогену за рахунок дефіксації відбуваються при екстракції з відпрацьованих каталізаторів  $Ag^+$  та  $Pd^{2+}$ .

Таблиця 3.

**Взаємозв'язок електродного потенціалу металів і продуктів відновлення  $HNO_3$  при  $C_{HNO_3} \approx 1\text{ моль/л}$**

Метал	Co	Ni	Ag	Pd
Стандартний електродний потенціал, $V$	- 0,277	- 0,234	+ 0,796	+ 0,915
Відношення $NH_4^+/Me^{+n}$ , мольн	0,19	0,16	0	0
Відношення $N_2/Me^{+n}$ , мольн	0,033	0,052	0,08	0,18

Таким чином, на підставі проведених досліджень отримані нові дані, які дозволили розробити технології сумісної утилізації двох видів промислових відходів: нітрозних газів, що відходять та відпрацьованих каталізаторів з одержання традиційної каталізаторної сировини - розчинів нітратів металів.

У п'ятому розділі представлені результати дослідно-промислових випробувань технології й установки для проведення суміщеного процесу утилізації оксидів нітрогену й екстракції металів з відпрацьованих каталізаторів. Схема дослідно-промислової установки, змонтованої на ТОВ НВК АЛВІГО-КС (м. Сєвєродонецьк) представлена на рис. 7.

При проведенні дослідно-промислових випробувань у хемосорбер-екстрактор поз. 5 був завантажений відпрацьований каталізатор ГИАП-3-6Н. Джерелом нітрозних газів був вузол розчинення металевої міді в 30%-ній  $HNO_3$ , проектною потужністю 152 т/рік (по міді) у лінії виробництва каталізатора СНМ-У.

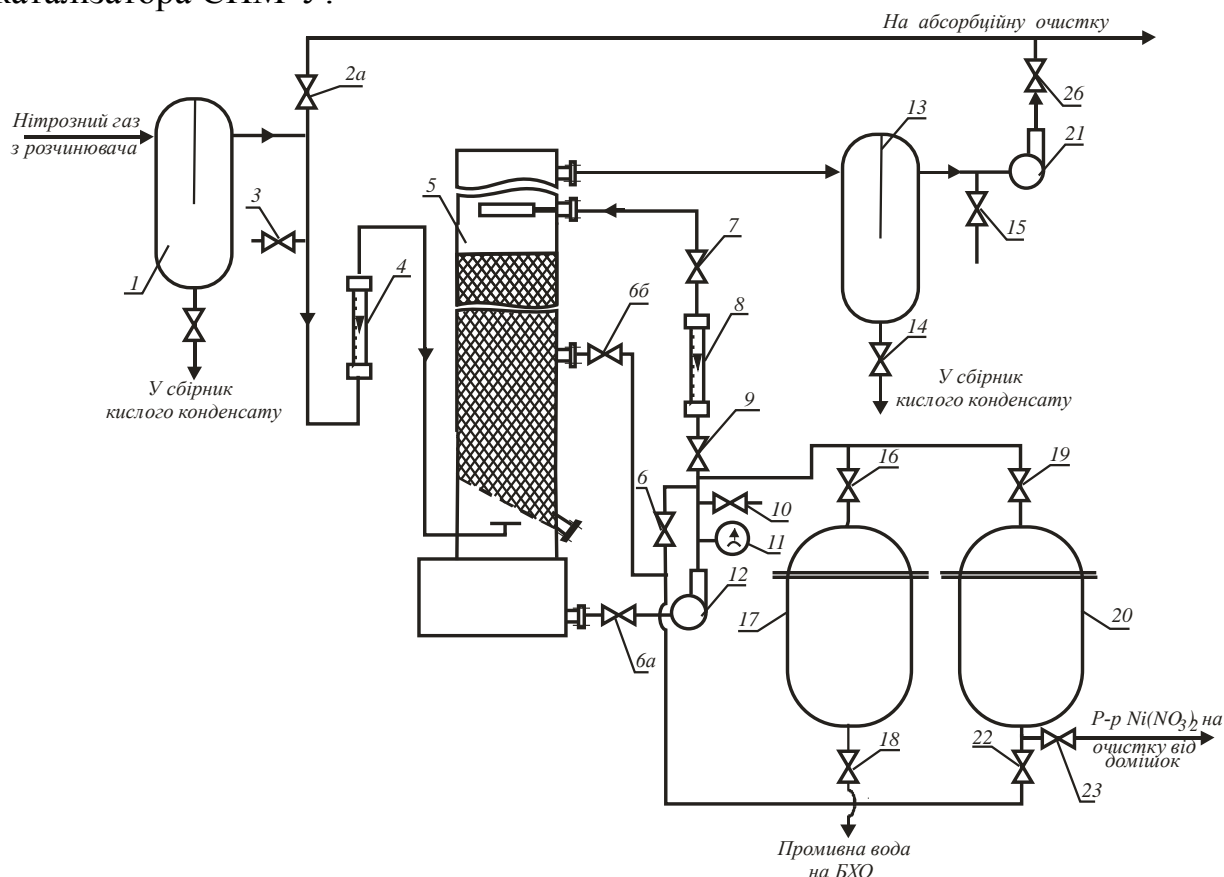


Рис. 7. Схема дослідно-промислової установки хемосорбції оксидів нітрогену й екстракції металів з відпрацьованих механічно міцних каталізаторів.

1, 13 – крапельвідбійник; 2, 2а, 26 – шибєр; 3, 10, 15 – пробовідбірні крани; 4, 8 – витратоміри; 5 – хемосорбер-екстрактор; 6, 7, 9, 14, 16, 18, 19, 22, 23 – вентилі; 11 – манометр; 12 – циркуляційний насос; 17 – ємність промивної води; 20 – ємність для розчину  $Ni(NO_3)_2$ ; 21 – вакуумний насос

Режим досліджень: 1) Маса каталізатора – 95 кг. 2) Водне промивання (трикратне,  $T=348\div 353\text{ K}$ , співвідношення  $P/T\approx 1$ , час промивання  $\approx 20\text{ хв}$  кожна промивка), 3) Хемосорбція-екстракція ( $V_2=315\div 1260\text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{год}$ ;  $V_p=7\div 9\text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{год}$  (циркуляція); співвідношення  $P/T\approx 1$ ;  $T=288\div 293\text{ K}$ ). Випробування технології проведені у два етапи: 1) на першому етапі як абсорбент (початок процесу) використовували паровий конденсат; 2) на другому – розчин  $Ni(NO_3)_2$  з концентрацією  $\approx 150\text{ г/л}$ , отриманий при вилученні  $Ni^{2+}$  з каталізатора на 1-му етапі.

Проведеними дослідно-промисловими випробуваннями повністю підтверджені результати лабораторних досліджень. Експериментальні дані (табл. 4) показують, що при установці 3-х або 4-х хемосорберів-екстракторів послідовно можливе досягнення сумарного ступеня вловлювання  $\text{NO}_x$  ( $\alpha_{\text{NO}_x}$ ) більше 90%.

Збільшення навантаження на хемосорбер-екстрактор по газовій фазі приводить до зниження ступеня хемосорбції оксидів нітрогену відповідно до залежності, представленій на рис. 8. Зниження витрати абсорбенту  $V_p$  від 9 до  $7 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$  не впливає на очистку газу від  $\text{NO}_x$ . Затоплення абсорбентом нижнього шару каталізатора на 25% його висоти, хоч й приводить до підвищення гідравлічного опору від 120 до 300 *мм. вод. ст.*, але дозволяє збільшити ступінь очистки газу від оксидів нітрогену в 1,3 рази.

Таблиця 4.

