

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ МЕДЬ-, ЦИНК-,
ВАНАДИЙ- СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ****Дадаходжаев Абдулла Турсунович**

д-р техн. наук, проф.,
Ташкентский государственный технический университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: LXNS1946@mail.ru

Мураткулов Олимжон Комилжонович

ассистент,
Ташкентский государственный технический университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: olimjonmuratkulov9@gmail.ru

Фузайлова Феруза Нормуродовна

д-р техн. наук PhD.,
Институт общей и неорганической химии
Академии Наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: foozayl_17.06@mail.ru

Гуро Виталий Павлович

д-р хим. наук, проф.,
Институт общей и неорганической химии
Академии Наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: vpгуро@gmail.com

Бобомуродова Муножат Султанмуродовна

д-р хим. наук,
Геоинновационный технологический центр
Университета геологических наук,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: kimyogar512009@mail.ru

Якибова Дилафруз Хуснитдиновна

докторант,
Ташкентский государственный технический университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: yakibovadilafruz@gmail.ru

**STUDY OF THE RECYCLING OF SPENT COPPER-, ZINC-,
VANADIUM-CONTAINING CATALYSTS****Abdulla Dadakhodzhaev**

Dr. tech. sciences, prof.,
Tashkent State Technical University,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Olimjon Muratkulov

Assistant,
Tashkent State Technical University,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Feruza Fuzaylova

*Dr. tech. Sciences PhD.,
Institute of General and Inorganic Chemistry
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Vitaly Guro

*Dr. chem. sciences, prof.,
Institute of General and Inorganic Chemistry
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Munajat Bobomurodova

*Dr. chem. Sciences,
Geo-Innovation Technology Center
University of Geological Sciences,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Dilafuz Yakibova

*Doctoral student,
Tashkent State Technical University,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В Республике Узбекистан технология выделения меди, цинка и ванадия из отработанных катализаторов разработана в АО «Максам-Чирчик» и АО «Фаргоназот». Методы выделения меди из смешанных оксидных компонентов катализатора основаны на растворении в минеральных кислотах, с последующим осаждением или вытеснением меди с помощью более активных элементов в ряду активности. При растворении отработанного НТК-4У в азотной кислоте концентрацией 30 масс. %, с кипячением в течение 4 ч извлекается в раствор свыше 90% меди. Цинка извлекается в среднем 6,8%, хрома – 5%, алюминия – 14% от массы, входящей в состав катализатора.

ABSTRACT

In the Republic of Uzbekistan, the technology of separation of copper, zinc and vanadium from the used catalysts was developed in the joint-stock company "Maksam-Chirchik" and the joint-stock company "Fargonazot". Methods for extracting copper from mixed oxide catalyst components are based on dissolution in mineral acids, followed by precipitation or by displacing copper with more active elements in the activity series. When dissolving the spent NTK-4U in nitric acid with a concentration of 30 wt. %, with boiling for 4 hours, more than 90% of copper is extracted into the solution. Zinc is extracted on average 6.8%, chromium-5%, aluminum - 14% by weight, which is part of the catalyst.

Ключевые слова: катализатор, отработанный, ванадий, цинк, медь.

Keywords: catalyst, used, vanadium, zinc, copper.

Твердые отходы отработанных цветмет-содержащих катализаторов образуются в химической, нефтехимической и металлургической промышленности. Переработка их, с извлечением цветных металлов, последующим рециклингом в производство свежих катализаторов является актуальной задачей [1].

Сбрасывание отработанных катализаторов в отвал вызывает загрязнение окружающей среды токсичными соединениями. Согласно действующему Государственному стандарту, соединения цветных металлов: V₂O₅, CdO, ZnO и до. классифицируются как отходы первого класса опасности и для их утилизации путем захоронения требуются специальные герметичные ядомогильники [2].

Относительно высокие содержания цветных металлов, %: NiO 6÷26, V₂O₅ 7÷8, CuO 5÷54, ZnO 80÷90, позволяет отнести рассматриваемые отходы к категории вторичного сырья. Это очень важно для стран, не имеющих природных залежей рудного сырья ванадия и никеля.

