

УДК 66.07: 66.097.38

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ УЗЛА ОЧИСТКИ И ФИЛЬТРАЦИИ РАСТВОРА НИТРАТА НИКЕЛЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЕ УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Суворин А. В., Ожередова М. А., Доценко А. Д.

IMPROVEMENT OF CLEANING AND FILTRATION UNIT OF THE NICKEL NITRATE SOLUTION IN THE TECHNOLOGICAL SCHEME OF SPENT CATALYSTS UTILIZATION

Suvorin A. V., Ozheredova M. A., Docenko A. D.

В статье приведены результаты усовершенствования узла очистки и фильтрации раствора нитрата никеля в технологической схеме утилизации отработанных катализаторов.

Представлена рекомендуемая технологическая схема очистки раствора нитрата никеля от примесей Fe^{3+} и SO_4^{2-} .

Показано, что использование установки позволит сократить расход греющего пара, время химического осаждения примесей и фильтрации раствора, использовать фильтр только в производстве, что приведет к сокращению расхода промывной воды для регенерации фильтровальной перегородки.

Ключевые слова: совместная утилизация, схема, фильтрация, раствор нитрата никеля, отработанные катализаторы.

1. Введение. Проблема переработки отработанных катализаторов для Украины в связи с отсутствием собственной сырьевой базы весьма актуальна, но связана с большими энергетическими и материальными затратами. Одним из перспективных методов получения катализаторного сырья является совмещение процессов утилизации отработанных катализаторов и отходящих нитрозных газов.

Производство никелевых катализаторов сопровождается образованием растворов, содержащих Ni^{2+} в количестве от 0,01 до 120 г/л [1]. Кроме этого эти растворы, загрязнены примесями, как правило, ионами Fe^{3+} , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , что затрудняет их утилизацию. В этой связи рассмотрена возможность применения разработанного нами метода для очистки и дальнейшей утилизации этих растворов.

2. Изложение основных материалов. На ООО НПК «АЛВИГО-КС» при извлечении ионов никеля

(II) из отработанных никельсодержащих катализаторов нанесенного и смешанного типов образуются растворы $Ni(NO_3)_2$. Результаты анализа этих растворов, полученных при экстракции никеля из отработанных катализаторов в условиях совмещенного хемосорбционно-экстракционного процесса, приведены в таблице 1. Для сравнения в таблице приведен усредненный состав реальных промывных вод, которые образуются после промывки изделий в процессах электрохимического никелирования, а также расчетные составы промывных вод, которые могут образовываться в результате водной промывки шламов после извлечения никеля из отработанных катализаторов с помощью серной или соляной кислот.

Приведенные результаты показывают, что концентрации примесей в указанных растворах имеют близкие численные значения.

Для очистки этих растворов от примесей, для осаждения Fe^{3+} рекомендовано в соответствии с [2] использовать карбамид. Это позволяет получать раствор нитрата никеля, свободный от примесей Na^+ и K^+ , но вызывает необходимость расходования в среднем 8500 ккал греющего пара с абсолютным давлением 3 атм на 1 м³ очищаемого раствора.

При проведении опытно-промышленных испытаний на стадии фильтрации использовали фильтр (тип ФДМ-32-830н) с поверхностью фильтрации $F = 32 \text{ м}^2$, который характеризуется высокой степенью и скоростью фильтрации $3,3 \text{ м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Однако, его непосредственно используют при приготовлении катализатора СТК. Это вызывает необходимость регенерации фильтровальной перегородки после фильтрации каждой порции раствора нитрата никеля, с целью предотвращения смешения компонентов фильтрата и осадка.