Залежність  $\alpha_{\text{NO}_x}$  від початкової концентрації  $\text{NO}_x$  при  $V_z=940 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$ 

$C_{\text{NO}_x}^{\text{вхід}}, \%$ <i>об</i>	Перший етап			Другий етап		
	$C_{\text{NO}_x}^{\text{вхід}}, \%$ <i>об</i>	$\alpha_{\text{NO}_x}$	$C_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}$	$C_{\text{NO}_x}^{\text{вхід}}, \%$ <i>об</i>	$\alpha_{\text{NO}_x}$	$C_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}$
1,83	0,46	0,75	98			
0,85				0,32	0,62	270
0,67	0,26	0,61	150	0,18	0,73	242
0,56	0,1	0,82	5,8	0,1	0,81	177
0,47				0,28	0,41	320
0,22	0,04	0,83	2,6	0,11	0,5	170
0,15	0,041	0,73	85	0,078	0,48	280
0,1	0,025	0,76	110	0,056	0,46	310
0,03				0,017	0,43	163

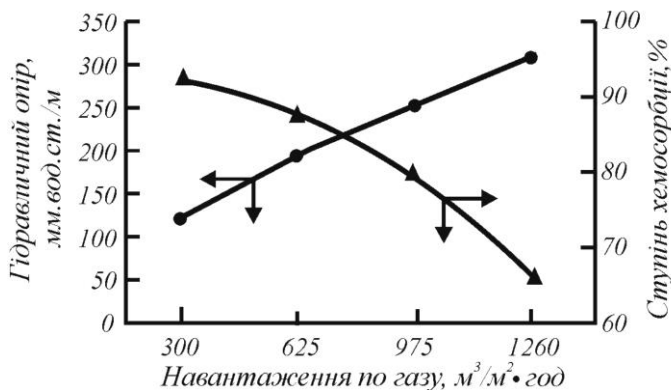


Рис.8. Залежність гідравлічного опору та ступеня хемосорбції  $\text{NO}_x$  від навантаження по газу при  $V_p = 9 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$

Приведені дані свідчать, що у режимі затоплення нижніх шарів завантаженого в хемосорбер-екстрактор каталізатора доцільно працювати наприкінці процесу при  $\alpha_{\text{NiO}} > 65 \div 70\% \text{ мас}$ . Це дозволить скоротити енерговитрати на подолання гідравлічного опору шару на початку процесу при збереженні високих ступенів уловлювання  $\text{NO}_x$  і ступенів екстракції  $\text{Ni}^{2+}$ , що досягаються, і

збільшити ступінь уловлювання  $\text{NO}_x$ , а отже й зберегти високу швидкість екстракції  $\text{Ni}^{2+}$ , наприкінці процесу.

Оскільки не менш як 90% *мас* домішок, внесених при експлуатації каталізаторів нанесеного типу, екстрагуються з них при ступенях екстракції каталітично активних компонентів не більше за 30% *мас*, а механічна міцність носіїв каталізаторів в умовах проведення суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу не знижується, що дозволяє

проводити процес регенерації механічно високоміцних каталізаторів і носіїв.

Регенерацію запропоновано здійснювати двома способами (рис. 9):

1) Використовувати на стадії просочення очищені від домішок розчини нітратів металів, які отримані при повній екстракції каталітично активних компонентів з відпрацьованих каталізаторів за допомогою азотної кислоти або при проведенні суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу (на рис. 9 потоки показані пунктиром). Цей спосіб дозволяє утримувати в промисловому обігу тільки каталітично активні компоненти. Найбільш ефективний він при вилученні каталітично активних компонентів з каталізаторного бою або у випадку, якщо носій має механічну міцність нижче за регламентовану.

2) Використовувати на стадії просочення очищені від домішок розчини нітратів металів, отримані при частковій або повній екстракції каталітично активних компонентів з відпрацьованих каталізаторів в умовах суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу, і відмитий носій (на рис. 9 потоки показані штрих-пунктиром). Цей спосіб дозволяє утримувати в промисловому обігу як каталітично активні компоненти, так і носій.

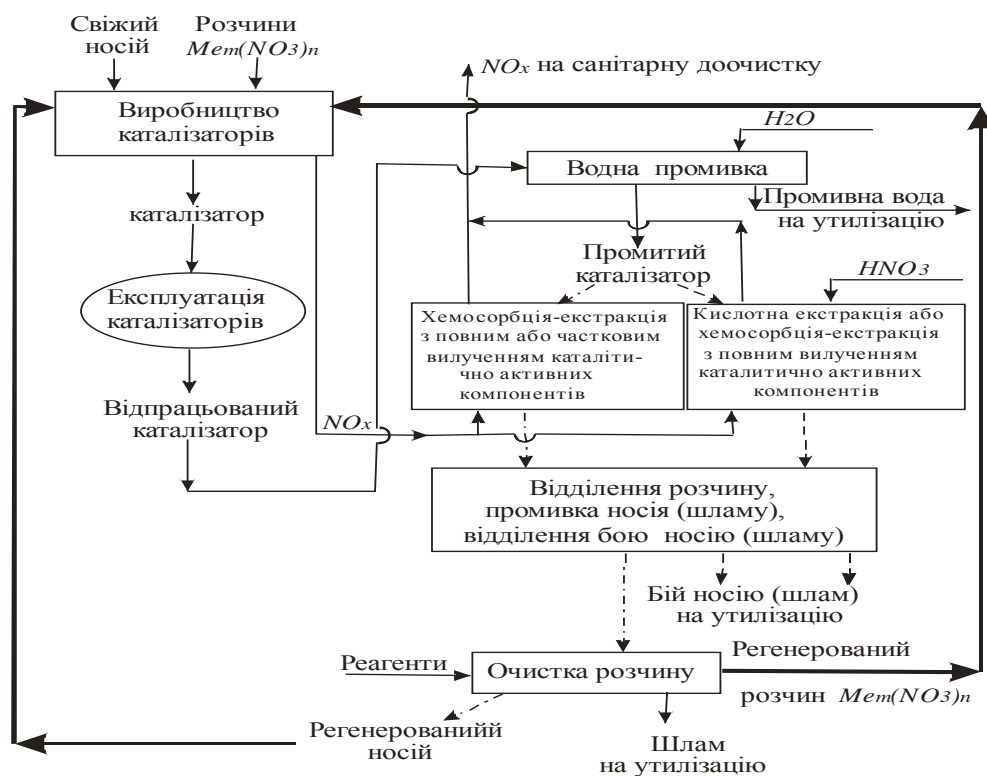


Рис.9. Блок-схема регенерації каталізаторів.

Загальним обмеженням для цих способів є принципова нерозчинність всіх компонентів каталізатора в розглянутих умовах, а ефективність - розбіжностями в розчинності каталітично активних компонентів, домішок і носіїв в нітратній кислоті.

Для проведення регенерації по способу 1 використовувався свіжий носій марки НІАП по ТУ 113-0300209510-92-2002. По способу 2 – носій

каталізатора ГИАП-8 після екстракції  $Ni^{2+}$  із ступенями вилучення, що збільшуються, від 2 до 30% мас. Всі зразки каталізаторів приготовлені шляхом 1÷4-х кратного просочення носія розчинами  $Ni(NO_3)_2$ , отриманими при вилученні  $Ni^{2+}$  з відпрацьованих каталізаторів і їхнього очищення від домішок заліза й сірки з наступним прожарювання до норм, передбачених ТУ У 6–04687873.045-98. Технічна характеристика регенованих каталізаторів наведена в табл. 5. Механічна міцність – руйнуюче зусилля при роздавлюванні на торець у всіх регенованих зразків була більше 45 МПа при нормі по ТУ У 6–04687873.045-98 не менше 20 МПа.

Таблиця 5.

**Характеристики регенованих зразків каталізаторів**

Спосіб	Зразок	Вміст NiO, % мас.	Вміст сірки в перерахуванні на SO <sub>3</sub> , % мас, не більше	Активність - вміст метану в конвертованому газі, % об.	
				при 500 <sup>o</sup> C	при 800 <sup>o</sup> C
1	1	9,2	0,0021	30,5	0,65
	2	10,5	0,0021	28,8	0,2
	3	10,8	0,0022	24,8	0,12
2	1 ( $\alpha_{Ni}=2\%$ )	8,8	0,018	Не визн.	2,5
	2 ( $\alpha_{Ni}=6\%$ )	9,2	0,0062	Не визн.	1,1
	3 ( $\alpha_{Ni}=10\%$ )	8,9	0,0021	Не визн.	0,3
	4 ( $\alpha_{Ni}=15\%$ )	10,2	0,002	Не визн.	0,3
	5 ( $\alpha_{Ni}=30\%$ )	10,8	0,0018	Не визн.	0,3
Норми по ТУ У 6 –04687873.045-98					
	К-905-Д2	8,0÷10,0	0,01	36,0	1,0

Регенерація каталізатора АПК-2 здійснена по способу 2. Середня механічна міцність регенованого каталізатора склала 16,5 МПа, що в 1,5 рази вище, ніж передбачено нормами. Каталітична активність регенованого каталізатора, представлена в табл. 6.

Таблиця 6.

**Активність регенованих каталізаторів АПК-2 (середні значення по 5-ти зразкам )**

Температура, К	Час роботи, год	Об'ємна частка NO <sub>x</sub> ,%		Ступінь очищення газу, %
		вхід	вихід	
893	2,3	0,14	0,003	97,9
853	5	0,14	0,0014	99,0

Проведеними дослідженнями показано, що для відновлення активності механічно високоміцних відпрацьованих каталізаторів необхідно й достатньо: 1) На стадії водної промивки екстрагувати з каталізаторів водорозчинні домішки; 2) В умовах суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу екстрагувати 10÷30% каталітично активних металів; 3) Очистити отримані розчини нітратів металів від домішок; 4) Відомими

методами просочення-прожарювання нанести каталітично активні метали з очищеного розчину на регенований носій до норм, що передбачені ТУ.

У шостому розділі наведено опис розроблених на підставі проведених досліджень технологічних схем і режимів для проведення суміщених процесів хемосорбції оксидів нітрогену й екстракції металів з відпрацьованих механічно мало- і високоміцних каталізаторів. При розробці технологічних схем максимально використане устаткування, що існує в каталізаторних виробництвах.