Нами проведены исследования по разработке технологий извлечения пятиоксида ванадия, оксидов никеля, меди, с повторным их использованием.

Извлечения оксида меди из отработанного медь – цинк – хром * алюминиевого катализатора

Катализатор марки НТК-4У предназначен для низкотемпературной конверсии оксида углерода, имеет следующий состав, масс %: CuO – 54±3; ZnO – 11±15, Cr₂O₃ – 14±15, Al₂O₃ – 19,6±2. В себестоимости катализатора более 50 % приходится на медь и окись цинка. Для одновременной загрузки промышленных конверторов аммиачных производств: только АО «Максам – Чирчик» и АО «Ферганазот», требуется более 300 т НТК, причем, при нормативном годовом сроке эксплуатации только в этих двух азотных предприятиях Узбекистана, может образоваться более 100 т отхода.

Переработка отработанного НТК – 4У в медно - аммиачной раствор

Методы выделения меди из смешанных оксидных компонентов катализатора основаны на растворении в минеральных кислотах, с последующим осаждением или вытеснением меди с помощью более активных элементов в ряду активности. В числе химических

методов практический интерес представляет относительно селективное растворение оксида меди водным раствором аммиака, с получением медно-аммиачного раствора или комплексное соединение меди с аммиаком, обладающего способностью поглощать оксид углерода (II).

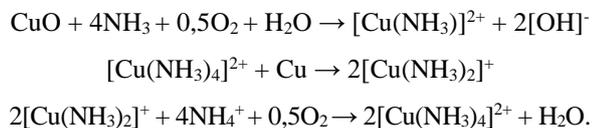
Результаты растворения НТК (отр) в аммиаке представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Растворение НТК (отр) в аммиаке

время	Концентрация компонентов										Примечание
	В растворе г/л						В осадке, масс. %				
	Cu общ	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Al ₂ O ₃	NH ₃	CuO	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Al ₂ O ₃	
Вес навески отработ. НТК – 100 г											1600 мл 20% NH ₄ OH+ 80 мл CH ₃ COOH. В 14 ⁰⁰ добавили 160 мл CH ₃ COOH+ 500 мл NH ₄ OH В 15 ⁰⁰ добавили 240 мл CH ₃ COOH
11 ⁰⁰	23.8	22.9				97.7					
12 ³⁰	27.6	27.0				55.2					
14 ³⁰	28.6	19.7				63.7					
16 ³⁰	20.6	17.9	0.04	0.016	-	42.5	3.2	13.7	16.6	15.2	
V p-ра =1500 мл G осад. = 42.3 г											1600 мл 20% NH ₄ OH+ 80 мл CH ₃ COOH. В 11 ⁰⁰ добавили 400 мл NH ₄ OH В 14 ⁰⁰ добавили 500 мл NH ₄ OH В 16 ⁰⁰ добавили 200 мл NH ₄ OH
10 ²⁵	25.4	25.4				119					
11 ²⁵	25.4	22.9				95.6					
13 ²⁵	25.4	20.2				29.7					
15 ²⁵	23.8	22.9	0.048	0.018	-	46.7	4.3	11.8	13.6	11.3	
V p-ра= 1600 мл в т.ч. 38.4 г/л CH ₃ COOH G осад. = 46.4 г											

Как следует из данных полученных в лабораторных условиях, из НТК (отр) более 90% меди переходит в раствор. Раствор содержит примеси Zn²⁺ и Cr²⁺, которые способны образовывать комплексные соединения гексаминового типа [Cr (NH₃)₆] X₃ (где X –одновалентный кислотный остаток; 3 – валентность иона хрома) и аммиакаты цинка Zn(NH₃)₂, Zn(NH₃)₃, Zn(NH₃)₄ [2, 3], обладающие поглощательными свойствами. Из анализа состава раствора и осадка предполагаем, что при растворении отработанного НТК – 4У протекают следующие реакции:



Полученный МАР содержит 27–30 г/дм³ Cu (общ) в двухвалентной форме, 97–120 г/дм³ аммиака и 38–67 г/дм³ свободной уксусной кислоты.

Результаты исследований послужили основанием для создания установок получения МАР из НТК (отр).

