

УДК 66.097.3

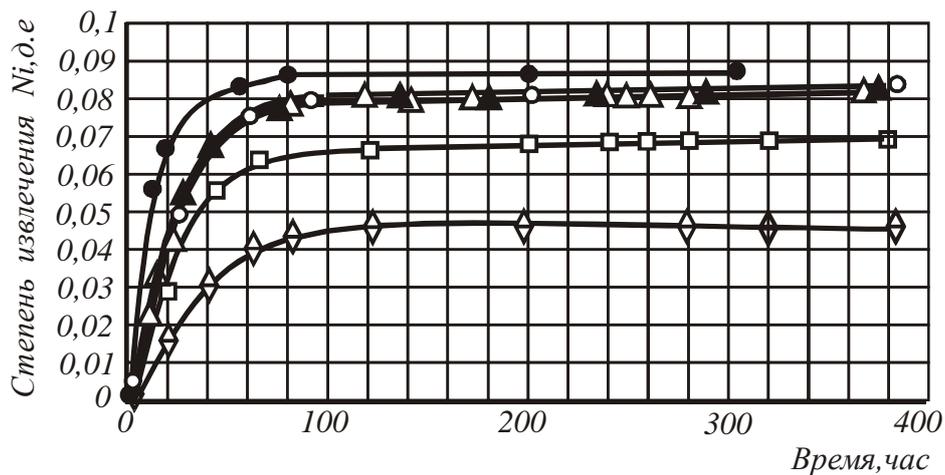
Суворин А.В., Савенков А.С., Доценко А.Д.

**КИНЕТИКА ЭКСТРАКЦИИ НИКЕЛЯ ИЗ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИАП-3-6Н РАСТВОРОМ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ**

Опубликованные работы, касающиеся методов извлечения металлов из отработанных катализаторов азотной кислотой дают информацию, которая относится к условиям использования высокой концентрации кислоты (55÷58 или 90 %-ной) [1–5], а также [6, 7 и ссылки на них]. Исследования совмещенных процессов хемосорбции оксидов азота, которые содержатся в отходящих газах, в том числе катализаторных производств, и экстракции металлов из отработанных катализаторов, проведенные нами с системами, содержащими механически малопрочные катализаторы [6, 8], показали, что жидкая фаза системы продолжительное время имеет значение  $pH$  близкое к 1. В этой связи для определения лимитирующей стадии на границе раздела фаз газ-жидкое в рассматриваемой системе проведена серия экспериментов по методу "вращающегося диска" [9, 10] с использованием азотной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л при температурах 20÷40 °С. Для экспериментов использовался отработанный в условиях шахтной конверсии метана производства аммиака катализатор ГИАП-3-6Н, характеристика которого представлена в работе [11].

Схема экспериментальной установки, позволяющая изучать кинетику экстракции из твердого тела в режиме "вращающегося диска", аналогична описанной в [8], только вместо лопастей мешалки на валу электродвигателя с помощью силиконовой трубки закреплялся образец катализатора таким образом, что жидкая фаза, находящаяся в термостатированной ячейке, имела доступ только к нижней поверхности гранулы катализатора. В термостатированную ячейку заливалось 50 мл раствора  $HNO_3$  с концентрацией 0,1 моль/л, после установления заданной температуры (20÷40 °С) в нее погружалась ось вращающейся мешалки с закрепленным на ней образцом катализатора. Число оборотов регулировалось ЛАТРОм в интервале 0÷480 об/мин и контролировалось стробоскопом СШ-2. Точность измерения температуры составляла  $\pm 0,5$  °С, объема –  $\pm 0,1$  мл, точность определения скорости вращения вала мешалки –  $\pm 1$  об/мин. Через определенные промежутки времени отбирались пробы раствора объемом по 1 мл и анализировались на содержание  $Ni^{2+}$  фотокалориметрически по известным методикам [12]. Для сохранения объема жидкой фазы и постоянства концентрации азотной кислоты после отбора каждой пробы, в ячейку 4 вводили по 1 мл свежей 0,1Н  $HNO_3$ . Доступная жидкой фазе поверхность образца катализатора массой  $\approx 3,50$  г с содержанием никеля  $\approx 5,03$  % масс составляла  $\approx 0,98$  см<sup>2</sup>.

Динамика изменения степени извлечения никеля из катализатора, которую рассчитывали как отношение текущей массы ( $m_t$ ) извлеченного никеля к максимально возможной массе ( $m_0$ ), представлена на рис. 1. На приведенных графических зависимостях четко выделяются две области – интенсивной и замедленной экстракции  $Ni^{2+}$  из катализатора. Перемешивание практически не влияет на изменение интенсивности экстракции никеля из отработанного катализатора при 20 °С и скоростях вращения вала мешалки  $N_{вр}$  более 120 об/мин.