Перевагою розробленої схеми (рис. 10) є можливість не тільки вилучати каталітично активні метали у вигляді розчинів їхніх нітратів з відпрацьованих механічно високоміцних каталізаторів, але й регенерувати їх відповідно до розроблених режимів.

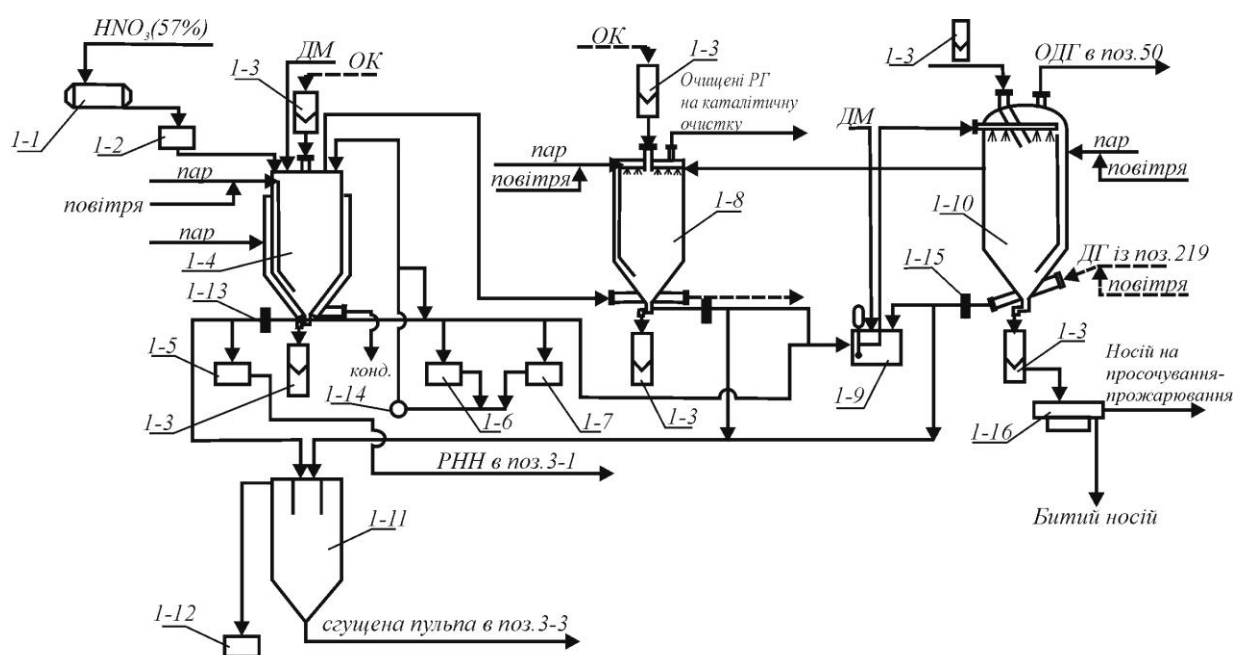


Рис. 10. Технологічна схема суміщеного процесу хемосорбції оксидів нітрогену та екстракції металів з механічно міцних каталізаторів.

1-1 – збірник  $\text{HNO}_3$ ; 1-2 – мірник  $\text{HNO}_3$ ; 1-3 – контейнер; 1-4 – екстрактор; 1-5 – збірник концентрованих розчинів нітратів металів; 1-6 – збірник промивної води; 1-7 – збірник неконцентрованих розчинів нітратів металів; 1-8, 1-10 – хемосорбер-екстрактор; 1-9 – циркуляційна ємність; 1-11 – відстійник; 1-12 – збірник промивної води; 1-13, 1-15 – фільтр; 1-14 – насос; 1-16 – вібросито. РГ - реакційні гази; ОРГ - очищені РГ; ДГ - димові гази; ОДГ - очищені димові гази; РНН - розчин нітрату нікелю; ВК - відпрацьований каталізатор; ДМ - демінералізована вода.

На установці, схема якої представлена на рис. 10 регеновано 2100 кг відпрацьованого каталізатора АПК-2 у наступних технологічних умовах:

1. Водне промивання: трикратне, тривалістю по 30 хв кожне; масове співвідношення  $P/T=4/1$ ; температура  $353 \pm 5 \text{ K}$ ;

2. Обробка нітрозними газами, що відходять: тиск  $0,1 \pm 0,001 \text{ МПа}$ ; температура  $293 \div 313 \text{ K}$ ; масове співвідношення  $P/T=1/1$ ; витрата абсорбенту

(води на початку процесу) на зрошення  $10 \div 1 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$ ; витрата нітрозного газу  $300 \pm 100 \text{ м}^3/\text{год}$ ; об'ємна частка  $\text{NO} + \text{NO}_2$  в нітрозному газі -  $0,1 \div 1\%$ ; тривалість -  $6,5 \text{ год}$ .

Як хемосорбер-екстрактор (поз. 1-10 на рис. 10) використовувався існуючий у виробництві каталізатора АПК-2 реактор для знесіркування носію. При регенерації каталізатора отримані наступні результати:

1. При водному промиванні ступінь вилучення з каталізатора домішок складала (% мас):  $\text{Ca}^{2+}$  - 70,3;  $\text{Mg}^{2+}$  - 80,1;  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  - 89;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 52.

2. При обробці нітрозними газами, що відходять: ступінь вилучення (% мас):  $\text{Pd}^{2+}$  - 9,2;  $\text{Fe}^{3+}$  - 61;  $\text{Ni}^{2+} + \text{Cu}^{2+} + \text{Co}^{2+}$  - 97;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 24;  $\text{Mg}^{2+}$  - 18,2;  $\text{Ca}^{2+}$  - 14%;  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  - 10,3; середній ступінь уловлювання оксидів нітрогену - 66,3%.

Регенований за розробленою технологією каталізатор АПК-2 повністю відповідав вимогам ТУ 113-03-312-83 і в кількості  $2,05 \text{ т}$  був завантажений у реактор високотемпературного каталітичного очищення газів, що відходять, від оксидів нітрогену у виробництві нітратної кислоти (агрегат УКЛ на промисловій площадці ЗАТ "Северодонецьке об'єднання АЗОТ"), довантаження свіжого АПК-2 - до  $2,35 \text{ т}$ , ГИАП-3-6Н - до норми. Термін експлуатації регенованого каталізатора склав 2,5 роки: температура  $1023 \div 1053 \text{ К}$ ; вміст  $\text{NO}_x$  - в очищеному газі  $0,002 \div 0,009\%$  об, що відповідає існуючим нормам. Проведеними випробуваннями повністю підтверджені результати експериментальних досліджень.

Технологічна схема, представлена на рис. 11 розроблена для екстракції металів з відпрацьованих механічно маломіцних каталізаторів.

Наявність у схемі двох хемосорберів-екстракторів з можливістю перемикання на паралельну й послідовну (по ходу нітрозного газу) роботу дозволяє переробляти відпрацьовані каталізатори із двома розчинними макрокомпонентами типу ГИАП-16.

У всіх розроблених схемах передбачена можливість використання як розчинника нітратної кислоти, а також двох джерел утворення відхідних нітрозних газів в діючих лініях виробництва каталізаторів:

- 1) при прожарюванні носія, просоченого розчинами нітратів металів;
- 2) при розчиненні металевих міді, нікелю кобальту, паладію або срібла в  $\text{HNO}_3$ .

Дослідно-промисловими випробуваннями технології й установки показано, що за рахунок суміщення утилізації двох видів промислових відходів - відпрацьованих каталізаторів і відхідних нітрозних газів з одержанням традиційної каталізаторної сировини - розчинів нітратів металів, у промисловому обігу може утримуватися близько 70% нітрат- вмісної каталізаторної сировини й близько 65% металів відпрацьованих каталізаторів (при коефіцієнті повернення каталізаторів на переробку 0,7).

Проведеними випробуваннями та техніко-економічними розрахунками показано, що у порівнянні з реалізованими в промисловості металургійними й гідрометалургійними технологіями утилізації відпрацьованих каталізаторів, у суміщеному хемосорбційно-екстракційному процесі енергоємність вилучення  $1 \text{ кг}$  каталітично активного компонента може бути знижена на



10÷70%. Оборотно використання нітрат- вмісної каталізаторної сировини й металів відпрацьованих каталізаторів у виробництві каталізаторів дозволяє до 30÷35% знизити собівартість каталізаторів.

На рис. 12 показана розроблена технологічна схема для очищення, отриманих в умовах суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу, розчинів нітратів металів від домішок сірки, заліза й алюмінію.