Рециклинг меди и цинка в производство свежего низкотемпературного катализатора

Отработанный катализатор измельченной до размеров частиц 0,5 – 1мм – растворяли в азотной кислоте с концентрацией 30 масс.%. Полученную пульпу, охлажденную до 60 – 70° С, отфильтровали, промыли водой, посушили. Результаты представлены в табл. 2. Как следует из представленных данных, более 90% меди перешло в осадок, в составе осадка содержится, масс. %: CuO 76-79,5; ZnO 15,3-16,3; Cr₂O₃ 0,83-1,75; Al₂O₃ 2,8-4,2.

Таблица 2.

Состав раствора и нерастворимого осадка

Навеска, г	Состав раствора, г/дм ³				Состав нерастворимого осадка, масс. %				Объем раствора, дм ³	Вес нерастворимого осадка, г
	CuO	ZnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CuO	ZnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		
100	112.5	1.67	1.28	6.4	1.96	31.62	26.7	30.7	0,38	40,5
50	71.58	1.1	1.58	2.54	21.25	16.2	22.35	31.2	0,335	21,5
50	55.2	1.2	0.63	5.22	23.8	18.27	20.94	36.57	0,46	20,5

Таблица 3.

Результаты осаждения солей металлов из азотнокислого раствора раствором кальцинированной соды

п/п	Объем азотнокислого раствора, л	Расход раствора Na ₂ CO ₃ , л	Масса влажного осадка, г	Состав филтраты, мг/л			
				Cu	Zn	Cr	Al
1.	0,38	0,82	270	5.8	Отс	Следы	Отс.
2.	0,46	0,48	169	4.2	0,13	Отс	То же
3.	0,335	0,51	136	5.0	Отс	То же	“-“

При растворении отработанного НТК-4У в азотной кислоте концентрацией 30 масс. %, с кипячением в течение 4 ч извлекается в раствор свыше 90% меди. Цинка извлекается в среднем 6,8%, хрома – 5%, алюминия – 14% от массы, входящей в состав катализатора. Полученный раствор азотнокислых солей меди, цинка, хрома и алюминия пригоден к использованию его в приготовлении свежего НТК-4У при условии внесения корректировки по химическому составу. Осаждение провели раствором кальцинированной соды с концентрацией 165 г/л при 60–70° С и рН 6,8–7,2. Химический состав осадка и филтраты представлен в табл. 3.

Для корректировки состава осадка расчетное количество хромового ангидрида растворили в воде и добавили гидроксид алюминия. Полученную суспензию смешивали с ½ частью осадка и активировали 60–70 °С в течение 1 часа. Оставшуюся часть осадка смешивали с активированной массой и перемешивали. Полученную катализаторную массу просушили при 150°С и прокаливали при 350 °С в течение 10 ч. Прокаленную массу после измельчения и смешивания с графитом, таблетировали. Химический состав полученного катализатора представлен в табл. 4.

Таблица 4.

Результаты анализа осадка и готового катализатора

№ п/п	Масса осадка, г	Массовая доля компонентов осадка %				Масса добавляемого вещества, г		Состав готового катализатора, %			
		CuO	ZnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CuO	ZnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
1.	56.5	79.5	15.3	1.0	4.2	10.60	12.6	50	9.43	17.4	18.5
2.	37.8	76.0	16.3	0.8	6.9	6.29	6.54	53.1	10.3	14.2	16.8
3.	30.3	79.2	16.1	1.75	2.8	5.67	7.59	53.8	10.5	14.4	18.0

Полученные образцы низкотемпературного катализатора конверсии СО испытывали на активность по методике ТУ Уз 6.3–5793, степень конверсии составила 85,8÷91,6 %.

Извлечение и переработка пятиокси ванадия из отработанного катализатора, используемого в производстве серной кислоты

Разработан кислотный способ извлечения ванадия из отработанных катализаторов, содержащих ванадий, позволяющий наиболее полно осуществить их утилизацию, с извлечением соединений ванадия и кремнеземистого носителя. способ извлечения ванадия из остатка отработанного катализатора, содержащего ванадий проводили в лабораторных условиях. Для исследования использовали отработанную на АО «Максам – Чирчик» контактную массу СВД (сульфованадато–диатемовая) с массовой долей ванадия, в пересчете на V₂O₅, 5,46 %.

