

УДК 667.633.41/42

**СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ ОТРАБОТАННОГО
НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ
В ПРОИЗВОДСТВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ**



**METHOD FOR RECOVERY OF NICKEL FROM SPENT NICKEL-CONTAINING
CATALYST FOR APPLICATION IN PRODUCTION OF COMPOSITE COATINGS**

Фукс Софья Лейвиковна

кандидат технических наук,
доцент,
доцент кафедры промышленной и прикладной экологии,
Вятский государственный университет
tzb_fuks@vyatsu.ru

Девятерикова Светлана Владимировна

кандидат технических наук,
доцент кафедры промышленной и прикладной экологии,
Вятский государственный университет
usr01730@vyatsu.ru

Хитрин Сергей Владимирович

доктор химических наук,
профессор,
профессор кафедры промышленной
и прикладной экологии,
Вятский государственный университет
tzb_khitrin@vyatsu.ru

Холманских Игорь Александрович

студент кафедры промышленной и прикладной экологии,
Вятский государственный университет
stud143048@vyatsu.ru

Аннотация. В статье рассмотрена технология извлечения никеля из многотоннажных никельсодержащих отходов катализатора ГИАП-8, используемого при получении водорода конверсией природного газа. Изучены составляющие отхода катализатора при его разделении. Разработаны условия очистки и переработки компонентов катализатора для применения их в производстве композиционных покрытий.

Ключевые слова: никель, катализатор, отходы, химическое никелирование.

Fuchs Sofja Leyvivikovna

Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor,
Associate Professor of the Department
of Industrial and Applied Ecology,
Vyatka State University
tzb_fuks@vyatsu.ru

Devyaterikova Svetlana Vladimirovna

Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor of the Department
of Industrial and Applied Ecology,
Vyatka State University
usr01730@vyatsu.ru

Khitrin Sergey Vladimirovich

Doctor of Chemical Sciences,
Professor,
Professor of the Department
of Industrial and Applied Ecology,
Vyatka State University
tzb_khitrin@vyatsu.ru

Kholmanskikh Igor Alexandrovich

Student of the Department
of Industrial and Applied Ecology,
Vyatka State University
stud143048@vyatsu.ru

Annotation. The article considers the technology of nickel extraction from large-tonnage nickel-containing wastes of the GIAP-8 catalyst used in the production of hydrogen by natural gas conversion. The components of the catalyst waste during its separation have been studied. Conditions for purification and processing of catalyst components for their use in the production of composites have been developed.

Keywords: nickel, catalyst, waste, chemical nickel plating.

Одним из наиболее значимых отходов химического производства является катализатор марки ГИАП-8. Его применяют для получения водорода конверсией природного газа при синтезе аммиака.

Процесс получения водорода из метана протекает в два этапа.

Очищенный от примесей метан в печи первичного риформинга, подвергают разложению – нагретая реакционная смесь, состоящая из углеводорода и пара, в каталитических трубках превращается в водород, монооксид углерода и диоксид углерода за счёт реакции на катализаторе ГИАП-8. Во вторичном риформинге добавляется нагретый воздух. Тепло от сжигания водорода риформированного газа используется для конверсии остаточного метана, поступающего из первичного риформинга. На выходе газа из вторичного риформинга концентрация метана не превышает 0,3 об. % [1].

Практический опыт и наблюдения за составом отходов катализатора конверсии природного газа показал, что помимо основных реакций при образовании синтез-газа происходят следующие реакции: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$; $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$; $\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$; $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

При нарушениях подачи газа в каталитические трубки возможен процесс восстановления монооксида углерода по схеме $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{C}$.

Образующийся мелкодисперсный углерод экранирует поры гранул катализатора, что приводит к экранированию оксида никеля и снижению скорости катализа. Риформинг-печь останавливают для замены катализатора. Замена катализатора в риформинг-печи происходит один раз в 6 месяцев непрерывной работы, в каждой работающей печи требуется произвести замену 2 тонн отработанных катализаторов.