Для осадження домішок сірки у вигляді малорозчинного  $BaSO_4$  використовувався розчин гідроксиду барію

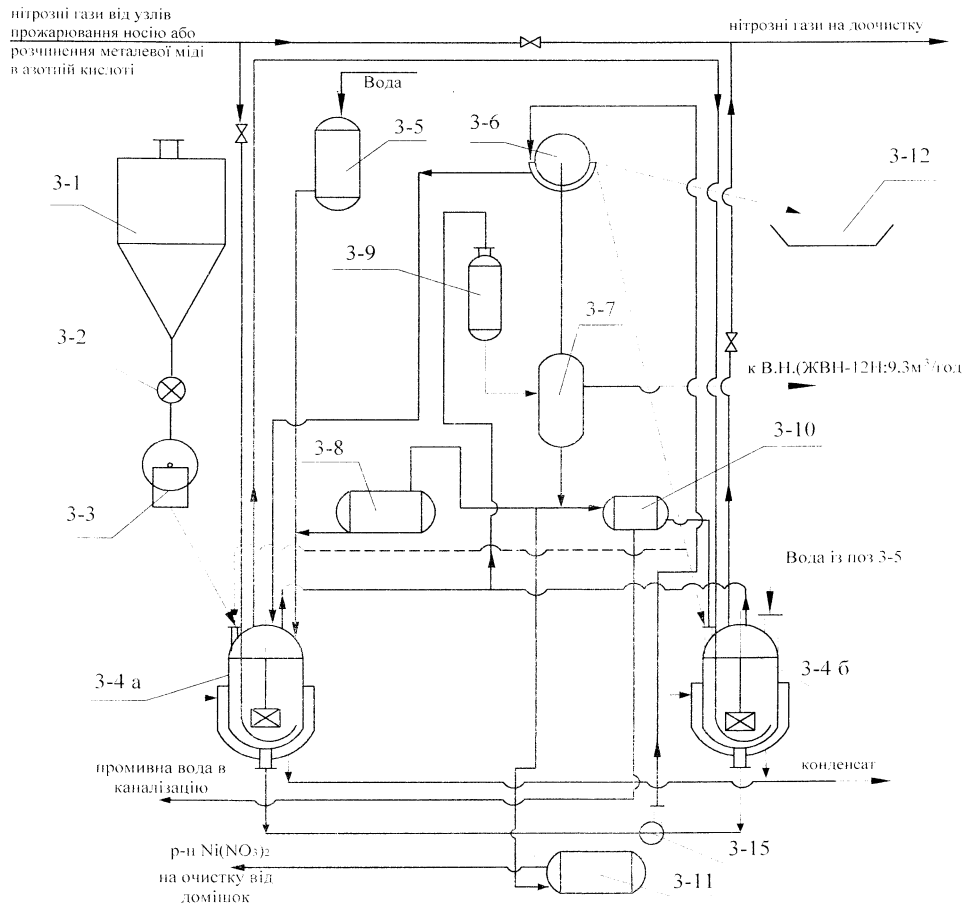
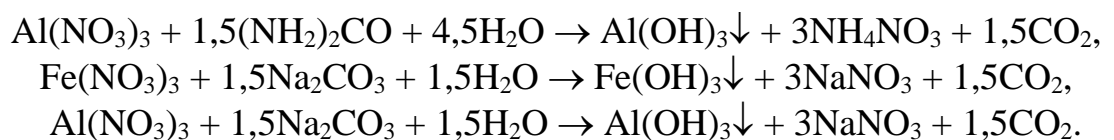


Рис. 11. Принципова технологічна схема суміщеного процесу хемосорбції оксидів нітрогену та екстракції металів з механічно маломіцних каталізаторів.

3-1 – бункер; 3-2 – шлюзовий живильник (Ш1-20РНЦ-01); 3-3 – млин кульовий (тип 1456-00-00А); 3-4 а, б – екстрактор (0110-6,3-0,6); 3-5 – мірник; 3-6 – барабанний фільтр (ВОК-5-1,75); 3-7 – ресивер; 3-8, 3-10 – збірник промивної води ( $V=6 \text{ м}^3$ ); 3-9 – теплообмінник-конденсатор (630 ТНГ-16М22-0/25-3-1); 3-11 – збірник розчину нітратів металів; 3-12 – піддон; 3-13 – відцентровий насос (ДХ-65-50-160КСД).



Карбамід або розчин соди додається до  $pH=4,5 \div 5$ . При використанні як осаджувач розчину соди, через наявність домішок  $Na^+$ , очищений розчин

нітратів металів може бути використаний тільки у виробництві каталізаторів співосадженого типу.

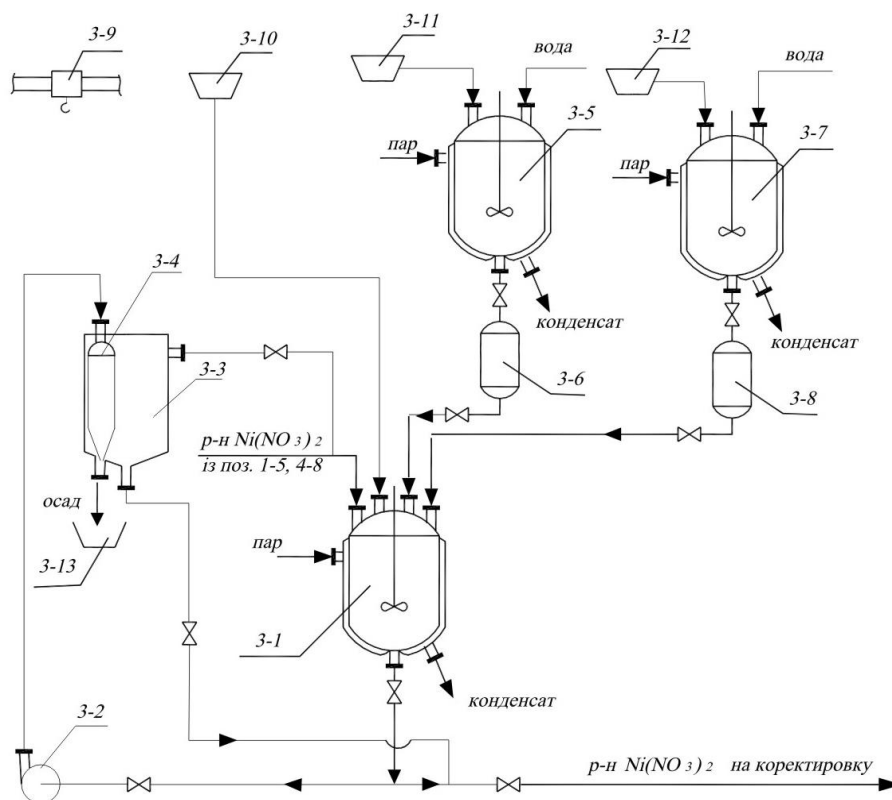


Рис.12. Технологічна схема очищення розчину нітратів металів від домішок  $Fe^{3+}$  і  $SO_4^{2-}$ . Існуюче устаткування: 3-1 – реактор; 3-2 – насос; 3-5 – ємність для розчину  $Ba(OH)_2$ ; 3-6, 3-8 – мірники; 3-7 – ємність для розчину  $Na_2CO_3$ ; 3-9 – електроталь; 3-10÷ 3-13 – контейнер. Устаткування, що вводиться: 3-3 – корпус фільтра; 3-4 - фільтр мішечного типу.

Впровадження на ТОВ НОК АЛВІГО-КС (м.Севєродонецьк) технології й установки для суміщеного процесу утилізації нітрозних газів, що відходять і відпрацьованих каталізаторів потужністю 250 т/рік, у порівнянні з найбільш близькою по сукупності ознак гідрометалургічною технологією вилучення  $Ni^{2+}$  з відпрацьованих каталізаторів та з найбільш поширеною у каталізаторних виробництвах селективною каталітичною технологією знешкодження нітрозних газів, дозволило скоротити кількість споживаних: товарної  $HNO_3$  0,13 тис.т (30,6 тис.грн), та аміаку на нейтралізацію нітрозних газів 0,033 тис.т (19,8 тис.грн), що сумарно склало 34,2 тис.грн у цінах 2004 р. При цьому кількість одержаного розчину нітрату нікелю (35% мас) і відмитого носія, відповідно, склало 0,113 тис.т. (1,36 млн.грн.) і 0,175 тис.т (1,75 млн.грн.) на суму 3,1 млн.грн. Загальний економічний ефект склав 2,5 млн. грн.

У додатках наведені результати фізико-хімічних досліджень відпрацьованих каталізаторів, допоміжні таблиці експериментальних даних, акти дослідно-промислових випробувань і впровадження результатів наукових досліджень на ЗАТ «Севєродонецьке Об'єднання АЗОТ» і ТОВ НВК «

АЛВІГО-КС» (м. Сєвєродонецьк), розрахунок економічного ефекту від впровадження розробленої технології на ТОВ НВК «АЛВІГО-КС», акт використання результатів наукових досліджень в навчальному процесі .

