

Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК  
ГРНТИ  
Инв. №

<b>УТВЕРЖДЕНО:</b>
Исполнитель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (КБГУ)
От имени Руководителя организации  _____/_____ М.П.

# НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 1 этапа Государственного контракта  
№ 16.740.11.0523 от 16 мая 2011 г.

Исполнитель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (КБГУ)
Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.2.1 Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук.
Проект: Разработка экологически чистых технологий рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки в щелочно-солевом расплаве
Руководитель проекта: _____/Кушхов Хасби Билялович (подпись)

Нальчик  
2011 г.

**СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ**  
**по Государственному контракту 16.740.11.0523 от 16 мая 2011 на выполнение**  
**поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд**

Организация-Исполнитель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Руководитель темы:

доктор химических наук,  
профессор

\_\_\_\_\_ Кушхов Х. Б.

подпись, дата

Исполнители темы:

кандидат химических  
наук, без ученого звания

\_\_\_\_\_ Адамокова М. Н.

подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Кучмезова Ф. Ю.

подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Асанов А. М.

подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Исакова Г. А.

подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Мамхегова Р. М.

подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Нафонова М. Н.

подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Абазова А. Х.

подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Тленкопачев М. Р.

подпись, дата

## Реферат

Отчет 102 с., 1 ч., 2 рис., 5 табл., 69 источн., 1 прил.

ионно-солевые расплавы, катализаторы гидрообессеривания и нефтепереработки, рекуперация отработанных и бракованных алмазных инструментов, извлечение алмазов из твердосплавной матрицы, алмазный инструмент.

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 1 этапу Государственного контракта № 16.740.11.0523 "Разработка экологически чистых технологий рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки в щелочно-солевом расплаве" (шифр "2011-1.2.1-220-010") от 16 мая 2011 по направлению "" в рамках мероприятия 1.2.1 "Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук.", мероприятия 1.2 "Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук и кандидатов наук", направления 1 "Стимулирование закрепления молодежи в сфере науки, образования и высоких технологий." федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

Цель работы - Создание экологически чистых безотходных ресурсосберегающих эффективных технологии рекуперации отработанных и бракованных алмазных инструментов, катализаторов гидрообессеривания и гидроочистки нефтепродуктов, извлечение алмазов и ценных цветных металлов, содержащихся в них, и их повторное использование. Проведение патентных исследований. Выполнено в соответствии с ГОСТ Р. 15.011-96 по базе данных ФИПС.

Аналитический обзор и анализ современной научно-технической нормативной, методической литературы по проблеме рекуперации отработанных алмазных инструментов катализаторов нефтепереработки. Составлен с использованием научных и реферативных журналов, ресурсов электронных библиотек. Разработка общей методики проведения исследования, обоснование их использования. Выполнен с использованием сопоставительного анализа методов и методик исследования и обоснование их использования. Патентный поиск в соответствии с ГОСТ Р. 15.011-96 по базе данных ФИПС. Составление аналитического обзора с использованием научных и реферативных журналов, ресурсов электронных библиотек. Сопоставительный анализ методов и методик исследования и обоснование их использования. Отчет о проведении патентных исследований. Аналитический обзор по проблеме: «Разработка экологически чистых технологий рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки в щелочно-солевом расплаве». Описание методов выполнения работы. Сравнительная оценка вариантов возможных решений и обоснование оптимального варианта направления исследований. Промежуточный отчет.

## Содержание

<b>Введение .....</b>	<b>5</b>
<b>Основная часть. Разработка теории и методики исследований.....</b>	<b>7</b>
<b>1. Проведение патентных исследований.....</b>	<b>7</b>
<b>2. Аналитический обзор и анализ современной научно-технической нормативной, методической литературы по проблеме рекуперации отработанных алмазных инструментов катализаторов нефтепереработки .....</b>	<b>9</b>
2.1. Рекуперация отработанного и бракованного алмазного инструмента.....	9
2.2. Переработка отработанных катализаторов нефтепереработки.....	10
2.2.1. Катализаторы гидрообработки.....	14
2.2.2. Способы переработки отработанных катализаторов .....	17
2.2.3. Технологические схемы переработки отработанных катализаторов .....	34
<b>3. Разработка общей методики проведения исследования, обоснование их использования .....</b>	<b>38</b>
3.1. Выбор и обоснование оптимального варианта направления исследований.....	38
3.2. План проведения экспериментальных и теоретических исследований .....	39
<b>Заключение.....</b>	<b>42</b>
<b>Список используемых источников.....</b>	<b>43</b>
<b>Приложения.....</b>	<b>49</b>

## **Введение**

Ограниченность и дороговизна сырьевых ресурсов, энергоемкость процессов получения необходимых материалов для производства алмазных инструментов (алмаза, карбида вольфрама, кобальта, никеля, меди), катализаторов гидрообессеривания и гидроочистки нефтепродуктов (оксидов молибдена, кобальта, никеля) делает в настоящее время актуальной проблему утилизации и переработки отработанного и бракованного алмазного инструмента, отработанного катализатора. Извлечение содержащихся в них алмазов и цветных ценных металлов и их повторного использования выгодно не только с экономической точки зрения, но и решает экологическую проблему переработки и утилизации техногенных образований и отходов.

Научная значимость предполагаемого проекта состоит в том, что ионные расплавы как реакционные среды обладают рядом специфическими химическими и технологическими характеристиками. Среди первых – способность растворять многие неорганические и органические соединения, металлические и оксидные керамические материалы, возможность реализации в них малодоступных степеней окисления ионов по сравнению с типичными водными растворами, исключения воды как растворителя и реагента, достижения максимально высоких концентрации реагентов, увеличение благодаря температуре скорости химических реакции. Ко вторым следует отнести возможность интенсификации процессов за счет больших величин коэффициентов массопереноса, теплопроводности и теплоотдачи расплавов, сравнительно низкую их вязкость и плотность, как правило, простоту отделения продуктов реакции от реакционной среды, а, следовательно, их большой выход. Во многих случаях применение ионных расплавов является единственным способом осуществления тех или иных процессов.

Весьма перспективным является реализация процессов рекуперации обработанных алмазных инструментов и переработка отработанных

катализаторов обессеривания и гидроочистки нефтепродуктов в ионных расплавах как реакционных средах.

## **Основная часть. Разработка теории и методики исследований**

### **1. Проведение патентных исследований**

В результате проведения патентных исследований по способам рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки на глубину 25 лет по было обнаружено 22 патента. По рекуперации алмазов из отработанных алмазных инструментов – 7 патентов, по извлечению металлов из отработанных катализаторов нефтепереработки – 15 патентов.