Содержание оксида никеля в отработанном катализаторе составляет 5–7 % от общего веса катализатора [2]. Учитывая экологическую опасность (2 класс) и высокую цену никеля выгодно осуществлять переработку отходов. Анализ исследований методов извлечения никеля из отработанных катализаторов показал, что его можно извлечь при обработке отходов азотной кислотой [3; 4; 5], экстракцией серной кислотой, или применить аммиачнокарбонатный способ [6]. Полученные растворимые никельсодержащие соединения можно дополнительно очищать от примесей путём осаждения в виде карбонатных солей с последующим прокаливанием и превращать в оксид никеля, из которого при обработке соляной или серной кислоты образуются соли, используемые в производстве композиционных покрытий.

Процесс регенерации катализатора не эффективен [7], поэтому его составляющие возможно использовать в других технологических процессах, например, для приготовления новых растворов химического и электрохимического раствора никелирования. Оксид алюминия используется для получения металлического алюминия (процесс Холла-Эру). Кальцинированный оксид алюминия используется в керамической и огнеупорной промышленности или как полировочный/абразивный материал. Кроме того, спеченный корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ применяется как огнеупорный материал для футеровки печей и изготовления лабораторной посуды. Al_2O_3 служит в качестве адсорбента и в качестве носителя катализатора, а также собственно катализатора. В современной индустрии керамика на основе Al_2O_3 используется для изготовления автомобильной брони. Процесс предусматривает наклеивание керамических пластин на ткань из волокон «арамид» или «дайнима». Этот тип брони при одинаковом весе вдвое более эффективен сравнительно с броневой сталью. Керамика раздробляет пулю на фрагменты, которые затем улавливаются арамидовыми волокнами.

Целью исследований явилась разработка способа извлечения никеля из отработанного никельсодержащего катализатора и последующего применения солей никеля и оксида алюминия в производстве композиционных материалов.

Перед извлечением никеля отход катализатора, с поверхности гранул удаляют углерод обдувом воздухом. Остатки углерода отмывают водой. Очищенные гранулы высушивают. Извлечение Ni из отходов катализатора осуществляют растворением в серной кислоте при комнатной температуре. Никельсодержащий раствор отделяют от образовавшегося осадка оксида алюминия. Оксид алюминия промывают, высушивают и дробят для использования в керамическом производстве, при изготовлении огнеупорного кирпича или абразивного материала. Из никельсодержащего раствора осаждают гидроксид никеля (II), для этого добавляют 15–30 % раствор гидроксида натрия и нагревают до температуры 65–80 °С. Полученную пульпу обрабатывают в колонне в режиме противотока при линейной скорости восходящего потока 5–8 м/ч и 45–70 °С с наложением пульсационных возмущений последовательно 3–5 % раствором щелочи, а затем водой. Полученный осадок гидроксида никеля (II) отжимают на центрифуге, сушат в электромагнитном поле СВЧ и просеивают. Высушенный осадок прокаливают при температуре 230–250 °С в течение 1 ч, получая оксид никеля. Для получения чистого никеля используется метод восстановления водородом или другими восстановителями (С, Mg, Al). Сточные воды, образуемые в процессе, очищаются с помощью катионита и анионита и используется в качестве оборотной воды при повторном процессе.

После растворения катализаторов в серной кислоте концентрация никеля в растворе составила 3,23 г/л. Исходя из полученных результатов из 1 т отходов никелевых катализаторов извлекается 14 кг чистого никеля.

Соли никеля применяют для нанесения композиционное электрохимическое покрытие (КЭП) никель – дисперсная фаза. Композиционное зола уноса – никель использовался для создания на поверхности стали марки 30ХГСА композитного покрытия высокой твёрдости. Состав электролита: сульфат никеля – 200 г/л хлорид никеля – 25 г/л, борная кислота – 25–30 г/л. Плотность тока – 2–4 А/дм². Температура процесса 50 °С.

Время осаждения – 20 мин. Содержание дисперсной фаз в электролите составляло 10–20 г/л. Результаты влияния концентрации дисперсной фазы (зола уноса) на микротвёрдость КЭП от приведены на рисунке 1.