Таблиця 1

Результаты химического анализа растворов нитрата никеля

Происхождение раствора	Состав, г/л					Cl ⁻
	Ni ²⁺	Fe ³⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	SO ₄ ²⁻	
1. После экстракции Ni ²⁺ из катализаторов	48,2±112	0,12±0,51	0,01±18	0,01±8,9	0,01±0,2	следы
2. После промывки носителя и шлама	0,02±0,22	0,001±0,004	до 0,01	до 0,02	следы	следы
3. Промывная вода после никелирования изделий в сульфатном растворе	0,04±0,06	0,001±0,0015	следы	следы	0,06±0,096	следы
4. Промывная вода после никелирования изделий в хлоридном растворе	0,045±0,07	0,002±0,003	следы	следы	следы	0,025±0,045

Таблиця 2

Свойства суспензий

№ суспензии по табл. 1	Давление, атм	Скорость фильтрации, м ³ /(м ² ·ч)	Сопrotивление слоя осадка, м ⁻²	pH осаждения
1 с осаждением только примесей	1	3,1±4,2	6,13·10 ¹⁴	3,5±4
2	1	3,4±4,9	5,83·10 ¹⁴	8÷9
3	1	3,6±5,15	5,74·10 ¹⁴	9÷10
4	1	3,5±5,2	5,74·10 ¹⁴	9÷10

Необходимость сокращения энергетических затрат на нагрев растворов и необходимость замены фильтра послужила основанием для проведения исследований условий осаждения и фильтрации суспензий, которые получают при очистке раствора нитрата никеля от ионов никеля (II) и примесей.

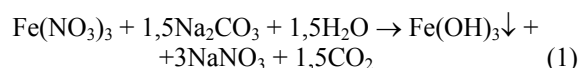
Осаждение Ni²⁺ и примесей проводили насыщенным раствором технической соды при температуре 20÷30°C по методике, изложенной в [3]. Осаждение сульфат-иона в виде малорастворимого соединения BaSO₄ проводили после осаждения гидроксидов железа (III) и алюминия (III) добавлением в раствор расчетных количеств насыщенного при 30°C раствора гидроксида бария. Фильтруемость полученных суспензий исследовали на установке и по методике, изложенным в [4]. В качестве фильтровальной перегородки использовался иглопробивной войлок по АРТ. 93-45-6. Основные результаты приведены в таблице 2.

Приведенные данные показывают, что полученные суспензии имеют близкие значения скорости фильтрации (1÷5,2 м³/(м²·ч)) при давлении 1 атм. Наименьшее значение сопротивления слоя осадка имеют суспензии № 3, 4, наибольшее – суспензия № 1.

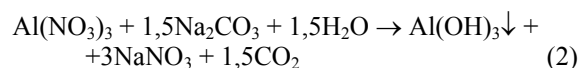
Близость численных значений скорости фильтрации и сопротивлений слоя осадка позволяют рекомендовать разработанные методику и конструкцию фильтра [5, 6] для разделения суспензий, полученных при осаждении примесей Fe³⁺, Ca²⁺, Al³⁺ и SO₄²⁻ из растворов нитрата никеля (II) при осаждении ионов никеля (II) в виде его гидроксикарбоната из низкоконтентрированных растворов.

На основании результатов проведенных экспериментов рекомендуется внести следующие изменения в технологическую схему (рис. 1).

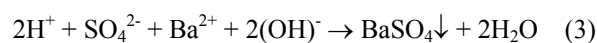
Раствор нитрата никеля, полученный после извлечения никеля из отработанных механически высокопрочных и малопрочных никельсодержащих катализаторов, подается в реактор-осадитель 1. Включают циркуляционный насос 2 для циркуляции раствора нитрата никеля через фильтр мешочного типа 4 и емкость фильтра 3. При температуре 25÷30°C в реактор дозируют раствор карбоната натрия до pH = 3,5÷4,0 для осаждения Fe³⁺ по реакции (1):



Вместе с примесями железа (III) из раствора осаждается Al(OH)₃ по реакции (2):



Затем в реактор дозируют через мерник 8 приготовленный в реакторе-растворителе 7 насыщенный при 30÷50°C раствор Ba(OH)₂ для осаждения SO₄²⁻:



Полноту осаждения примесей определяют аналитически и при необходимости доочистки вводят дополнительно раствор Ba(OH)₂ и (или) раствор карбоната натрия.