## ВИСНОВКИ

Дисертаційна робота присвячена вирішенню науково-прикладної проблеми створення наукових основ та технологій суміщених хемосорбційно-екстракційних процесів для одночасної утилізації відпрацьованих каталізаторів і відхідних нітрозних газів з одержанням традиційної каталізаторної сировини та регенерацією каталізаторів.

1. Установлені причини, а також рівні забруднення блокуючими домішками та отрутами й рекристалізації каталітично активних компонентів, що приводять до повної дезактивації Ni-, Pd-, Co-, Ag- вмісних каталізаторів. Виявлені основні фізико-хімічні й технічні характеристики відпрацьованих каталізаторів (розподіл та фазовий склад основних компонентів і нанесених домішок, залишкові: каталітична активність, пористість, механічна міцність), які в умовах суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу дозволяють переробляти їх безпосередньо в каталізаторну сировину або регенерувати.

2. Розрахунками показано, що хімічна взаємодія оксидів нітрогену (II, IV), кисню й компонентів відпрацьованих Ni-, Pd-, Co-, Ag- вмісних каталізаторів з утворенням розчинів нітратів металів термодинамічно не заборонена. Установлено, що термодинамічний потенціал реакцій компонентів каталізаторів з оксидами нітрогену у водному середовищі та з  $\text{HNO}_3$  в 1,8÷3,3 рази менша, ніж реакцій утворення  $\text{HNO}_3$ , що дозволяє здійснювати суміщений хемосорбційно-екстракційний процес без накопичення значної кількості нітратної кислоти.

3. Виявлений послідовний механізм взаємодії в системі «оксиди нітрогену – компоненти відпрацьованих каталізаторів – вода» і установлені відбудовні властивості металів – компонентів відпрацьованих каталізаторів, що приводять до утворення сполук нітрогену зі ступенями окиснення менш +5 у ряді:  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ . Встановлено, що взаємодія Pd і Ag з нітратною кислотою, концентрацією менш за 1 моль/л, супроводжується утворенням нітратів металів і молекулярного нітрогену, а Ni і Co - утворенням нітратів металів й амонію.

4. Розроблена методика розрахунку рівноважної концентрації оксидів нітрогену в суміщеному хемосорбційно-екстракційному процесі, яка враховує швидкість витрачання нітратної кислоти, що утворюється в суміщеному процесі, на екстракцію металів з відпрацьованих каталізаторів. Встановлено, що за рахунок участі нітратної кислоти в екстракції металів в системах з відпрацьованими Ni-, Co-, Pd- та Ag- вмісними каталізаторами нанесеного, співсадженого та змішаного типів, рівноважний ступінь хемосорбції  $\text{NO}_2$  може бути збільшений на 10%.

5. Визначені технологічні параметри (температура, масове співвідношення абсорбент/каталізатор, ступінь подрібнення каталізатора,

питомі витрати газової та рідинної фаз), що забезпечують високий ступінь перетворення компонентів відпрацьованих каталізаторів ( $\approx 90\%$ ) та оксидів нітрогену II, IV ( $70\div 80\%$ ) у розчинах. Установлено механізм утворення відповідних нітратів металів у розчині, визначені гідродинамічні показники процесу протиточного контактування газу й рідини із шаром каталізатора нанесеного типу. Виявлено інтервали стійкого масообміну в процесі хемосорбції-екстракції.

6. Розроблені технології суміщених хемосорбційно-екстракційних процесів утилізації нітрозних газів, що відходять і відпрацьованих Ni-, Co-, Pd-, Ag- вмісних каталізаторів нанесеного, змішаного й співсадженого типів з одержанням каталізаторної сировини та регенерації каталізаторів.

7. Створено кінетичні й математичні моделі хемосорбції оксидів нітрогену (II, IV) і екстракції  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  і  $\text{Ag}^+$  з відпрацьованих багатокомпонентних каталізаторів нанесеного й змішаного типів у розчин, що дозволяють розрахувати суміщені процеси в широкому інтервалі зміни технологічних параметрів.

8. Проведеними дослідно-промисловими випробуваннями технології й установки суміщеного процесу хемосорбції оксидів нітрогену з газів, що відходять і екстракції металів з відпрацьованих алюмонікелевих та алюмопаладієвих каталізаторів нанесеного типу підтверджено досягнення розрахункових ступенів хемосорбції оксидів нітрогену ( $\approx 70\%$ ) і екстракції металів з відпрацьованих каталізаторів (не менш  $96\%$ ).

9. Техніко-економічними розрахунками, проведеними за результатами дослідно-промислових випробувань технології та установки на ТОВ НОК АЛВІГО-КС (м. Северодонецьк) показано, що суміщення процесів утилізації нітрозних газів, що відходять і відпрацьованих каталізаторів дозволяє, у порівнянні з відомими технологіями, до  $30\div 35\%$  знизити собівартість каталізаторів, збільшити ступінь використання сировини й повернути в промисловий цикл не менш  $80\div 90\%$  металовмісних компонентів. Сумарний економічний ефект від впровадження розроблених технологій становить *2,5 млн. грн* (у цінах 2004 року).

10. Створені наукові основи маловідходних процесів сумісної утилізації відпрацьованих каталізаторів і нітрозних газів з одержанням каталізаторної сировини та регенерації каталізаторів, що включають основні фізико-хімічні властивості й технічні характеристики відпрацьованих каталізаторів, кінетику й механізми процесів хемосорбції й екстракції в системах «оксиди нітрогену - вода - каталізатор», математичні моделі, технологічні схеми, технологічні режими й конструкції хемосорберів-екстракторів. Вирішена науково-прикладна задача утилізації металовмісних каталізаторів.

11. Результати теоретичних розробок та експериментальних досліджень процесів сумісної утилізації двох видів промислових відходів - відпрацьованих каталізаторів і нітрозних газів з отриманням ліквідної продукції - використані в навчальному процесі кафедри технології неорганічних речовин та екології ТІ СНУ ім. В. Даля (м. Северодонецьк).

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Суворин А.В. Катализаторы в обеспечении взрывобезопасности процессов транспортировки и окисления горючих газов: Монография / Тюльпинов А.Д., Суворин А.В. - Луганськ: СЧУ ім. В.Даля, 2009. – 184 с.

*Здобувачем узагальнені результати досліджень фізико-хімічних та технічних властивостей відпрацьованих каталізаторів.*

2. Суворин А.В. Термодинамика химического взаимодействия в системе  $PdO-NO_2-HNO_3-Pd(NO_3)_2$ . / М.В. Суворина, И.Е. Киричук, А.В.Суворин // Вісник Східноукраїнського державного університету. - Луганськ: СУДУ, 1999. - №4(20) – С 209-214.

*Здобувачем проаналізовані хімічні перетворення в системі  $PdO-NO_2-HNO_3-Pd(NO_3)_2$ .*

3. Суворин А.В. Промышленный круговорот катализаторов. / А.В. Суворин, В.А. Суворин. // Вісник Східноукраїнського державного університету. – Луганськ: СУДУ, 2000 - №4 (26), Частина 1. - С. 209-215.

*Здобувачем проаналізовані переваги та недоліки основних промислових технології утилізації відпрацьованих каталізаторів.*

4. Суворін О.В. Пориста структура, склад та залишкова активність спрацьованих каталізаторів парової конверсії метану. / В.О. Суворін, О.В. Суворін // Хімічна промисловість України. – Київ : АТ «ВНДІХІМПРОЕКТ», 2000 - № 6 (41) - С 41-44.

*Здобувачем проаналізовані зміни пористої структури та залишкової активності алюмонікелевих каталізаторів парової конверсії метану при експлуатації.*

5. Суворін О.В. Характеристика спрацьованих алюмонікелевих каталізаторів конверсії метану нанесеного типу. / В.О. Суворін, О.В. Суворін // Хімічна промисловість України. – Київ : АТ «ВНДІХІМПРОЕКТ», 2001. - № 1 (42). - С 45-50.

*Здобувачем досліджені та узагальнені результати зміни фазового складу, розмірів кристалітів та поверхні алюмонікелевих каталізаторів нанесеного типу при експлуатації.*

6. Суворин А.В. Катализаторные производства с позиции безотходности и комплексного использования сырья. // Экотехнологии и ресурсосбережение. - Київ : Інститут газу НАН України, 2003 - № 4 - С. 12-16.

7. Суворин А.В. Исследование совмещенных процессов сорбции  $NO_x$  и экстракции кобальта из отработанных кобальтсодержащих катализаторов. / [А.В. Суворин, А.С. Савенков, А.Д. Доценко, Л.В. Трубникова] // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків : НТУ «ХПІ», 2004. - №15. - С. 95-100.

*Здобувачем узагальнені результати досліджень суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу в системах з  $Co$ -вмісними каталізаторами.*

8. Суворин А.В. Кинетика прокалки продуктов гомогенного осаждения в процессе получения активного оксида алюминия / [Е.Н. Корчуганова, В.А. Суворин, Б.И. Мельников, А.В. Суворин] // Вісник УДХТУ «Вопросы химии и химической технологии» – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2004. - №1. – С. 76-80.