$N_{\text{вр}}$ :  $\diamond$  - 0,  $\square$  - 60,  $\Delta$  - 120,  $\circ$  - 240,  $\blacktriangle$  - 480 об/мин при  $t=20$  °C;  $\bullet$  - 240 об/мин при  $t=40$  °C

Рисунок 1 – Динамика изменения степени извлечения никеля при разных скоростях вращения мешалки,  $C_{\text{HNO}_3}=0,1$  моль/л,  $t = 20$  и  $40$  °C

Средняя скорость экстракции  $Ni^{2+}(U_{Ni})$ , которую рассчитывали как отношение количества извлеченного из катализатора никеля ( $\Delta m_t$  моль) за момент времени ( $\Delta t$ , час) к площади контакта ( $S$ ,  $cm^2$ ), до достижения степени его извлечения  $7 \div 7,5$  % масс в первой области, составляет  $(9,5 \div 10,1) \cdot 10^{-10}$  моль/ $cm^2 \cdot сек$  при  $N_{\text{вр}} > 120$  об/мин. Уменьшение  $N_{\text{вр}}$  от 120 до 0 об/мин (условия естественной конвекции) приводит к снижению скорости экстракции в  $\approx 7$  раз. Увеличение от 0 до 60 об/мин и затем до  $120 \div 480$  об/мин, как это следует из рис. 1, приводит к увеличению  $\alpha_{Ni}$  от  $4 \div 4,5$  до  $6 \div 6,5$  и до  $7 \div 7,5$  % масс соответственно, при которых начинается резкое снижение  $U_{Ni}$ . Такой характер увеличения  $\alpha_{Ni}$  с увеличением  $N_{\text{вр}}$  в интервале  $0 \div 120$  и более об/мин, при которой начинается замедление процесса экстракции никеля, объясняется усилением турбулизации жидкой фазы [9] в устьях пор катализатора на наружной поверхности его гранул. Превышение выше указанных величин  $\alpha_{Ni}$  вызывает внутри диффузионное торможение процесса, поскольку средняя скорость экстракции  $Ni^{2+}$  на этом участке при  $20$  °C составляет  $8,4 \cdot 10^{-12}$  моль/ $cm^2 \cdot сек$  (т.е.  $\approx$  в  $140 \div 20$  раз меньше, чем на участке интенсивного растворения) и не зависит от интенсивности перемешивания. Повышение температуры от  $20$  до  $40$  °C при  $240$  об/мин приводит к увеличению  $U_{Ni}$  от средней  $9,9 \cdot 10^{-10}$  до  $25,1 \cdot 10^{-10}$  моль/ $cm^2 \cdot сек$ , т.е. в 2,5 раза на участке интенсивной экстракции, а на участке замедленной экстракции от  $(8,6$  до  $8,9) \cdot 10^{-12}$  моль/ $cm^2 \cdot сек$ , т.е. практически не меняется. Этот факт подтверждает внутри диффузионное лимитирование процесса.

Обработка экспериментальных данных по формально-кинетическим уравнениям, выведенным исходя из продвижения фронта взаимодействия по принципу "сжимающейся сферы" при наличии химической реакции 1-го порядка для кинетической области

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k \cdot \tau \quad (1)$$

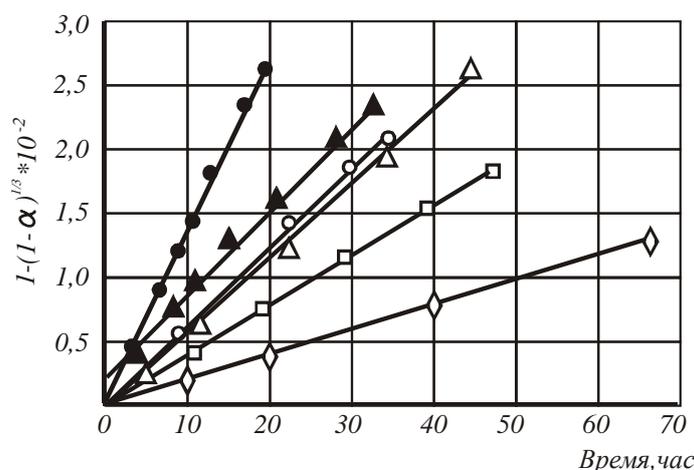
и

$$1 - 2/3 \cdot \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k \cdot \tau \quad (2)$$