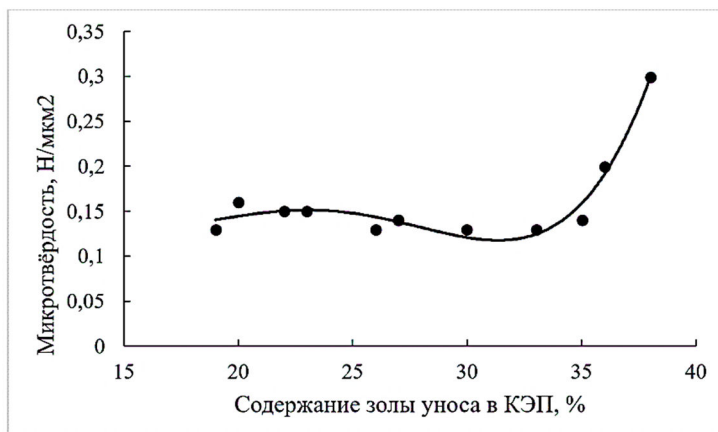


Рисунок 1 – Зависимость микротвёрдости КЭП никель – зола уноса от содержания золы – уноса в покрытии

Из рисунка видно, что микротвёрдость КЭП увеличивается при повышении содержания золы уноса в КЭП.

Кроме того, нанесение КЭП никель – оксид алюминия порошка оксида алюминия 33,4–66,8 г/л в течение 30 мин при плотности тока 2 А/дм² также приводит к повышению микротвёрдости поверхности металла.

Таким образом, использование солей никеля и порошка оксида алюминия, изготовленных из отходов катализатора конверсии природного газа экономически и экологически выгодно.

Литература

1. Демченко В.Г. Предварительная конверсия метана газами рециркуляции / В.Г. Демченко // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии: Сб. науч. ст. – К. : НПВК «Триако», 2010. – Вып. 2 (4). – С. 201–205.
2. Способ извлечения никеля из отработанного никельсодержащего катализатора / В.Ф. Желтобрюхов [и др.] // Патент RU 2190673 C1, опубли. 10.10.2002.
3. Авторское свидетельство СССР № 1011237. кл. В 01j 23/94, 1983.
4. Способ переработки металлоабразивных отходов магнитных кобальтсодержащих и никельсодержащих сплавов / И.В. Беляев [и др.] // Патент RU 2148661 C1, опубли. 05.10.2000.
5. Авторское свидетельство СССР № 187739. кл. В 01j 23/94, 1966.
6. Семенов В.П. Производство аммиака / под ред. В.П. Семенова. – М. : Химия, 1985. – 368 с.
7. Регенерация катализаторов с использованием сверхкритических флюидных сред / Т.Р. Билалов, В.Ф. Хайрутдинов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – С. 155–158.

References

1. Demchenko V.G. Preliminary conversion of methane by recirculation gases / V.G. Demchenko // Modern science: research, ideas, results, technologies: Sat. scientific Art. – K. : NPVK «Triacon», 2010. – Iss. 2(4). – P. 201–205.
2. Method for extracting nickel from a spent nickel-containing catalyst / V.F. Zheltobryukhov [et al.] // Patent RU 2190673 C1, publ. 10.10.2002.
3. Author's certificate of the USSR № 1011237. class. At 01j 23/94, 1983.
4. Method for processing metal-abrasive wastes of magnetic cobalt-containing and nickel-containing alloys / I.V. Belyaev [et al.] // Patent RU 2148661 C1, publ. 10/05/2000.
5. Author's certificate of the USSR № 187739. class. At 01j 23/94, 1966.
6. Semenov V.P. Ammonia production / Ed. V.P. Semenov. – M. : Chemistry, 1985. – 368 p.
7. Regeneration of catalysts using supercritical fluids / T.R. Bilalov, V.F. Khairutdinov // Bulletin of the Kazan Technological University. – 2014. – P. 155–158.