В результате изучения полученных данных по анализу патентной документации было установлено, что по способам рекуперации отработанных алмазных инструментов действие существующих патентов либо может прекратить свое действие, либо уже прекратило, либо нет данных единичные найденные патенты проходят экспертизу по существу.

Заявителями являются высшие учебные заведения, частные предприятия и компании, а также физические лица.

Существующие способы рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки основаны на гидрометаллургических и пирометаллургических методах.

Однако в настоящее время использование гидрометаллургических и пирометаллургических методов имеет неблагоприятные экологические и экономические последствия, связанные с высокими затратами водных и энергетических ресурсов.

Из этого следует, что наиболее эффективным для поставленных задач является разработка экологически чистых технологий рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки в щелочно-солевом расплаве.

Анализ патентов по способам рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки, показывает, что

проблема, несмотря на свою перспективность, является малоизученной. Объемных исследований по данной теме не так много.

Проблема создания экологически чистых безотходных ресурсосберегающих эффективных технологии рекуперации отработанных и бракованных алмазных инструментов, катализаторов гидрообессеривания и гидроочистки нефтепродуктов, извлечение алмазов и ценных цветных металлов, содержащихся в них, и их повторное использование является актуальной учитывая что, в настоящее время в химии, нефтехимии и нефтепереработке каждые три технологии из четырех являются каталитическими, а ресурсы редких и цветных металлов, которые в них содержатся и кристаллов алмазов сокращаются быстрыми темпами.

Отчет о патентных исследованиях приведен в приложении 1.



## **2. Аналитический обзор и анализ современной научно-технической нормативной, методической литературы по проблеме рекуперации отработанных алмазных инструментов катализаторов нефтепереработки**

### **2.1. Рекуперация отработанного и бракованного алмазного инструмента**

Отработанный алмазный инструмент является источником природных и технических алмазов, а также вольфрама, кобальта, меди и никеля. К настоящему времени в РФ и за рубежом хорошо разработаны методы разложения кусковых вольфрам-кобальтовых твердых сплавов: окислительный обжиг [1, 2], сплавление с цинком [3].

В технологии более сложных композитов, используемых, в частности, при изготовлении алмазного инструмента эти методы по различным причинам не могут быть применены и практикуется кислотное, химическое или электрохимическое разложение твердосплавной матрицы [4,5], сопровождающиеся значительными выбросами оксидов азота и фтороводорода. При этом извлекаются лишь алмазы, а вольфрам и другие ценные компоненты остаются в отходах и их переработка представляет самостоятельную проблему. На протяжении 40 лет ОАО «Терекалмаз» (Кабардино-Балкарская республика) осуществляет переработку отработанного алмазного инструмента различного назначения кислотным химическим и электрохимическим разложением. Технологический процесс сопровождается интенсивным выделением диоксида азота и серьезными экологическими последствиями. Завод производит переработку отходов отработанного алмазного инструмента практически со всех предприятий-пользователей алмазного инструмента бывшего СССР в настоящее время РФ. Соответственно не трудно представить меру экологических последствий и объемы потерь дорогостоящих и дефицитных компонентов твердых сплавов. Решение этой проблемы имеет не только региональное, но и отраслевое значение.

Существующая в настоящее время технология извлечения молибдена из отработанных катализаторов основана на испарении  $\text{MoO}_3$  при высокотемпературном нагреве катализатора (выше  $1200^\circ\text{C}$ ). Степень извлечения молибдена в таком процессе составляет не более 60%. Содержащиеся в катализаторе ценные компоненты оксиды никеля и кобальта, алюминия не извлекаются и не перерабатываются и остаются как техногенные отходы.

## 2.2. Переработка отработанных катализаторов нефтепереработки

Технический прогресс в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, а также в смежных отраслях народного хозяйства страны связан с созданием и применением в промышленном масштабе новых, все более эффективных катализаторов [6].

В настоящее время в химии, нефтехимии и нефтепереработке каждые три технологии из четырех являются каталитическими. При этом в качестве промышленных катализаторов широко используются двух-, трех-, четырехкомпонентные системы на основе оксидов цветных металлов [7].

Увеличение объемов потребления катализаторов делает актуальной проблему утилизации катализаторов, выработавших свой ресурс и не подлежащих дальнейшей эксплуатации. Отработанные катализаторы включены в список потенциально опасных отходов, запрещенных к захоронению в грунт [8]. Складирование на прилегающих к нефтеперегонным заводам территориях таких токсичных многотоннажных отходов способствует значительному ухудшению экологической обстановки [9]. Таким образом, проблема утилизации отходов промышленных производств, несомненно, является одной из основных проблем современности [10].

Существующие способы переработки отработанных катализаторов основаны на гидрометаллургических и пирометаллургических методах.

При гидрометаллургических вариантах молибден извлекают с использованием смеси органического растворителя с водой при 50 °С в течение 30 минут, при этом молибден переходит в водный раствор, а органическую фазу направляют на сжигание, что усложняет процесс переработки отработанных катализаторов, а также приводит к загрязнению окружающей среды. При использовании раствора соляной кислоты вместе с молибденом в раствор переходит значительное количество ванадия и никеля. При этом реальное извлечение молибдена в раствор не превышает 85 %.

При пирометаллургической переработке отработанных катализаторов методом возгонки процесс осуществляют при давлении 10,5 МПа и температуре 400 °С в течение 6 часов, при этом извлечение молибдена в возгон не превышает 70 %.

В связи с этим разработка новых способов переработки отработанных катализаторов, позволяющих повысить извлечение молибдена, уменьшить потери ценных компонентов и улучшить экологическую обстановку, является актуальной проблемой.

Состав катализаторов позволяет рассматривать такие отходы как сырье для комплексного извлечения ценных компонентов в виде разнообразных продуктов или возвращения их на повторное производство катализаторов [12].

Так, дезактивированные алюморутениевые катализаторы являются ценным источником вторичного сырья для получения рутения [11], для не регенерируемых никельциркониевых катализаторов разработаны научные основы плазменной переработки, высокое содержание палладия делают алюмопалладиевые катализаторы ценным вторичным сырьем [13]. Решение проблемы вовлечения в переработку альтернативных источников цветных металлов, в частности, отработанных молибденовых катализаторов гидроочистки, выполняющих роль ускорителей в процессах переработки нефти, весьма актуальна, т.к. такие катализаторы содержат от

4 до 13 % молибдена (Mo) [14].