Метод извлечения заключался в следующем: только измельченный отработанный катализатор обрабатывали раствором серной кислоты (Т:Ж =1) при 110°С и постоянном перемешивании. Нерастворимый кремнеземистый носитель отделяли от маточного раствора и после его промывки водой, а

также термообработки, использовали для приготовления катализатора. Маточный раствор обрабатывали 25 %-ым раствором NH₄OH при 90° С и постоянном перемешивании, в присутствии пероксида водорода. Полученный ванадатный осадок отделяли, промывали водой, сушили при 200°С, прокаливали в окислительной среде при 550°С, затем обрабатывали кипящей водой при соотношении Ж:Т=10, сушили и прокаливали при 450° С.

В результате изучения динамики извлечения V₂O₅ из отработанного катализатора СВД обработкой 2М раствором серной кислоты установлено, что оптимальное время обработки, обеспечивающее 95%-ное извлечение, составляет не менее 2 часов. Исследования влияние рН среды на степень осаждения ванадия з маточного раствора показали, что 75% от общего количество осаждаемого ванадия выпадает в осадок при проведении процесса осаждения до значения рН 5,0–5,5, при этом содержание V₂O₅ в полученном ванадатном осадке, после его сушки и прокалки, составляет 68% масс. Остальное количество ванадия в растворе после отделения осадка осаждается при доведении рН до 8,0 – 8,5, содержание V₂O₅ в осадке составляет до 30% масс [3, 57., 4, 49].

После обогащения полученных продуктов путем водного выщелачивания водорастворимых примесей, высушенный и прокаленный при 450 °С ванадатный концентрат, с начальным содержанием V_2O_5 68% масс. содержит не менее 95% масс V_2O_5 , а концентрат, с начальным содержанием V_2O_5 30% масс. – 70% масс. V_2O_5 . Общая степень извлечения соединений ванадия составляет не менее 90%.

Используя ванадатный концентрат, содержащий не менее 95% масс V_2O_5 , приготовлен образец катализатора, отвечающий составу катализатора СВД. Испытание катализатора проводили в лабораторной проточной установке, при $W=4000$ ч⁻¹, $t = 485^\circ\text{C}$. Концентрация SO_2 в газовой смеси перед катализатором - в пределах 8,35÷10,45 %об. Степень превращения SO_2 в SO_3 составила 83,2÷86,6 %, что, по активности, не уступает промышленному катализатору марки СВД [5].

Список литературы:

1. Дадаходжаев А., Мураткулов О., Якибова Д., Юнусов О., Рахимова Л., Абдудалипова Н. Некоторые результаты исследования переработки отработанных ванадиевых катализаторов//Экология и промышленность России.- 2023.-№ 27(2).-С 32-36. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2023-2-32-36>
2. Глинкина Ф.Б., Ключников Н.Г. Химия комплексных соединений//Просвещение.-1967.-С 116.
3. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН Научный совет по катализу ОХНМ РАН Конференция Российского фонда фундаментальных исследований "ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ НАУКА В ИНТЕРЕСАХ" <http://libed.ru/konferencii-himiya/297944-4-institut-kataliza-gk-boreskova-ran-nauchny-совет-katalizu-ohnm-ran-konferenciya-rossiyskogofonda-fundamenta.php>
4. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН Научный совет по катализу ОХНМ РАН - PDF Free Download <https://docplayer.ru/59603352-Institut-kataliza-im-g-k-boreskova-so-ran-nauchnyy-совет-po-katalizu-ohnm-ran.html>
5. Гринберг А.А. Введение в комплексные соединения// Химия.-1966. С – 195.
6. Патент Uz1AP02915. 30.12.2005. Способ извлечения пятиокиси ванадия из отработанного катализатора Дадаходжаев А.Т., Халмухамедов А.А., Салаватов Ф.Р., Хасанов У.Х.бюл., № 6.
7. ТУ – 6 – 08 – 410 – 78