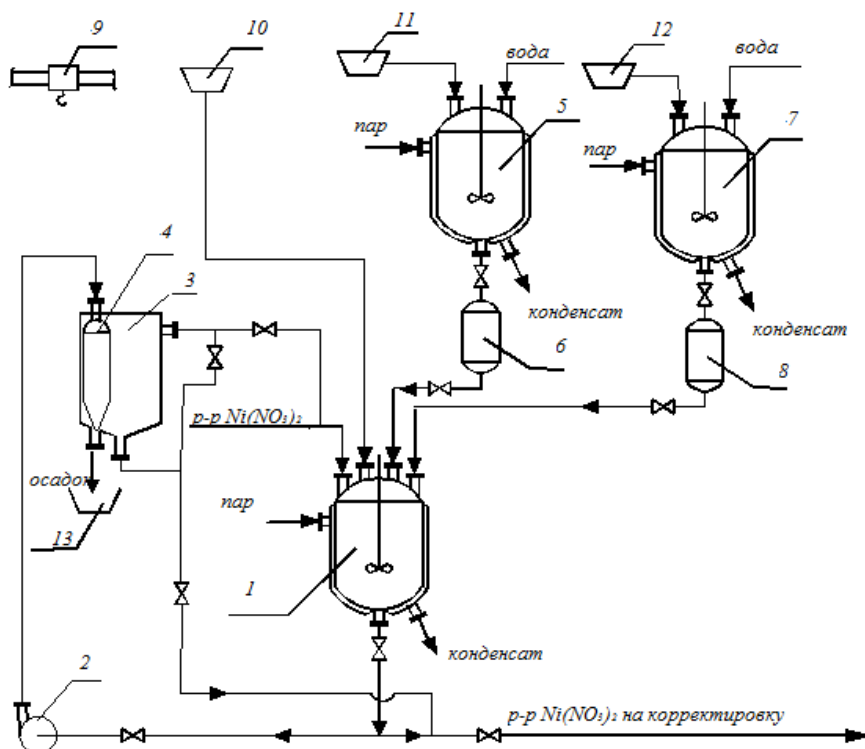
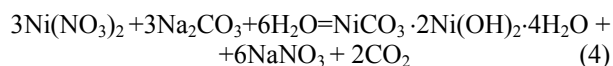


Рис. 1. Рекомендуемая технологическая схема очистки раствора нитрата никеля от примесей Fe^{3+} и SO_4^{2-} . Существующее оборудование: 1 – реактор-осадитель; 2 – центробежный насос; 5 – емкость для приготовления раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$; 6, 8 – мерники; 7 – емкость для приготовления раствора Na_2CO_3 ; 9 – электроталь; 10 – 13 – контейнер Вводимое оборудование: 3 – корпус фильтра; 4 – фильтр мешочного типа

При очистке промывных вод, полученных при регенерации носителя и содержащих $0,02-0,22 \text{ г/л Ni}^{2+}$ протекает реакция (4):



Очитка осуществляется аналогично описанию приведенному ранее. Полученный осадок гидроксикарбоната никеля (II) может быть использован при приготовлении катализаторов.

Образовавшаяся суспензия проходит через фильтр 4, осадок остается в полости фильтра, а очищенный раствор нитрата никеля попадает в корпус фильтра 3 и через верхнее переливное устройство или нижний слив подается на корректировку и далее в производство свежих катализаторов. Во время фильтрации фильтр полностью погружен в слой раствора нитрата никеля. Осадок, содержащий в пересчете на сухое вещество (% масс.): $66 \div 70 \text{ Fe}(\text{OH})_3$; $8,5 \div 9,5 \text{ BaSO}_4$; $\text{NiO} + \text{Al}(\text{OH})_3$ до 25, собирается в фильтре 4 и периодически выгружается в контейнеры 13. Осветленный раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, содержащий SO_4^{2-} не более $0,003 \text{ \% масс.}$ и Fe^{3+} не более $0,005 \text{ \% масс.}$ попадает в корпус фильтра 3 и самотеком через верхнее переливное устройство или нижний сливной штуцер подается на корректировку и

последующие операции производства свежего катализатора.

Принципиальная конструкция фильтра представлена на рис. 2.