Увеличение добычи низкокачественной нефти влечет рост количества катализаторов, используемых на установках гидроочистки нефтяных фракций [10].

На катализаторы гидроочистки приходится около 40% мирового рынка катализаторов нефтепереработки, емкость которого оценивается в 2 млрд. долл. [15]. По мере ужесточения экологических норм на нефтепродукты спрос на катализаторы гидроочистки в мире будет возрастать. Согласно данным компании Freedonia Group Inc., спрос на катализаторы со стороны нефтеперерабатывающей промышленности США в 1998-2003 гг. рос в среднем на 4 % в год. Существенное влияние оказали такие факторы, как ужесточение экологических нормативов, повышение октанового числа автомобильного бензина, сокращение применения метилтретибутилового эфира, а также снижение качества нефти. Свыше 90 % общего спроса приходится на катализаторы, используемые в процессах каталитического крекинга, алкилирования и гидроочистки. Динамика потребления катализаторов гидроочистки прогрессивно увеличивается, (млн. долл.): в 1989 г. -148, 1993 г. - 190, 1998 г. - 230, 2003 г. - 310. С принятием более жестких норм содержания серы в автобензинах, ожидается увеличение более чем на 6 % потребностей в мощностях по гидроочистке и, как следствие, в катализаторах гидроочистки [16].

Увеличение объемов потребления катализаторов делают актуальной проблему утилизации катализаторов, выработавших свой ресурс и не подлежащих дальнейшей эксплуатации. Складирование на прилегающей территории таких токсичных многотонажных отходов способствует значительному ухудшению экологической обстановки. Департамент по охране окружающей среды США включил отработанные катализаторы в список потенциально опасных отходов, запрещенных к захоронению в грунт [17].

Существующие технологии утилизации отработанных катализаторов в настоящее время не находят эффективного применения в отечественной

практике. Вместе с тем, состав катализаторов позволяют рассматривать такие отходы как сырье для комплексного извлечения ценных компонентов в виде разнообразных продуктов или возвращения их на повторное производство катализаторов.

В процессе гидроочистки нефтяных фракций применяются катализаторы на основе оксида алюминия или цеолита, промотированные соединениями редких и тяжелых цветных металлов. Катализаторы гидроочистки используются для выпуска моторных топлив с улучшенными экологическими характеристиками.

После многократного использования катализаторы под влиянием химических реакций утрачивают свои первоначальные свойства, не подлежат регенерации и поступают в отвалы и шламонакопители. Это заметно ухудшает экологическое состояние окружающей среды в непосредственной близости от нефтеперерабатывающих предприятий, требует значительных земельных площадей и эксплуатационных затрат. Между тем, состав отработанных катализаторов позволяет рассматривать их как комплексное сырье для получения различных продуктов или возвращения ценных составляющих на повторное производство. Основной фазой катализаторов гидроочистки является алюмооксидный носитель (порядка 90%), на который нанесены активные компоненты - соединения редких и тяжелых цветных металлов таких, как молибден, никель (кобальт) и другие. Содержание металлов определяется технологическими соображениями и может изменяться в широких пределах.

Ниже рассмотрены характеристики катализаторов гидроочистки, способы их получения, причины и механизмы отравления и реактивации, а также существующие пути переработки дезактивированных катализаторов. На основании анализа опубликованных работ выбрано направление проведенных исследований и сформулированы основные задачи настоящей диссертации.

### 2.2.1. Катализаторы гидрообработки

В процессе гидроочистки применяются серостойкие гидрирующие катализаторы, представляющие собой сочетание оксидов, сульфидов - элементов VI и УШ групп Периодической системы элементов (Mo, W, Ti, Ni, Co), нанесенных на носитель - преимущественно  $\gamma$  -  $Al_2O_3$ , промотированных различными добавками [18]. Наибольшее распространение получили алюмоникельмолибденовые (АНМ) и алюмокобальтмолибденовые (АКМ) композиции. Важным критерием работоспособности катализатора является обессеривающая активность и физико-механические характеристики.

**Таблица 1.** Характеристики некоторых зарубежных промышленных катализаторов

Фирма и марка катализатора	Показатели качества	
«Haldor Topsoe» TK- 551 TK- 581	NiO - 3,4% MoO <sub>3</sub> - 14,0% Су <sub>д</sub> . = 180 м <sup>2</sup> /г V = 740 кг/м <sup>3</sup> Су <sub>д</sub> . = 140 м <sup>2</sup> /г V = 740 кг/м <sup>3</sup>	
«Pracatalyse» HR - 345 HR-346	NiO - 3,0% WO <sub>3</sub> -15,0% NiO-3,8%; MoO <sub>3</sub> -16,8% Су <sub>д</sub> . = 170 м <sup>2</sup> /г V <sub>пор</sub> = 0,45см <sup>3</sup> /г	
«Shokubai kasei kogyo» CDS - DS (цеолиты.) CDS - D9	CoO - 3,87% ..... MoO <sub>3</sub> -12,8% CoO - 3,7% MoO <sub>3</sub> -14,0% Су <sub>д</sub> . - 256 м <sup>2</sup> /г	
«American Cyanamid» NDS - 20 NDS - 30	CoO - 50% MoO <sub>3</sub> -16,2% NiO - 5,0% MoO <sub>3</sub> -16,2% Су <sub>д</sub> . = 230 м <sup>2</sup> /г V = 660 кг/м <sup>3</sup> Су <sub>д</sub> . = 230 м <sup>2</sup> /г V = 740 кг/м <sup>3</sup>	
«Shell» S - 424	NiO - 3,9% MoO <sub>3</sub> -19,8% Су <sub>д</sub> . = 165 м <sup>2</sup> /г V = 750 кг/м <sup>3</sup>	
«Ketjen» KF - 124-3E (цеолитн.)	CoO - 4,0% MoO <sub>3</sub> -12,0% Су <sub>д</sub> . = 250 м <sup>2</sup> /г	

Основные свойства некоторых зарубежных промышленных катализаторов гидроочистки приведены в таблице 1 [19]. Как видно из таблицы, катализаторы гидроочистки, выпускаемые зарубежными фирмами, отличаются достаточно низким содержанием активных компонентов (Co, Ni, Mo), высокой удельной поверхностью и прочностью. Катализаторы гидроочистки, которые производят на отечественных заводах, по своим физико-химическим характеристикам

находятся на уровне зарубежных (таблица 2).