*Здобувачем розрахована кількість утворюваних відходів та запропоновані заходи щодо зменшення кількості рідких та газоподібних відходів у виробництві  $Al_2O_3$ .*

9. Суворин А.В. Осаждение никеля из отработанных электролитов электрохимического никелирования / М.А. Ожередова, А.В. Суворин // Вісник УДХТУ «Вопросы химии и химической технологии» – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2005. - №5. – С. 207-211.

*Здобувачем проведені дослідження властивостей осаду гідроксикарбонату нікелю та маткового розчину.*

10. Суворин А.В. Исследование процесса извлечения водорастворимых примесей из отработанного катализатора АПК-2. / М.В. Суворина, А.С. Савенков, А.В. Суворин // Вісник НТУ «ХП». - Харків : НТУ «ХП». - 2005. - №27 - С. 85-89.

*Здобувачем виявлений механізм екстракції домішок з катализатора АПК-2.*

11. Суворин О.В. Дослідження складу і властивостей стічних вод виробництва катализаторів. / С.П.Бикова, О.В. Суворин, Н.С. Мельничук // Науковий вісник будівництва. - Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ. - 2005 - № 31 - С. 139-142.

*Здобувачем узагальнені дослідження складу стічних вод виробництва катализаторів.*

12. Суворин А.В. Никель-содержащие промывные воды. Влияние добавок и природы осадителя на степень очистки. / М.А. Ожередова, А.В. Суворин // Хімічна промисловість України. – Київ : АТ «ВНДІХІМПРОЕКТ», 2005 - № 3 (68) - С 41-43.

*Здобувачем узагальнені результати досліджень впливу кількості осаджувача на ступінь осадження  $Ni^{2+}$  та фільтрувальної здатності одержуваних суспензій.*

13. Суворин А.В. Химический и фазовый состав продукта хемосорбции оксидов азота отработанным никель-хромовым катализатором / А.В. Суворин, Т.Б. Колесникова // Экотехнологии и ресурсосбережение – Київ: Інститут газу НАН України, 2006 - №3–С. 33–37.

*Здобувачем показана можливість безпосередньої взаємодії оксидів нітрогену з нікель- вмісними фазами відпрацьованих катализаторів.*

14. Суворин А.В. Влияние нестандартных условий на термодинамическую вероятность совмещенного хемосорбционно-экстракционного процесса./ А.В. Суворин, И.И. Захаров, А.Д. Доценко // Інтегровані технології та ресурсозбереження - Харків : НТУ «ХП». – 2006 - № 4 - С 19 - 25.

*Здобувачем проаналізований вплив не стандартних умов на вірогідність утворення нітрату нікелю в хемосорбційно-екстракційному процесі.*

15. Суворин А.В. Установка обезвреживания никельсодержащих промывных вод / Ожередова М.А., Суворин А.В., Тюльпинов А.Д. // Экотехнологии и ресурсосбережение – Київ: Інститут газу НАН України, 2006 - № 5 – С. 72-75.

*Здобувачем запропонована конструкція та режим роботи фільтру.*

16. Суворин А.В. О предельной степени разделения веществ в условиях хемосорбции оксидов азота водной суспензией отработанных катализаторов. Расчет по термодинамическим данным. // Вісник УДХТУ «Вопросы химии и химической технологии». - Дніпропетровськ: УДХТУ. – 2006 - №5 – С 110-112.

17. Суворин А.В. Особенности взаимодействия растворов азотной кислоты низкой концентрации с металлическим никелем. // Вісник УДХТУ "Вопросы химии и химической технологии" - Дніпропетровськ: УДХТУ, - 2006 - № 6 - С 96-99.

18. Суворин А.В. Термодинамическая оценка совмещенного процесса хемосорбции оксидов азота и экстракции металлов из отработанных катализаторов./ [А.В. Суворин, А.С. Савенков, А.Д. Доценко, М.В. Суворина] //Вісник НТУ «ХПІ»- Харків : НТУ «ХПІ». – 2006 - №11 - С 86 – 90.

*Здобувачем узагальнені результати термодинамічних розрахунків реакції в системі оксиди нітрогену-вода-компоненти відпрацьованих катализаторів.*

19. Суворин А.В. Кинетика экстракции никеля из отработанного катализатора ГИАП-3-6Н раствором азотной кислоты низкой концентрации./ А.В. Суворин, А.С. Савенков, А.Д. Доценко // Інтегровані технології та енергозбереження. - Харків : НТУ «ХПІ», 2007 - № 4 – С. 87-92.

*Здобувачем узагальнені результати досліджень процесу екстракції  $Ni^{2+}$  з відпрацьованого катализатору ГИАП-3-6Н за допомогою азотної кислоти.*

20. Суворин А.В. Совмещенный процесс хемосорбции  $NO_x$  и экстракции серебра как пример методологического принципа экологизации производства катализатора СНП. / [А.В. Суворин, А.В. Роменский, А.Д. Доценко, А.Н. Бутенко и др.] // Восточноевропейский журнал передовых технологий. - Харків: НТУ «ХПІ», 2007 - № 5/4 (29) — С. 12-16.

*Здобувачем показана можливість створення суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу в системі з Ag-вмісним катализатором.*

21. Суворин А.В. Анализ процесса модифицирования каталитических систем Ag/носитель для получения метаналя / [А.В. Суворин, А.С. Савенков, С.Э. Отводенко, А.Н. Бутенко] // Вісник НТУ «ХПІ». - Харків : НТУ «ХПІ», 2007 - №9 – С. 162-173.

*Здобувачем проаналізований вплив модифікаторів на властивості катализаторів СНП.*

22. Суворин А.В. Квантовохимические DFT расчеты хемосорбции и реакционной способности NO на поверхности металлической меди Cu(100). / [И.И. Захаров, А.В. Суворин, А.И. Колбасин, О.И. Захарова] // Журнал структурной химии – Новосибирск: Институт неорганической химии СО РАН, 2007 - том 48 – С. 155–168.

*Здобувачем показана принципова можливість хемосорбції NO на поверхні металів.*

23. Суворин А.В. Хемосорбционно-экстракционный процесс. Влияние накопления нитрата никеля в абсорбенте на степень улавливания оксидов азота. / А.В. Суворин, А.Д. Доценко, В.М. Закотянский. // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – Луганськ: СНУ ім.В. Даля, 2007-№ 11 (117), частина 2–С. 211-215.

*Здобувачем встановлена залежність ступеню хемосорбції оксидів нітрогену від концентрації нітрату нікелю в абсорбенті.*

24. Суворин А.В. Экстракция никеля и кальция при хемосорбции оксидов азота модельными водными суспензиями Ni-NiO-CaO. // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків : НТУ «ХП», 2008 - №3 – С. 102-109.

25. Суворин А.В. Комплексное использование отработанных катализаторов в огнегасящих устройствах./ Д.А. Тюльпинов, А.В. Суворин, А.Д. Тюльпинов // Вісник УДХТУ "Вопросы химии и химической технологии" - Дніпропетровськ: УДХТУ, 2008 - №2 – С. 208-211.

*Здобувачем визначені властивості відпрацьованих каталізаторів, які забезпечують можливість їх повторного використання.*

26. Суворин А.В. Отработанные алюмоникелевые катализаторы нанесенного типа. Влияние условий пассивации на их физико-химические и технические характеристики / [А.В. Суворин, В.В. Казаков, А.В. Роменский, М.В. Суворина] // Хімічна промисловість України. – Київ: АТ «ВНДІХІМПРОЕКТ», 2009 - № 5(94) - С. 13-16.

*Здобувачем визначений вплив умов пасивації на склад каталізаторів.*

27. Суворин А.В. Характеристика отработанных катализаторов СНП как вторичного катализаторного сырья.// Хімічна промисловість України. – Київ: АТ «ВНДІХІМПРОЕКТ», 2010 - № 1 - С. 38 – 41.

28. Суворин А.В. Аэрогидродинамическая характеристика совмещенного процесса хемосорбции оксидов азота и экстракции металлов из отработанных механически высокопрочных катализаторов.// Енерготехнології та ресурсозбереження. - Київ : Інститут газу НАН України - 2010 - № 2 – С. 51 – 54.

29. Суворин А.В. Условия, определяющие взрывобезопасность реакторов каталитического окисления / Д.А. Тюльпинов, А.В., Суворин, А.Д. Тюльпинов. // Катализ в промышленности. – Москва: Калвис, 2010. № 1. – С. 14 – 20.