для диффузионной области [13] свидетельствует, что при  $N_{\text{вр}} = 120 \div 480$  об/мин и до достижения  $\approx 7 \div 7,5$  %-ной степени экстракции  $Ni^{2+}$  процесс протекает в кинетической об-

ласти (рис. 2.). Константа скорости, оцененная по тангенсу угла наклона аппроксимирующей прямой к оси  $\tau$ , составляет  $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ час}^{-1}$ . Среднее квадратичное отклонение расчетных данных от аппроксимирующей прямой по уравнению (1) составляет 0,96, а по уравнению (2) – 0,81 в этом же интервале степеней извлечения никеля. Уменьшение  $N_{ep}$  до 60 об/мин приводит к снижению константы скорости до  $4 \cdot 10^{-4} \text{ час}^{-1}$ , а в условиях естественной конвекции – до  $2 \cdot 10^{-4} \text{ час}^{-1}$ .

В области замедленной экстракции (рис. 3) кинетика удовлетворительно описывается внутридиффузионным уравнением (2). Среднее квадратичное отклонение экспериментальных точек от аппроксимирующей прямой по уравнению (2) составляет 0,98, а по уравнению (1) – 0,87. Константа скорости на этом участке, как и следовало ожидать, не зависит от  $N_{ep}$  и составляет  $1,8 \div 2 \cdot 10^{-7} \text{ час}^{-1}$  при 20 °С и  $2,3 \cdot 10^{-7} \text{ час}^{-1}$  при 40 °С.



$N_{ep}$ :  $\diamond$  - 0,  $\square$  - 60,  $\Delta$  - 120,  $\circ$  - 240,  $\blacktriangle$  - 480 об/мин при  $t=20$  °С;  $\bullet$  - 240 об/мин при  $t=40$  °С

Рисунок 2 – Обработка экспериментальных данных по уравнению (1)

Оценка энергии активации по тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах  $\ln k = f(1/T)$  для условий 240 об/мин при 20 и 40 °С дает значения  $E = 33,4$  и  $5,3 \text{ кДж/моль}$ , а также значения  $\ln k_0 = 6,1$  и  $-13,2$ , соответственно для участков степеней извлечения никеля  $<7$  и  $>8 \text{ \% масс.}$  Расчет температурного коэффициента ускорения процесса в интервале  $t = 20 \div 40$  °С по формуле  $\beta_T = \left( \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right)^{\frac{10}{T_2 - T_1}}$  для участка интенсивной экстракции дает результат  $\beta_T = 1,6$ , который близок к численному значению верхней границы внешедиффузионно лимитируемых процессов ( $\leq 1,5$ ). Для участка замедленной экстракции  $\beta_T = 1,1$ , что характерно для процессов, лимитируемых внутренней диффузией [14].

Зависимость константы скорости на участке интенсивной экстракции от числа оборотов мешалки при  $N_{ep} \leq 120 \text{ об/мин}$  (рис. 4) практически прямолинейна (среднее квадратичное отклонение 0,96), что позволяет вывести зависимость константы скорости экстракции  $Ni^{2+}$  от интенсивности перемешивания:

$$k = 0,0002 + 3 \cdot 10^{-6} \cdot N_{ep},$$

где 0,0002 – константа скорости при естественной конвекции,  $\text{ч}^{-1}$ ;  $3 \cdot 10^{-6}$  – коэффициент, численно равный тангенсу угла наклона аппроксимирующей прямой (рис. 4).

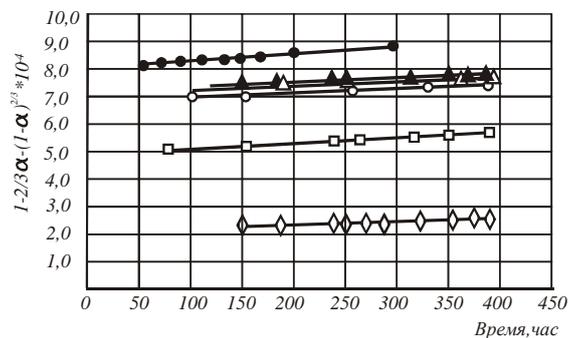


Рисунок 3 – Обработка экспериментальных данных по уравнению (2)

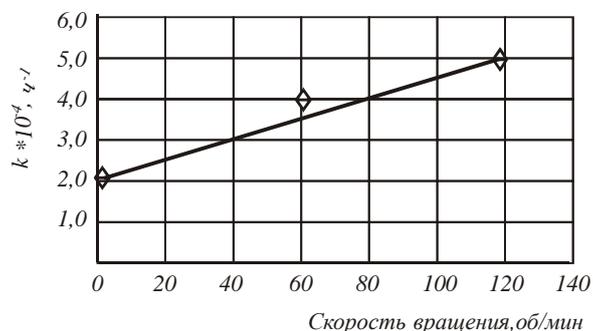


Рисунок 4 – Зависимость константы скорости экстракции  $Ni^{2+}$  от интенсивности перемешивания

Это позволяет записать основные кинетические уравнения для областей интенсивной и замедленной экстракции никеля из катализатора в  $0,1 \text{ H HNO}_3$  (таблица 1).