Таблица 2

Характеристики некоторых отечественных промышленных катализаторов гидроочистки

Марка катализатора	Показатели качества
АКМ	<p>Насыпная плотность - 0,64-0,74 г/см<sup>3</sup>  Кoeffициент прочности -2,1 кг/мм  Диаметр гранул - 1,3-2,1 мм  Химический состав в пересчете на сухое вещество, % масс.  NiO- 3,0-4,0%  CoO - не менее 4%  MoO<sub>3</sub> - не менее 12,0%</p>
ГО-117	<p>Насыпная плотность - 0,64-0,74 г/см<sup>3</sup>  Кoeffициент прочности -2,1 кг/мм  Диаметр гранул - 1,3-2,1 мм  Насыпная плотность - 0,64-0,74 г/см<sup>3</sup>  Кoeffициент прочности -2,1 кг/мм  Диаметр гранул - 1,3-2,1 мм  Химический состав в пересчете на сухое вещество, % масс.  NiO- 3,0-4,0%  CoO - не менее 4%  MoO<sub>3</sub> - не менее 12,0%</p>
ГКД-202	<p>Насыпной вес - 820 кг/м<sup>3</sup>  Кoeffициент прочности - 2,1 кг/мм  Удельная поверхность - 220 м<sup>2</sup>/г  Диаметр гранул - 1,3-2,1 мм  Химический состав в пересчете на сухое вещество, % масс.  NiO - 4,5%  CoO-0,5-1,0%  MoO<sub>3</sub>-14,0%</p>
ГКД-202П	<p>Насыпной вес - 760 кг/м<sup>3</sup>  Кoeffициент прочности - 2,4 кг/мм  Удельная поверхность.....225 м /г  Диаметр гранул - 1,5-2,1 мм  Химический состав в пересчете на сухое вещество, % масс.  NiO-3,0%  CoO-----%  MoO<sub>3</sub> - 9,5%</p>

ГП-526	<b>Насыпной вес - 650 кг/м<sup>3</sup></b> <b>Коэффициент прочности- 1,4 кг/мм</b> <b>Удельная поверхность - 180 м /г</b> <b>Диаметр гранул - 1,5-3,0 мм</b> <b>Химический состав в пересчете на сухое вещество, % масс.</b> <b>NiO-3,0-4,0%</b> <b>CoO-----%</b> <b>MoO<sub>3</sub>- 12,0-16,0%</b>
ГС-168Ш	<b>Насыпной вес - 750 кг/м<sup>3</sup></b> <b>Коэффициент прочности - 1,5 кг/мм</b> <b>Удельная поверхность - 240 м<sup>2</sup>/г</b> <b>Диаметр гранул - 4,0 мм</b> <b>Химический состав в пересчете на сухое вещество, % масс.</b> <b>NiO -3,6%</b> <b>CoO-----%</b> <b>MoO<sub>3</sub>-14,5%</b>

Таблица 3

Предельно допустимые концентрации загрязнения воздуха рабочей зоны

Загрязнители	ПДК, мг/м <sup>3</sup>
Кобальт (пыль)	<b>0.01, аэрозоль. I класс опасности, аллерген</b>
Никель (металлический и растворимые соединения в пересчете на Ni)	<b>0.05, аэрозоль, I класс опасности, канцероген, <u>аллерген</u></b>
Молибден Растворимые соединения Нерастворимые соединения	<b>2,0, III класс опасности 1,0, III класс опасности</b>

Кроме того, во время и после использования этих катализаторов могут образоваться токсичный карбонил никеля (0,0005, пыль, I класс опасности, канцероген, аллерген, остронаправленного действия) и низшие сульфиды никеля, соли никеля в виде гидроаэрозоля (0,005, аэрозоль, I класс опасности, канцероген, аллерген), канцерогенность которых доказана [20].



### 2.2.2. Способы переработки отработанных катализаторов

Интерес к возможностям использования дезактивированных каталитических материалов, извлечения из них ценных компонентов подтверждается как публикациями результатов исследовательских работ, так и уровнем патентных предложений. Исследованиям подвергались катализаторы различных типов, в зависимости от их состава и содержащихся в них ценных компонентов. Среди предполагаемых путей переработки отработанных катализаторов можно выделить несколько основных направлений.

Для молибден- и вольфрамсодержащих отработанных катализаторов на основе оксида алюминия (ГКД-202, ГК-35, АКМ, АНМ) представлен пирометаллургический способ извлечения цветных металлов (Mo, Co, Ni, W, V) предлагающий:

- получение оксида молибдена или вольфрама возгонкой с последующей переработкой остатка на одном из никелевых предприятий;
- получение комплексных металлических сплавов восстановительной плавкой катализаторов или их огарков.

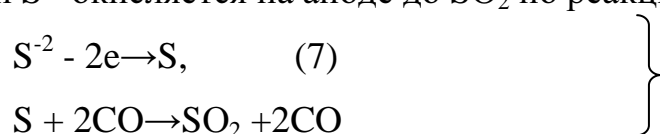
Окислительный обжиг проводят с целью удаления серы и углерода при минимальных потерях молибдена и вольфрама из огарка, и перевода большей части молибдена или вольфрама в виде оксидов из отработанного катализатора в газовую фазу. При обжиге в течение 3 ч в токе воздуха удаление молибдена в возгоны составляет: 84% - для АКМ при 1050°C и - 70 % - для ГКД-202 и ГК-35 при 1200 °C. Полученный при этом возгонкой  $\text{MoO}_3$  может служить товарной продукцией или сырьем для повторной сублимации. Полученные огарки с остаточным содержанием серы и углерода 0,02-0,08 %, а вольфрама и никеля - 25 и 18 %, соответственно, могут быть использованы для получения металлических сплавов на основе систем Co(Ni)-Mo и Ni-W. Основными никель- и вольфрамсодержащими фазами в них являются закись никеля ( $\text{NiO}$ ) и вольфрамат никеля ( $\text{NiWO}_4$ ).

Исследована возможность извлечения и очистки молибдена из отработанного катализатора методом радиационно-термической обработки [21]. Необратимо дезактивированные  $\text{Ni}(\text{Co})\text{-Mo/Al}_2\text{O}_3$  катализаторы были подвергнуты воздействию мощного потока ускоренных электронов с целью разделения компонентов для последующей утилизации. Радиационно-термическая обработка пучком ускоренных электронов с энергией 1,2 МэВ позволяет осуществить глубокую (до 99,9 % масс.) очистку оксидных систем от С и S. При температурах, близких к 770 К, облучение приводит к кристаллизации ряда фаз и практически сразу - испарению  $\text{MoO}_3$ . Сублимирующийся  $\text{MoO}_3$ , полученный при радиолизе фаз  $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ , накапливается на холодных (<670 К) участках реактора.