*Здобувачем запропонований режим активації каталізаторів АПК-2 та СТК-1.*



30. Суворин А.В. Исследование процесса извлечения водорастворимых примесей из отработанных алюмоникелевых катализаторов / А.В. Суворин, Т.Б. Колесникова. // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки). – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2010. – Випуск 1(11). – С. 200 – 205

*Здобувачем проведено дослідження екстракції водорозчинних домішок з відпрацьованих катализаторів.*

31. Суворин А.В. Расчет совмещенных хемосорбционно-экстракционных процессов. / А.В. Суворин, А.С. Савенков, А.С. Шмелев. // Вісник НТУ «ХПІ» - Харків: НТУ «ХПІ», 2010. - №13. - С 131 – 142.

*Здобувачем запропонована послідовність розрахунку та узагальнення результатів.*

32. Пат. 7878 України U 7 C23G3/00 (UA). Ванна промивання та знешкодження промивних вод. / [Тюльпінов О.Д., Крошкіна О.В., Суворін О.В., Ожередова М.А. та ін.]; Заявник і власник патенту Державний науково-дослідний інститут техніки безпеки хімічних виробництв. – Заявл. 06.12.2004; опубл. 15.07.2005; Бюл.№7.

*Здобувачем запропонована конструкція фільтрувального блоку.*

33. Пат. 15033 України МПК (2006) A62C 2/00. Спосіб вибухозахисту при експлуатації систем транспортування газів / Тюльпінов О.Д., Голотайстров О.В., Крошкіна О.Г., Тюльпінов Д.О., Суворін О.В., Тюльпінов К.О., Чумак В.О., Доценко А.Д.; Заявник та власник патенту Інститут техніки безпеки хімічних виробництв. -№ 2005 11239; заявл. 28.11.2005; опубл. 15.06.2006, Бюл.№6.

*Здобувачем запропонований спосіб активації відпрацьованого катализатора.*

34. Пат. 36434 України, МПК B01J023/00 (UA). Спосіб вилучення домішок з відпрацьованих катализаторів./ [Суворін О.В., Тюльпінов Д.О., Ганжа С.М., Тюльпінов О.Д.]; заявник і власник патенту Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля (м. Северодонецьк). – Заявл.15.05.2008; опубл. 27.10.2008, бюл. № 20.

*Здобувачем оброблені експериментальні дані та сформульована формула винаходу.*

35. Пат. 44421 України, МПК (2009) B01J23/90 (UA). Спосіб сумісної утилізації відпрацьованих катализаторів конверсії природного газу та відхідних нітрозних газів. / Суворін О.В., Суворін В.О., Доценко А.Д.; заявники та власники патенту Суворін О.В., Суворін В.О., Доценко А.Д. - № 4421; заявл. 02.02.2009; опубл. 12.10.2009, Бюл. №19.

*Здобувачем визначений режим процесу та сформульована формула винаходу.*

36. Пат. 46638 України, МПК (2009) B01J 23/90. Спосіб регенерації відпрацьованих катализаторів конверсії метану та знешкодження нітрозних газів нанесеного типу. / Суворін О.В., Суворін В.О., Доценко А.Д. ; Заявники та власники патенту Суворін О.В., Суворін В.О., Доценко А.Д. - № u 2009 08189; заявлено 03.08.2009; опубл. 25.12.2009, бюл. №24.

*Здобувачем оптимізовані умови процесу та сформульована формула винаходу.*

37. Суворин А.В. Обезвреживание и утилизация отработанных электролитов и промывных вод никелирования. / М.А. Ожередова, А.В. Суворин, В.А. Суворин. // Вісник Східноукраїнського державного університету – Луганськ: СУДУ, 2000 - №4 (26), Ч. 1.-С. 163-168.

*Здобувачем визначені умови та фільтрувальна здатність гідроксікарбонату нікелю.*

38. Суворин А.В. Исследование кинетики осаждения катионов никеля (II) из отработанных растворов./ М.А. Ожередова, А.В. Суворин, А.Д. Доценко // Интегровані технології та енергозбереження. - Харків : НТУ «ХП», 2008 - №3 – С. 88-94.

*Здобувачем узагальнені результати досліджень кінетики осадження  $Ni^{2+}$  з розчинів.*

39. Суворин А.В. Получение витрата алюминия с использованием оксидов азота / Е.Н. Корчуганова, А.В. Суворин // Матеріали конференції «Науково-технічні аспекти використання відходів кольорової металургії, в тому числі алюмінієвої промисловості і суміжних з нею виробництв» 10-13 січня 2002 р., с. Жобрин (м. Рівне). Київ: ТОВ «Знання України», 2002 – С. 32 – 34.

*Здобувачем оптимізований склад суспензії для проведення суміщеного процесу.*

40. Суворин А.В. К выбору методов утилизации отработанных катализаторов.//Труди Міжнародної науково-технічної конференції "Вітчизняний та Міжнародний досвід поводження з відходами виробництва та споживання". – Ялта – 2003, Київ: ТОВ "Знання України", 2003 – С 90-92.

41. Суворин А.В. Влияние температуры, кислотности среды и концентрации суспензии на извлечение никеля из отработанного катализатора ГИАП-16. / А.В. Суворин, А.Д. Доценко, Г.П. Кудюкова. // Збірник наукових праць СНУ (Частина друга): Науковці–підприємствам, установам регіону. – Луганск : СНУ ім. В.Даля, 2004 - С. 265.

*Здобувачем визначені технологічних умови вилучення  $Ni^{2+}$  з каталізатора.*

42. Суворин А.В. Утилизация отходов гальванического производства и отработанных катализаторов. / М.А. Ожередова, А.В. Суворин // Збірник наукових праць СНУ (Ч. 2): Науковці–підприємствам, установам регіону. – Луганск : СНУ ім. В.Даля, 2004 - С. 262.

*Здобувачем визначені шляхи утилізації відходів переробки каталізаторів.*

43. Suvorin Alexander V. Substitution of Alumina bu Spent Catalyst Carrier in the Refractory Production”. / [Vladislav M. Sokolov, Luydmila G. Litvin, Valeriy V. Martynenko, Alexander V. Suvorin and other] // Global Symposium on Recycling, Waste, Treatment and Clean Technology “REWAS–04” – Sept. 26-29 2004 - Madrid, Spain – 2004 - P. 381-390.

*Здобувачем узагальнені досліджень хімічного складу відпрацьованих алюмонікелевих катализаторів змішаного та нанесеного типів.*

44. Суворин А.В. Характеристика отработанных никель-содержащих катализаторов./ А.В.Суворин, А.С. Савенков. // Тезисы докладов IV Российской конференции «Проблемы дезактивации катализаторов» - 6-9 сентября 2004 г - Омск 2004, Новосибирск: ИКСО РАН - 2004 - С. 288-290.

*Здобувачем виявлені основні властивості відпрацьованих Ni-вмісних катализаторів.*

45. Суворин А.В. Оценка предельных уровней дезактивации катализаторов паровой конверсии метана. / А.В. Суворин, А.Д. Доценко // Тезисы докладов V международной научно-технической конференции по катализу «Укркатализ – V». – Киев – 2006 - С. 187-189.

*Здобувачем встановлений зв'язок між дезактивуєчими факторами катализаторів.*

46. Суворин А.В. Программная реализация термодинамических расчетов в химической технологии. / [А.В. Суворин, А.М. Ларгина, О.П. Михайлина, М.А. Ожередова] // Системы контроля и управления технологическими процессами. Сборник научных статей. – Луганск – 2006 – С 434-436.

*Здобувачем запропонована методика програмної реалізації термодинамічних розрахунків хімічних перетворень неорганічних речовин.*

47. Суворин А.В. Исследование кинетики химического осаждения катионов никеля (II) из промывных вод гальванических производств. / Суворин А.В., Ожередова М.А. // Тези доповідей III Української науково-технічної конференції з технології неорганічних речовин «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин», 20-22 вересня 2006р., м. Дніпропетровськ – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2006. – С. 211-212.

*Здобувачем визначені умови хімічного осадження гідроксікарбонату нікелю.*

48. Суворин А.В. К выводу математической модели совмещенного процесса хемосорбции оксидов азота и экстракции металлов из отработанных катализаторов / Суворин А.В., Шмелев А.С. // Тезисы научно-практической конференции «Информационно-вычислительные системы в химической технологии». 25-27 июня 2007 г. – Северодонецк: ООО «НИПИ Химтехнология» - 2007 – С. 47-52.

*Здобувачем запропоновані кінетичні рівняння для суміщеного процесу.*

49. Суворин А.В. Оценка предельных уровней дезактивации катализаторов шахтной конверсии метана. / А.В. Суворин, А.С. Савенков, А.Д. Доценко // V Российская конференция с участием стран СНГ "Проблемы дезактивации катализаторов", 4-9 сентября 2008 г., Том II, Новосибирск: ИК СО РАН - С. 212-213.