Таблица 1 – Кинетические уравнения и константы при экстракции никеля из отработанного катализатора ГИАП-3-6Н с помощью  $0,1 \text{ H HNO}_3$

$N_{\text{вр}}$ , об/мин	Кинетические уравнения
Кинетическая область (интенсивная экстракция)	
0 ÷ 120	$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = (2 + 3 \cdot 10^{-2} \cdot N_{\text{вр}}) \cdot 10^{-4} \cdot \tau$
240	$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 445,8 \cdot e^{-\frac{4019,3}{T}} \cdot \tau$
480	$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 5,7 \cdot 10^{-4} \cdot \tau$
Внутридиффузионная область (замедленная экстракция)	
0 ÷ 120	$1 - 2/3 \cdot \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = (1,8 \div 2) \cdot 10^{-7} \cdot \tau$
240	$1 - 2/3 \cdot \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = 1,85 \cdot 10^{-6} \cdot e^{-\frac{637,8}{T}} \cdot \tau$
480	$1 - 2/3 \cdot \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = 2 \cdot 10^{-7} \cdot \tau$

Такие соотношения между численными значениями скоростей, а также оценочное значение энергии активации, полученные для скорости вращения вала мешалки 240 об/мин, свидетельствуют о том, что на участке степеней извлечения никеля до 7÷8 % масс процесс экстракции никеля может протекать в переходной между кинетической и внешнедиффузионной областями.

Таким образом, проведенными исследованиями показано, что при экстракции никеля из отработанного катализатора ГИАП-3-6Н 0,1 Н раствором азотной кислоты, процесс протекает в двух областях: до степени экстракции никеля 4÷7 % масс – в переходной между кинетической и внешнедиффузионной, а затем – во внутридиффузионной. Определены константы в кинетических уравнениях, а также оценена их зависимость от температуры и интенсивности перемешивания. Полученные результаты могут быть использованы при расчетах совмещенного процесса хемосорбции оксидов азота и экстракции металлов из отработанных катализаторов.

#### Литература

1. А.С. №187739 (СССР). МКИ В 01J 23/99. Способ регенерации катализаторов из окиси никеля и окиси алюминия.
2. А.С. №1303555 (СССР). МКИ В 01J 23/94 Способ получения азотнокислого никеля из отработанных катализаторов.
3. А.С. №2559201 (СССР). МКИ В 01J 11/18. Извлечение никеля из отработанного катализатора азотной кислотой.
4. А.С. №1011237 (СССР). МКИ В 01J 23/94. Способ извлечения никеля из отработанных катализаторов.
5. Суворин А.В., Суворин В.А. Промышленный круговорот катализаторов. Вісник Східноукраїнського державного університету № 4 (26). 2000, с. 209–215.
6. Суворин А.В. Катализаторные производства с позиции безотходности и комплексного использования сырья.// "Экотехнологии и ресурсосбережение", № 4, 2003, с. 12–15.
7. Recycling of metals and Engineered materials Edited by D.L. Stewart, R. Stephens and I.C. Daley TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2000, p. 741–758.
8. Суворин А.В., Доценко А.Д., Трубникова Л.В., Савенков А.С. Исследование совмещенного процесса сорбции NOx и экстракции кобальта из отработанных катализаторов.// Вестник национального технического университета «ХПИ» № 15, 2004 г., с. 95–100.
9. Аксельруд Г.А., Альтшулер М.А. Введение в капиллярно-химическую технологию./ М.: Химия, 1983, 263 с.
10. Романков П.Г., Курочкина М.И. Экстрагирование из твердых материалов./ Л.: Химия, 1983, 256 с.
11. Суворин В.О., Суворин О.В. Характеристика спрацьованих алюмонікелевих каталізаторів конверсії метану нанесеного типу.// Хімічна промисловість України. № 1, 2001, с. 46–50.
12. Унифицированные методы анализа вод. Под. ред. докт. хим. наук, проф. Ю.Ю. Лурье./ М.:Химия, 1971 г., 375 с.
13. Будников П.П., Гинтслинг А.М. Реакции в смесях твёрдых веществ./ М. Стройиздат, 1965 г., 474 с.
14. Здановский А.Б. Галлургия./ Л.: Химия, 1972, с. 74.