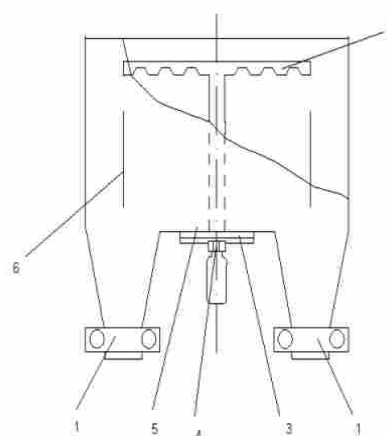


Рис. 2. Принципиальная конструкция фильтра: 1 – зажим, 2 – распределитель суспензии, 3 – шайбы, 4 – гайка, 5 – прокладка из эластичного материала

Фильтровальную перегородку рекомендовано [7] выполнить из иглопробивного войлока в соответствии с АРТ. 93-45-6 и поместить ее в сварной каркас шириной $0,3 \text{ м}$, выполненный из

нержавеющего прутка (диаметром 3 мм) для предупреждения раздувания фильтра; поверхность фильтрации ($S_{\text{фильтра}}$) – 6 м². Фильтр помещается в свободный полый реактор (без крышки) рабочим объемом 4,5÷5 м³. Фильтрующий элемент (рис. 2), выполнен в форме усеченного книзу мешка, сужение которого в нижней части заканчивается двумя рукавами, на которых установлены зажимы 1. Для герметичности соединения, рукава фильтра заканчиваются резиновыми кольцами, а к днищу корпуса ванны приварены две бигельных крышки. Внутри фильтра расположен распределитель суспензии 2, соединенный с насосом через патрубков. Соединение насоса и фильтровального мешка герметизировано шайбами 3, прокладками 5 из эластичного материала между шайбами и гайкой 4. В качестве материала для фильтрующего элемента рекомендован иглопробивной синтетический войлок. Для предотвращения раздутия фильтра, которое уменьшает полезный объем ванны от внутреннего давления воды, его противоположные стенки могут быть стянуты между собой заклепками или болтами с гайками либо прошиты по вертикали в несколько рядов.

Схема фильтровальной установки представлена на рис. 3.

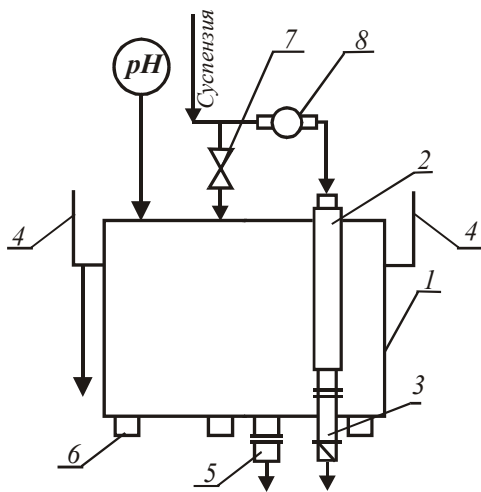


Рис. 3. Схема установки:

- 1 – корпус; 2 – фильтр; 3 – затвор; 4 – перелив;
- 5 – сливной штуцер; 6 – опора; 7 – байпасный вентиль;
- 8 – датчик давления

Процесс фильтрации рекомендуется проводить до достижения давления в нагнетательном патрубке фильтра на уровне 0,5 МПа (механическая прочность на разрыв ($P_{\text{разр}}$) для иглопробивного войлока составляет 1 МПа). Сопротивление фильтрации ($R_{\text{фильтрации}}$) для осадков принимаем по наибольшему значению из табл. 2: $5,83 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$, а его плотность ($\rho_{\text{осадка}}$) при влажности $\approx 80\% \text{ масс}$ – на уровне 2360 кг/м^3 . При суммарном наибольшем содержании ($C_{\text{осадка}}$) взвешенных частиц гидроксида железа (III), сульфата бария и гидроксида алюминия в растворе нитрата никеля после осаждения примесей $1,86 \text{ г/л}$ (суспензии 2 - 4),