*Здобувачем виявлений зв'язок між граничними рівнями отруєння, рекристалізації та блокування поверхні, що приводять до дезактивації катализаторів конверсії метану.*

50. Alexander V. Suvorin. Generation, Recycling and Reutilization of Waste at Production and Operation of Catalyst for Chemical Industry in the Cis. / Alexander V. Suvorin, Vladislav M. Sokolov. // Global symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology. «REWAS – 2008» - Oct. 12-15 2008 - Cancun, Mexico - P 1507 – 1515.

*Здобувачем запропоновані принципові технологічні схеми оборотного використання відпрацьованих каталізаторів та відхідних нітрозних газів.*

51. Суворин А.В. Исследование процесса извлечения никеля из отработанного катализатора ГИАП-3-6Н / А.В. Суворин, В.В. Казаков, Т.Б. Колесникова // IV Українська науково-технічна конференція з технології неорганічних речовин “Сучасні проблеми технології неорганічних речовин» з міжнародною участю, 14-16 жовтня 2008 р. – Дніпродзержинськ – 2008 – С. 176-177.

*Здобувачем запропоновані кінетичні рівняння екстракції нікелю (II) з відпрацьованого катализатора ГИАП-3-6Н за допомогою азотної кислоти низької концентрації.*

52. Суворин А.В. К выбору методов утилизации отработанных катализаторов. / А.В. Суворин, В.В. Казаков, С.Н. Ганжа // IV Українська науково-технічна конференція з технології неорганічних речовин “Сучасні проблеми технології неорганічних речовин» з міжнародною участю, 14-16 жовтня 2008 р. – Дніпродзержинськ – 2008 – С. 186-187.

*Здобувачем обґрунтовані напрями утилізації відпрацьованих каталізаторів з одержанням традиційної каталізаторної сировини.*

53. Суворин А.В. Исследование кинетики осаждения ионов никеля (II) из отработанных растворов. / Ожередова М.А., Казаков В.В., Суворин А.В. // IV Українська науково-технічна конференція з технології неорганічних речовин “Сучасні проблеми технології неорганічних речовин» з міжнародною участю, 14-16 жовтня 2008 р. – Дніпродзержинськ – 2008 – С. 293-294.

*Здобувачем визначений вплив вихідної концентрації іонів нікелю (II) на швидкість хімічного осадження гідроксикарбонату нікелю.*

54. Suvorin Alexander Extending the life cycle of catalysts by application of the simplified technology for their regeneration. / Suvorin Alexander, Sokolov Vladislav // Twin World Congress and World Resources Forum, Technologies for Materials Recycling and Re-Integration R`09. September 14-16, 2009 – Davos, Switzerland – 2009.

*Здобувачем доведена економічна доцільність суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу в системах з відпрацьованими каталізаторами нанесеного типу.*

55. Суворин А.В. Состав продуктов взаимодействия азотной кислоты низкой концентрации с металлическим кобальтом. / Суворин А.В., Доценко А.Д., Суворин В.А. // Материалы Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (Ч2), 24 – 26 ноября 2010 г. – Минск – 2010 – С. 104 – 108.

*Здобувачем узагальнені результати досліджень взаємодії Co з HNO<sub>3</sub> різної концентрації.*

## АНОТАЦІЇ

### **Суворін О.В. Суміщені процеси в технології утилізації металовмісних каталізаторів. - Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 - технологія неорганічних речовин. Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2011.

Дисертація присвячена розробці суміщених процесів утилізації відпрацьованих металовмісних каталізаторів і відхідних нітрозних газів з одержанням традиційної каталізаторної сировини - водних розчинів нітратів металів.

Визначені фізико-хімічні й технічні характеристики відпрацьованих каталізаторів, що дозволяють їх регенерувати або використовувати як вторинну каталізаторну сировину. Теоретично визначені й експериментально підтверджені раціональні умови проведення суміщеного процесу хемосорбції NO та NO<sub>2</sub> і екстракції металів з відпрацьованих Ni-, Co-, Pd- і Ag- вмісних каталізаторів. Розроблені: методика розрахунку рівноважної концентрації NO та NO<sub>2</sub> у суміщеному хемосорбційно-екстракційному процесі та математичні моделі, що дозволяють визначити час, необхідний для досягнення заданого ступеня екстракції каталітично активних компонентів з каталізаторів. Визначені умови, необхідні й достатні для відновлення активності механічно міцних каталізаторів, що вміщують Ni-, Pd- і Ag.

Розроблені технологічні схеми суміщених хемосорбційно-екстракційних процесів в системах з відпрацьованими механічно мало- і високоміцними каталізаторами та проведені дослідно-промислові випробування на ЗАТ «Сєвєродонецький Азот» і ТОВ НВК «АЛВІГО-КС». Сумарний економічний ефект від впровадження технологій, що розроблені складає 2,5 млн. грн в цінах 2004 року.

**Ключові слова:** технологія каталізаторів, утилізація відходів, повторне використання, оксиди нітрогену, нітрати металів, суміщення процесів, регенерація.

### **Суворін А.В. Совмещенные процессы в технологии утилизации металл содержащих катализаторов. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2011.

Диссертация посвящена разработке совмещенных процессов утилизации отработанных металл- содержащих катализаторов и отходящих нитрозных газов с получением традиционного каталитического сырья - водных растворов нитратов металлов и регенерации катализаторов.

Определены физико-химические и технические характеристики отработанных катализаторов, позволяющие их регенерировать или использовать как вторичное катализаторное сырье.

Теоретически определены и экспериментально подтверждены рациональные условия проведения совмещенного процесса хемосорбции оксидов азота (II, IV) и экстракции металлов из отработанных Ni-, Co-, Pd- и Ag- содержащих катализаторов, которые обеспечивают на 80÷90% обратное использование катион- и анион- составляющей катализаторного сырья. На основании проведенных исследований определен механизм взаимодействий в системах «компоненты отработанных катализаторов – оксиды азота – вода». Разработаны: методика расчета равновесной концентрации оксидов азота в совмещенном хемосорбционно-экстракционном процессе, учитывающая скорость расходования образующейся азотной кислоты на экстракцию металлов из катализаторов, и математические модели, позволяющие определить время, необходимое для достижения заданной степени экстракции каталитического компонента из катализатора. Определены условия, необходимые и достаточные для восстановления активности отработанных механически высокопрочных Ni-, Pd- и Ag- содержащих катализаторов нанесенного типа.

На основании проведенных экспериментальных исследований разработаны технологические схемы совмещенных процессов хемосорбции оксидов азота и экстракции металлов из отработанных механически мало- и высокопрочных отработанных катализаторов, проведены опытно-промышленные испытания на ЗАО «Северодонецкий Азот» и ООО НПК «АЛВИГО-КС». Суммарный экономический эффект от внедрения разработанных технологий составляет 2,5 млн. грн в ценах 2004 года.

**Ключевые слова:** технология катализаторов, утилизация отходов, повторное использование, оксиды азота, нитраты металлов, совмещение процессов, регенерация.

**Suvorin A.V. Combined processes in technology of utilization metal-containing catalysts. - Manuscript.**

Thesis for Doctor of Technical Sciences degree on the speciality 05.17.01 - technology of inorganic substances. - National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Kharkov, 2011.

Dissertation is devoted to development of the combined processes of utilization of the spent metal- containing catalysts and outgoing nitrogen gases with the receipt of traditional catalysts raw material - water solutions of metals nitrates.

Physics-chemical and technical characteristics of the spent catalysts, allowing to regenerate or use them as the second catalysts raw material are determined. Communication between the maximum levels of poisoning, blocking of surface by alluvial admixtures and crystallization catalytically active components, resulting in decontamination of catalysts is set.

The optimum terms of conducting of the combined process of NO and NO<sub>2</sub> chemisorptions and extraction of metals from the spent Ni-, Co-, Pd- and Ag-containing catalysts are theoretically determined and are experimentally confirmed. A method of calculation of chemical balance concentration of NO and NO<sub>2</sub> is in the combined chemisorptions-extractions process and mathematical models which allow to define time which is necessary for achievement of the set degree of catalytic component extraction, are developed on the basis of the conducted researches.

Technological charts for conducting of the combined processes of nitrogen oxides chemisorptions and extraction of metals from the spent mechanically low and high durability spent catalysts are developed on the basis of the conducted experimental researches. The developed technologies passed the tests on «Severodonetsk Azot» and the SPC «ALVIGO-KS».

**Keywords:** spent catalysts, oxides of nitrogen, nitrates of metals, technology of combined utilization, regeneration.



Відповідальний за випуск професор кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХП», к.т.н. Слабун І.О.

Підписано до друку 31.08.2011 р. Формат 60x90/16.  
Папір офсетний. Друк – ризографія. Умовн. друк. арк 1,9.  
Гарнітура Nims New Roman. Наклад 100 прим. Зам. № 100

---

Надруковано у ПП ВКП «ІСТІТ»  
Код ЄДРПОУ 33394211  
Свідоцтво № 000647 від 25.02.2011 р.  
63408, м. Сєвєродонецьк, вул. Федорєнка, 10

---