Эксперименты по созданию установки для извлечения молибдена из отработанных катализаторов гидроочистки, совмещающий в себе пиро- и гидрометаллургические процессы проведены в МИСиС [22]. Определены режимы возгонки молибдена в виде триоксида молибдена и растворения возгона в аммиаке с получением концентрированных растворов молибдата аммония, пригодных для производства аммонийных молибденовых солей. Возгонка  $\text{MoO}_3$  велась из отработанных катализаторов, содержащих Ni и Co, в продуваемом воздухом реакторе с перемещением печи вдоль слоя катализатора, при температуре 900 °С. Пары  $\text{MoO}_3$  конденсировались на холодильнике, промываемом аммиачной водой. Химический анализ возгона показал, что он состоит практически из чистого триоксида молибдена. Степень возгонки  $\text{MoO}_3$  из катализаторов в серии опытов составила не ниже 70 %.

Применительно к отработанным катализаторам марки АМК предложена технология получения из него лигатуры алюминий-молибден-кобальт методом электролиза [23]. Гранулы катализатора загружают в алюминиевый электролизер вместе с глиноземом один раз в смену. Среднее содержание молибдена и кобальта в отработанном катализаторе составляет 6,67 и 2,44 % соответственно. Основные параметры электролиза алюминия

поддерживаются на обычном уровне. Извлечение молибдена и кобальта из катализатора в лигатуру составляет в среднем 76,8 и 76,3 % соответственно. Это свидетельствует о достаточно полном электролитическом разложении сульфидов в криолитоглиноземном расплаве. Напряжение разложения сульфидов металлов при 1000 °С составляет 2,7 В при рабочем напряжении на ванне 4 В, т.е. возможен совместный электролиз глинозема и сульфидов, входящих в состав отработанного катализатора. Катионы  $\text{Mo}^{4+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  восстанавливаются до металлов на жидком катоде из алюминия, а анион  $\text{S}^{2-}$  окисляется на аноде до  $\text{SO}_2$  по реакциям (7):



Выделяющийся сернистый газ удаляется при отсосе анодных газов. Экономия глинозема за счет основы катализатора составляет 6,5 %. Полученная лигатура может быть использована в качестве компонента шихты при выплавке поршневого сплава АК12М2МгН. Применение такой лигатуры обеспечивает получение в сплаве 0,09 % Мо и 0,04 % Со, а также более высокую пластичность металла. Улучшение механических свойств сплава обусловлено связыванием железа в интерметаллиды, содержащие молибден и кобальт.

Присущее всем промышленным катализаторам свойство, такое, как высокая дисперсность, дает право говорить о технологии переработки, базирующейся на плазмоструйных восстановительных процессах, позволяющих получать продукты в ультрадисперсном состоянии в виде композиций металлических порошков, например Ni-Mo, или композиций металлический порошок-карбид (борид), например Ni-ZnC ( $\text{ZnB}_2$ ), и т.д. [24]. Такие порошки могут быть использованы в составе модифицирующих комплексов для черных и цветных металлов и сплавов, в качестве компонентов или инициаторов превращения в технологии сверхтвердых композиционных материалов и в других областях современного материаловедения.

Гидрометаллургические технологии переработки отработанных катализаторов основаны на использовании реагентов, которые способны удалить металлы с поверхности катализатора, а также разрушить связи  $Al-O-Al$  и  $Al-OH...Al$  в кристаллах для извлечения алюминия. Такими реагентами являются кислоты, соединения аммония, щелочь или техническая сода.

Сернокислотное разложение отработанного катализатора на алюмооксидной основе исследовалось в работе [25] с целью извлечения молибдена, кобальта, никеля и ванадия. В результате образуется кислый раствор, содержащий  $Mo$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $V$  и  $Al$ . Молибден и ванадий экстракцией отделяют от никеля и кобальта, которые остаются в очищенном растворе вместе с алюминием. Извлечение металлов из раствора может проводиться жидкостной экстракцией или по ионообменной технологии.

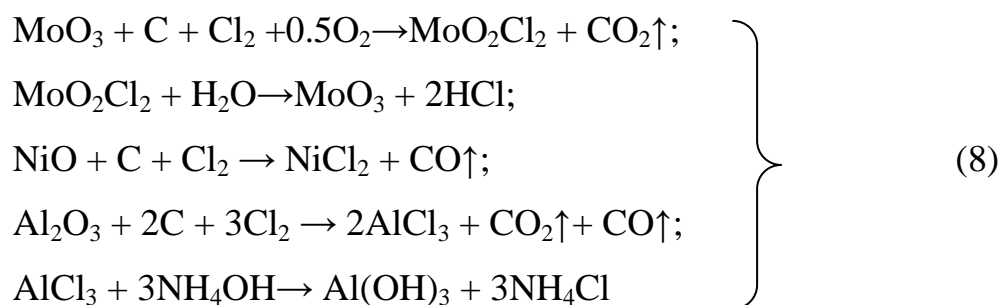
Для извлечения металлического кобальта из кобальтсодержащих катализаторов ( $Al_2O_3$  (носитель) - 60-70 %,  $Co_3O_4$  - 20-35 %) авторами [26] предложена двухэтапная технологическая схема. Первый этап - химическое растворение отработанного катализатора в смеси серной кислоты и хлорида натрия. Прореагировавшую смесь нейтрализуют щелочным раствором до  $pH = 5.0-5.5$ , интенсивно перемешивают и фильтруют. Фильтрат, содержащий хлорид и сульфат кобальта (II), натрия и алюминия, используют в качестве исходного для приготовления рабочего электролита. Второй этап предусматривает катодное восстановление ионов  $Co$  (II) из приготовленного электролита, для этого в исходный раствор дополнительно вводят борную кислоту с целью стабилизации  $pH$  и восстановитель, предотвращающий образование на аноде  $Co_3O_4$ . Извлечение кобальта в интервале концентраций  $Co$  (II) в растворе  $0,2-0,85$  моль\*л<sup>-1</sup> осуществляют при плотностях тока  $0,3-0,7$  А\*см<sup>2</sup>, комнатной температуре, без перемешивания, с применением нерастворимых анодов.

Соляная кислота используется для переработки катализаторов гидроочистки вакуумного газойля, тяжелых остатков и деметаллизации,

когда на катализаторе осаждаются значительные количества ванадия и никеля. После взаимодействия HCl и катализатора в одну стадию образуется парамолибдат аммония. Никель и кобальт осаждают при помощи Na<sub>2</sub>S, а Al получают при защелачивании осадка в виде Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. По схеме возможно получение VOCl<sub>2</sub> и NiCl<sub>2</sub> при использовании органических реагентов, образующих комплексные соединения с V и Ni [27].