объем раствора, который может быть профильтрован в данных условиях, составит:

$$V_{p-ra} = \frac{S_{\text{ф-ра}} \cdot \rho_{\text{осадка}}}{C_{\text{осадка}}} \cdot \left(\frac{\frac{\Delta P}{W_{\text{фил-ции}} \cdot \mu} - R_{\text{ф.пер.}}}{r_0} \right) =$$

$$= \frac{6 \cdot 2360}{0,086} \cdot \left(\frac{\frac{10^5}{0,0015 \cdot 1 \cdot 10^{-3}} - 2,5 \cdot 10^7}{5,83 \cdot 10^{14}} \right) \approx 100 \text{ м}^3$$

$S_{\text{ф-ра}}$ - площадь фильтровальной перегородки, м²;

$\rho_{\text{ос}}$ - плотность осадка гидроксикарбоната никеля (II), $\rho_{\text{ос}} = 2360 \text{ кг/м}^3$;

$C_{\text{осадка}} = 0,086 \text{ кг/м}^3$;

ΔP - разность давлений на фильтровальной перегородке, $\Delta P = 5 \cdot 10^5 \text{ Па}$;

$W_{\text{фильтрации}}$ - скорость фильтрации,

$W_{\text{фильтрации}} = 5,2 \frac{\text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}} = 0,0015 \frac{\text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$;

μ - вязкость маточного раствора, в условиях испытаний принято $\mu = 1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Н} \cdot \text{с}}{\text{м}^2}$;

$R_{\text{ф.п.}}$ - сопротивление фильтровальной перегородки, м⁻¹, $R_{\text{ф.п.}} = 2,5 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$;

r_0 - удельное объемное сопротивление никельсодержащего осадка, $r_0 = 5,74 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$.

Для суспензии № 1 (табл. 2) количество профильтрованного раствора при $\rho_{\text{ос}} = 3084 \text{ кг/м}^3$, $C_{\text{осадка}} = 0,86 \text{ кг/м}^3$ и всех прочих равных условиях составит $\approx 14 \text{ м}^3$.

Наибольший объем раствора нитрата никеля, 13 м^3 , может быть получен при экстракции никеля из механически высокопрочных катализаторов, наименьший - 3 м^3 - при экстракции никеля из механических малопрочных катализаторов в хемосорберах-экстракторах. Следовательно, очистка фильтра от осадка может быть осуществлена не менее, чем после проведения 30 операций экстракции никеля из механически малопрочных катализаторов с последующим осаждением примесей и после каждой операции из механически высокопрочных катализаторов. Исходя из данных табл. 2 средняя скорость фильтрации составляет $4,3 \text{ м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, время фильтрации может быть сокращено в $4,3/3,3 = 1,3 \text{ раза}$.

Осадок, получаемый при фильтрации растворов, может быть использован как компонент глазури в керамической промышленности [8].

Получаемый раствор, например $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ может быть использован в производстве свежих катализаторов, в т. ч. каталитически стабилизированного окисления горючих газов [9].

Преимуществом такого варианта очистки раствора нитрата никеля от примесей Fe^{3+} и SO_4^{2-} является сокращение времени химического осаждения примесей и фильтрации раствора в $\approx 1,3$ раза при сохранении степени фильтрации и сокращение энергетических затрат на нагрев раствора нитрата никеля на 8500 ккал пара с абсолютным давлением 3 атм на 1 м³ нагреваемого раствора нитрата никеля. Кроме того, такая замена позволит использовать существующий фильтр ФДМ-32-830п только в производстве катализатора СТК.

Выводы. Предложено усовершенствование узла осаждения примесей и фильтрации раствора нитрата никеля (II), полученного при извлечении ионов никеля (II) из отработанных никельсодержащих катализаторов. Показано, что использование установки позволит сократить расход греющего пара в среднем на 8500 ккал на 1 м³ очищаемого раствора, сократить время химического осаждения примесей и фильтрации раствора в 1,3 раза, использовать фильтр только в производстве, что приведет к сокращению расхода промывной воды для регенерации фильтровальной перегородки.