Переработка отработанного катализатора также может быть осуществлена по технологии хлорирования [28, 29].

При обработке хлором, достаточно легко в одну стадию, выделяется раствор молибдена, затем осаждением сульфидом никеля выделяют никель, а оксид алюминия получают после прокалки Al(OH)<sub>3</sub>. Извлечение металлов хлором в специальных трубчатых печах при T=600-800 °C протекает по реакциям (8):

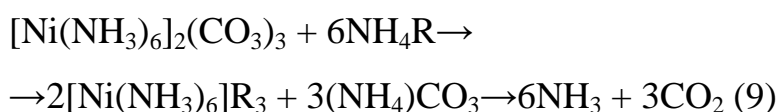


Полученные соединения могут быть использованы при приготовлении свежего катализатора.

В работе проводилось изучение активности катализатора, приготовленного из реагентов, извлеченных из отработанных катализаторов. Концентрация солей металлов подбиралась так, чтобы готовый катализатор содержал, % масс: 16,0 % MoO<sub>3</sub> и 3,5 % CoO. Образцы готовили различными способами. Полученные результаты показали, что наибольшей активностью обладают образцы, полученные пропиткой, а наименьшей - смешением. Катализаторы, полученные из вторичного сырья, были активнее промышленного катализатора, что объясняется более высокой чистотой и поровой структурой носителя, а также использованием

пропитки вместо смешения при введении  $\text{MoO}_3$ .

Аммиачное выщелачивание положено в основу технологии переработки отработанных катализаторов на оксидной алюминиевой основе, содержащих от 4 до 10 % молибдена и никеля [30]. Принципиальная технологическая схема приведена на рис. 6. Катализатор (ГО-70) подвергают выщелачиванию при температуре 60-80 °С в течение 1 ч при Т:Ж = 1:3,5 аммиачным или аммиачно-карбонатным раствором (концентрация  $\text{NH}_4\text{OH}$  - 60-80 г/л). В раствор переходит 95-98 % Мо и около 80 % Ni. По окончании процесса выщелачивания пульпу фильтруют, твердую фазу промывают и отправляют на глиноземное производство. Раствор от выщелачивания и промывки твердого объединяют и направляют на дистилляцию в присутствии сорбента с упариванием в 5 раз ( $T = 60-70$  °С). Процесс сорбции никеля начинается при концентрации аммиака в растворе 20-25 г/л и при конечной концентрации аммиака менее 1 г/л он переходит в смолу практически полностью (98,8-99,9 %) (9).

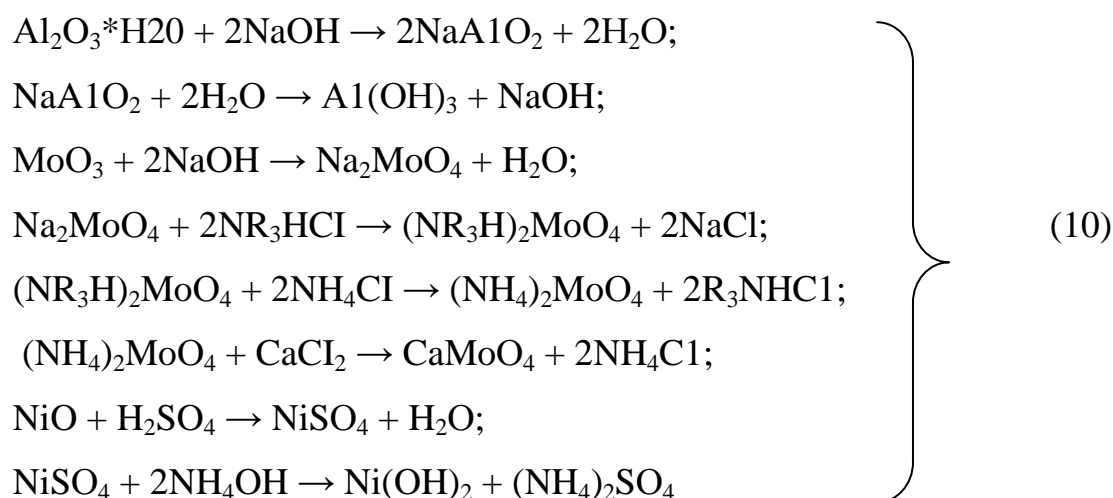


Емкость катионитов по никелю колеблется от 100 до 110 мг/г. Молибдат-ионы в катионит не переходят и остаются в растворе. После упаривания и отгонки аммиака пульпу фильтруют. Раствор отправляют на охлаждение и кристаллизацию парамолибдата аммония. Извлечение молибдена из раствора в парамолибдат составляет 90-95 %. Сорбент промывают и подвергают десорбции аммиачно-карбонатным раствором (100 г/л  $\text{NH}_3$  и 60 г/л  $\text{CO}_2$ ) в течение 0,8-1,0 ч при температуре 40 °С. Дальнейшая дистилляция аммиака и диоксида углерода из этого раствора приводит к получению основного карбоната никеля. После десорбции сорбент удаляют фильтрованием и возвращают в процесс сорбции, а раствор подвергают дистилляции до концентрации аммиака менее 1 г/л. Полученную пульпу фильтруют, раствор возвращают на подкрепление аммиаком и на выщелачивание, а осадок сушат и направляют потребителю

в виде основного карбоната никеля. Извлечение никеля из раствора составляет 99,9 %. Раствор после охлаждения и осаждения парамолибдата аммония фильтруют и направляют на доосаждение молибдена в виде молибдата кальция. Газы, выделяющиеся в результате дистилляции и упаривания раствора, поступают на адсорбцию для приготовления аммиачно-карбонатного раствора, который направляют на выщелачивание катализаторов или на процесс десорбции никеля.

Технология выделения только молибдена при помощи соединений аммония применялась на Новокуйбышевском НПЗ. Отработанный катализатор обрабатывают избытком  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) и последующей кристаллизацией выделяют парамолибдат аммония с рециклингом аммониевых соединений.

Гидроксид или карбонат натрия являются эффективными реагентами для извлечения молибдена и алюминия, особенно с использованием автоклавов [31]. Процессы протекают по следующим реакциям (10):



Использование щелочного агента предложено для перевода в раствор молибдена, содержащегося в отработанных кобальт-молибден-алюминиевых катализаторах [32]. Молибденовый полупродукт используется для получения катализатора. Из твердого остатка после специальной обработки и прокаливания получается голубой пигмент, обладающий повышенной термостойкостью, что позволяет использовать его для

декорирования фаянса, фарфора, керамической плитки.