Л и т е р а т у р а

- Бикова С.П. Дослідження складу і властивостей стічних вод виробництва каталізаторів / С.П. Бикова, О.В. Суворин, Н.С. Мельничук // Науковий вісник будівництва. - Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 2005. - № 31 - С. 139-142.
- Ожередова М.А. Утилизация отходов гальванического производства и отработанных катализаторов / М.А. Ожередова, А.В. Суворин // Збірник наукових праць СНУ: Науковці-підприємствам, установам регіону. - Луганск. - 2004 - С. 262.
- Ожередова М.А. Никельсодержащие промывные воды. Влияние добавок и природы осадителя на степень очистки / М.А. Ожередова, А.В. Суворин // Хімічна промисловість України. - Київ: АТ "ВНДХІМПРОЕКТ", 2005.-№ 3.- С. 41-43.
- Жужиков В.А. Фильтрация. Теория и практика разделения суспензий / В.А. Жужиков. - М.: Химия, 1980. - 400 с.
- Пат. № 2091504 Российская Федерация, МКИ С23/ 86, 37/01 Ванна промывки / Суворин В.А., Суворин А.В.; заявители и патентообладатели Суворин В.А., Суворин А.В. - № ; заявл. 18.12.91; опубл. 27.09.97 бюл. № 27.
- Пат. 7878 Україна, МПК⁷ С23G3/0. Ванна промивання і знешкодження промивних вод / [Тюльпін О.Д., Крошкіна О.Г., Ожередова М.А., Суворин О.В., Тюльпін Д.О., Чумак В.О.]; заявник та власник патенту Інститут техніки безпеки хімічних виробництв - № 20041209975; заявл. 06.12.2004; опубл. 15.07.2005, Бюл. № 7.
- Ожередова М.А. Установка обезвреживания никельсодержащих промывных вод / М.А. Ожередова, А.В. Суворин, А.Д. Тюльпін // Экологические и ресурсосбережение.- Київ: Інститут газу НАН України, 2006.- № 5.- С. 72 - 74.
- А.с. 1761734 СССР, МКИ С 04 В 41/86. Состав для получения глазурированного покрытия на керамической плитке / [Суворин В.А., Светиков А.А., Руденко В.Д., Калинин В.Ф., Мельникова В.И. (СССР)]. - № 4899533; заявл. 15.05.92; опубл. 15.09.92, Бюл. № 34.
- Федчурова О.В. Исследование пропитки и прокали минерально-волоконного носителя в производстве катализатора / О.В. Федчурова, Ю.И. Агафонов, А.Н. Попович, А.В. Суворин // Технологія – 2013: матеріали міжнар. наук.-техн. конф., ч. 1.- Северодонецк: СТИ СНУ ім. В. Даля, 2013.- С. 133 - 134.