Процесс, предложенный французской фирмой «Мето Спесио» включает обработку отработанного катализатора раствором карбоната натрия при нагревании для перевода молибдена в раствор молибдата натрия, который превращают в молибденовую кислоту, обрабатывая концентрированной азотной кислотой [33].

Отработанный катализатор предварительно обжигают в окислительной атмосфере при температуре 500 °С, в результате чего происходит удаление основных количеств летучих продуктов, углерода, части серы. Далее катализатор обрабатывают во вращающемся смесителе водным раствором, содержащим 400 г/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при температуре 70 °С. Пульпа из смесителя подается во вращающуюся печь, где пребывает ~1 час. Температура в печи составляет 650-750 °С. Около 95 % молибдена, содержащегося в отработанном катализаторе, связывается в молибдат натрия, который растворяют, промывая продукт горячей водой. Раствор, содержащий молибден, совместно с 53 %-ным раствором  $\text{HNO}_3$  подается в реактор нейтрализации, где происходит растворение частиц оксида алюминия. Температура процесса нейтрализации составляет 30°С. Затем раствор поступает в реактор осаждения молибденовой кислоты, в то время как большая часть алюминия остается в растворе. Осаждение проводят при температуре 100 °С. Осадок в виде суспензии промывают 2 %-ным раствором  $\text{HNO}_3$  и сушат, среднее содержание Мо в молибденовой кислоте составляет 61,2 %, а содержание Al 0,004 %. Выход Мо в виде молибденовой кислоты, в расчете на Мо, содержащийся в отработанном катализаторе, составляет ~85 %.

Аналогичным является процесс, включающий смешение катализатора с порошкообразным карбонатом натрия, добавление воды и повторное перемешивание, для того, чтобы частицы катализатора абсорбировали валлу. Далее смесь нагревают для превращения присутствующего молибдена в молибдат натрия, обрабатывают при комнатной температуре углекислым



газом, добавляют горячую воду для растворения молибдата натрия, нейтрализуют азотной кислотой и осаждением выделяют молибденовую кислоту высокой чистоты. Извлечение молибдена из отработанных катализаторов путем взаимодействия с органическими растворителями предложено фирмой «Chevron Research Co» [34].

Водное выщелачивание положено в основу способа, предложенного для селективного извлечения редких и тяжелых цветных металлов (Mo, V, Co, Ni) из отработанного катализатора десульфуризации на основе оксида алюминия [35]. Катализатор измельчают, в шихту вводят  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в молярном соотношении 1,5-4 к  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и спекают при температуре 1150-1400 °C, а затем выщелачивают горячей водой, с извлечением алюминия в алюминатный раствор (90%). Остаток выщелачивают серной кислотой 0,1-0,9 моль/л при перемешивании, с извлечением Co в раствор (84%), NiO остается в твердой фазе (извлечение Ni составляет 95 %).

В качестве альтернативы проводились исследования по спеканию отработанного катализатора с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при содержании соды в шихте 12 % и температуре 600 °C с последующим водным выщелачиванием Mo из огарка при  $T=80^\circ\text{C}$  [36]. Извлечение Mo в раствор составило > 92 %. После корректировки pH раствором HCl, из нейтрализованного раствора добавлением  $\text{NH}_4\text{OH}$  осаждали аммоний молибденовокислый (АМК). Выделенный АМК прокаливали при  $T=450^\circ\text{C}$  до  $\text{MoO}_3$ , чистота которого достигает 92,4 %. АМК также может быть получен с использованием сорбции на активированном угле.

С целью извлечения ценных компонентов из отработанных катализаторов предложено использовать бактерии, которые разрушают катализатор, перерабатывая молибден, кобальт, никель, алюминий, после чего металлы извлекаются при сильном нагреве [37]. Однако этот способ не нашел промышленного применения из-за высокой стоимости бактерий и невозможности возвращения их в процесс.

Количество работ, посвященных переработке отработанных

катализаторов гидроочистки, свидетельствует, что в последние годы эта задача представляет значительный интерес. Это связано как с ростом объемов добычи нефти и нефтепереработки, приводящим к необходимости увеличения катализаторных производств, так и с отсутствием реальных сырьевых источников получения молибдена и его солей на территории Российской Федерации. Однако в представленных работах не было уделено достаточно внимания вопросу создания безотходных технологических схем. Встречаются трудности при выборе реагента или способа извлечения ценных компонентов. Это подтверждает необходимость проведения дополнительных исследований в направлении комплексной переработки, исключающей выброс или захоронение твердых отходов.

Автором [10] разработана перспективная технология комплексной переработки отработанных молибденсодержащих катализаторов гидроочистки на основе оксида алюминия с получением парамолибдата аммония, молибдата кальция, глинозема, коагулянтов.

Отработанные катализаторы являются многотоннажными отходами нефтехимической промышленности, которые обычно не находят применения и подвергаются захоронению на специально оборудованных полигонах. Вместе с тем, отработанные катализаторы часто содержат в значительных количествах редкие и рассеянные элементы, применяющиеся в качестве промоторов, стабилизаторов активной фазы и т.д. [39].

Потребность катализаторных производств в этих компонентах, как правило, не превышает нескольких тонн в год, что при наличии жестких требований к содержанию в них примесей не способствует привлечению крупных производителей подобного сырья. Следует отметить, что после распада СССР все предприятия по получению редкоземельных элементов оказались за пределами России. Наблюдающийся в последние годы рост цен на сырьевые компоненты, ужесточение экологических норм и

требований, удорожание строительства и содержания полигонов для промышленных отходов сделали актуальной проблему утилизации и квалифицированного использования отработанных катализаторов. Зарубежные фирмы, основное внимание уделяют извлечению ценных металлов из отработанных катализаторов крупнотоннажных процессов [40].

Способы извлечения основаны на процессах, используемых в гидрометаллургии и химической промышленности. Существуют способы извлечения Mo, Co, Ni, V из отработанных катализаторов гидрирования путем окисления и связывания с лигандами, способными образовывать прочные комплексы с окисляемыми металлами. Металлы окисляют в растворе комплексообразующего реагента кислородом [41]. Есть возможность выделения вышеперечисленных металлов с использованием аммиачных или щелочных вытяжек с последующей их переработкой [42]. Для перевода молибдена в высшую степень окисления применяют обработку отработанных катализаторов водным раствором пероксида водорода или натрия, или их смеси в присутствии соды

[43-45]. Из одного раствора Mo можно извлечь ионообменной смолой с последующей десорбцией из ионита в виде концентрированного раствора [46].