References

- Bikova S.P. Doslidzhennja skladu i vlasivostej stichnih vod virobnic'va katalizatoriv / S.P. Bikova, O.V. Suvorin, N.S. Mel'nichuk // Naukovij visnik budivnictva. - Harkiv: HDTUBA, HOTV ABU, 2005. - № 31 - S. 139-142.
- Ozheredova M.A. Utilizacija othodov gal'vanicheskogo proizvodstva i otrabotannyh katalizatorov / M.A. Ozheredova, A.V. Suvorin // Zbirnik naukovih prac' SNU: Naukovci-pidpriemstvam, ustanovam regionu. - Lugansk. - 2004 - S. 262.
- Ozheredova M.A. Nikel'soderzhashhie promyvnye vody. Vlijanie dobavok i prirody osaditelja na stepen' ochistki / M.A. Ozheredova, A.V. Suvorin // Himichna promislovist' Ukraini. - Kiiv: AT "VNDIHMIPROEKT", 2005.-№ 3.- S. 41-43.
- Zhuzhikov V.A. Fil'trovanie. Teorija i praktika razdelenija suspenzij / V.A. Zhuzhikov. - M.: Himija, 1980. - 400 s.
- Pat. № 2091504 Rossijskaja Federacija, MКИ S23/ 86, 37/01 Vanna promyvki / Suvorin V.A., Suvorin A.V.; zjaviteli i patentoobladateli Suvorin V.A., Suvorin A.V. - № ; zjajavl. 18.12.91; opubl. 27.09.97 bjul. № 27.
- Pat. 7878 Ukraїna, MPK⁷ S23G3/0. Vanna promivnannja i zneshkodzhennja promivnih vod / [Tjul'pinov O.D., Kroshkina O.G., Ozheredova M.A., Suvorin O.V., Tjul'pinov D.O., Chumak V.O.]; zjajavnik ta vlasnik patentu Institut tehnik bezpeki himichnih virobniciv - № 20041209975; zjajavl. 06.12.2004; opubl. 15.07.2005, Bju-l. № 7.
- Ozheredova M.A. Ustanovka obezvrezhivannja nikel'soderzhashhijh promyvnyh vod / M.A. Ozheredova, A.V. Suvorin, A.D. Tjul'pinov // Jekotehnologii i resursosberezenie.- Kiiv: Institut gazu NAN Ukraїni, 2006.- № 5.- S. 72 - 74.
- A.s. 1761734 SSSR, MКИ S 04 V 41/86. Sostav dlja poluchenija glazurovannogo pokrytija na keramicheskoi plitke / [Suvorin V.A., Svetikov A.A., Rudenko V.D., Kalinenko V.F., Mel'nikova V.I. (SSSR)]. - № 4899533; zjajavl. 15.05.92; opubl. 15.09.92, Bjul. № 34.
- Fedchurova O.V. Issledovanie propitki i prokalki mineral'no-voLNknistogo nositelya v proizvodstve katalizatora / O.V. Fedchurova, YU.I. Agafonova, A.N. Popovich, A.V. Suvorin // Tekhnologiya – 2013: materialy mizhnar. nauk.-tekhn. konf., ch. 1.- Severodonec'k: STI SNU im. V. Dalia, 2013.- S. 133 - 134.

Суворін О. В., Ожередова М. А., Доценко А. Д.
Вдосконалення вузла очистки і фільтрації розчину нітрату нікелю у технологічній схемі утилізації відпрацьованих каталізаторів

У статті наведені результати удосконалення вузла очищення і фільтрації розчину нітрату нікелю в технологічній схемі утилізації відпрацьованих каталізаторів.

Представлена рекомендована технологічна схема очищення розчину нітрату нікелю від домішок Fe^{3+} і SO_4^{2-}

Показано, що використання установки дозволить скоротити витрату пари, що гріє, час хімічного осадження домішок і фільтрації розчину, використовувати фільтр тільки в виробництві, що призведе до скорочення витрат промивної води для регенерації фільтрувальної перегородки.

Ключові слова: спільна утилізація, схема, фільтрація, розчин нітрату нікелю, відпрацьовані каталізатори.

Suvorin A. V., Ozheredova M. A., Docenko A. D.
Improvement of cleaning and filtration unit of the nickel nitrate solution in the technological scheme spent catalysts utilization

In the article presented the results of the improvement of the cleaning and filtration unit of the nickel nitrate solution in the technological scheme of spent catalysts utilization.

The recommended technological scheme for cleaning a solution of nickel nitrate from impurities Fe^{3+} and SO_4^{2-} is presented.

It is shown that the use of the unit will reduce the consumption of heating steam, the time of chemical precipitation of impurities and filtration of the solution, use the filter only in production, which will result in a reduction in the flow rate of the washing water for regenerating the filter wall.

Keywords: combined utilization, scheme, filtration, nickel nitrate solution, spent catalysts.

Суворін Олександр Вікторович – д.т.н., професор, завідувач кафедри хімічної інженерії і екології, Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля. tnre.sti.2014@gmail.com

Ожередова Марина Анатоліївна – к.т.н., доцент, доцент кафедри хімічної інженерії і екології, Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля. ozheredovama@ukr.net

Доценко Анатолій Дмитрович – старший викладач кафедри програмування та математики, Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля

Рецензент: д.т.н., професор **Глікін М. А.**

Стаття подана 14.03.2017