В работе [47] предлагается извлекать молибден из отработанного катализатора обработкой смесью воды и органического растворителя (углеводороды или хлорированные углеводороды,  $C_{5-8}$ ) при 50 - 90 °C в течение 15 - 30 мин. При обработке образуется двухфазная система, при этом Mo переходит в водный слой, который отделяют от органической фазы, направляемой на сжигание. Из водного раствора Mo выделяют в виде твердого соединения, например оксида.

Можно отметить, что большинство исследователей для восстановления обессеривающей активности рекомендуют проводить регенерацию в две стадии: высокотемпературную регенерацию и

экстракцию. Широко применяются два вида экстракции: газовая - обработка хлором [48] или жидкостная - обработка органическими или неорганическими реагентами [49]. При регенерации отработанных катализаторов гидроочистки тяжелых видов сырья возможно проведение дополнительной пропитки для восстановления количества молибдена [50-51]

Патентные сведения процесса переработки представлены в таблице 5. Анализ таблицы 5 показывает, что газовая экстракция предпочтительнее, так как хлор по степени воздействия на шпинельные структуры сильнее, чем другие реагенты, однако при этом удаляется значительное количество молибдена с поверхности. Для уменьшения потерь молибдена можно использовать жидкостную экстракцию.

Задача повышения прочности гранул катализаторов одними исследователями решается путем применения нитрата алюминия в качестве дополнительного экстрагирующего агента, другие рекомендуют растворы солей фосфорной кислоты [52].

Вариантом решения этой проблемы является обработка гидрооксидом алюминия в качестве добавки [53].

Фирма UOP предлагает проводить экстракцию солями азотной кислоты, преимущественно нитратом алюминия, так как помимо экстрагирующих функций этот агент увеличивает прочность гранул за счёт «склеивания» [54].

**Таблица 4**

Патентные сведения процесса переработки отработанных катализаторов

Фирма	Технология	Патент
<b>Chemcat Co New Orleans</b>	<b>Катализатор, содержащий цеолит Y, выгружают из реактора и прокаливают в печи при температуре 1350 F в течение 24 часов, в токе смеси кислорода и азота, после чего обрабатывают H<sub>2</sub> (100% газ) 4 ч., при этом</b>	<b>Пат. 4800185 США B01J 38/66 НКИ 502/26 24.01.89</b>

	катализатор охлаждают до 650 F. Затем обрабатывают 100 % $\text{Cl}_2$ в течение 90 мин. при температуре 650 F и продувают азотом. В результате удаляется 97 % кокса, 68 % Fe, 40 %; между второй и третьей стадией возможна промывка аммиаком.	
Union Oil of California	Катализатор после прокалки обрабатывают щавелевой кислотой или нитратом алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при температуре 150-200 F в течение 0,75-5 ч. Прокалка производится в автоклаве при 10,5 МПа газом, содержащим 10 % водного пара и 90 % водорода при 690 F. В результате реактивации восстановленный катализатор имеет активность 82 % от активности свежего.	Пат. 4122000 США С 106 23/02 НКИ 208/210 24.10.78
Los Angeles Union Oil of California Los Angeles	Катализатор содержит цеолит Y; прокалывают в токе кислорода, и азота в температурном диапазоне 700-1000 F, после чего его активируют смесью Иг и FbS тиофеном или газойлем с добавкой 0,2 % аммиака при 52 F.	Пат. 4107031 США С 106 13/02 НКИ 208/111 15.08.78
Mobil Oil Co N.Y.	Регенерация катализатора, содержащего молибден, промотированного Ni, CO, Mn, Fe, включает прокалку в автоклаве при вакуумировании при 450 <sup>0</sup> C, 1600 Psig водорода в течение 40 мин., и обработку растворенными в сырье твердыми солями HCl.	Пат 4581127 США 8.04.86 С 106 45/02 НКИ 208/143
Exxon Research and Engineering	Катализатор обрабатывают металлсодержащим комплексным соединением MX	Пат.4663023 США 5.05.87

Co New Jersey	и, где MO = Co, Ni , Mn, Fe; азотсодержащий органический лиганд при температуре 50 С, с последующей прокалкой в безкислородной атмосфере с добавкой серы или серосодержащего соединения при 200 С.	С 10645/08 ИКИ 208/112
Chemcat Co New Orleans	Катализатор прокаливают, затем обрабатывают 10-30% раствором азотной кислоты (HNC <sub>3</sub> ) при 20-100°C затем обрабатывают раствором пероксида водорода, прокаливают. Катализатор прокаливают при 1000 F, продувают азотом, обрабатывают 100 % H <sub>2</sub> в течение 4 час, продувают азотом, обрабатывают 100 % Cl <sub>2</sub> при 650 F в течение 90 мин., продувка азотом при 650 F, затем промывают водой в смеси с перекисью водорода при 70 °С из расчета 5 кг H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> на 1 т. катализатора и сушат.	А.С 260562 ЧССР В01J 23/90 18.03.90 пат. 4787968 США С 106 11/05 НКИ 208/120 29.11.88
Institute Francais du Petrole Paris Mobil Oil Co. N.Y.	Водородная регенерация на установке заключается в продувке неподвижного слоя катализатора водородсодержащим газом при температуре 450 °С и вторая продувка при 500 °С, после чего начинают процесс на "холостом" ходу, без сырья, на водороде в течение 6 часов.	ЕПВ 0309219 В01J 29/38  21.09.88
Geargid Tech Rtstarch Co Atlanta	Катализатор прокаливают в барабанной печи, после чего сульфидируют смесью сероводорода и азота, причем сероводорода не более 5 %, затем обрабатывают водным раствором, содержащим 0,02 %	Пат. 4698321 США В01J 23/94 НКИ 502/25 6.10.87

	<b>серной кислоты и 0,67 г соли железа на 1 г катализатора. Поверхность катализатора, восстанавливается с 83 мг<sup>2</sup> / г до 209 м<sup>2</sup>/г.</b>	
--	---	--

Одним из вариантов является экстракция растворами солей фосфорной кислоты [55], хотя по силе воздействия таких солей на отложения железа, кокса, натрия они слабее, но прочность гранул возрастает. Фирма Exxon Research Engineering Co предлагает проводить экстракцию карбонатами щелочных металлов, однако при удалении отложений удаляются Ni, Mo и часть алюминия, поэтому этот способ эффективнее при полном удалении всех металлов с поверхности носителя и повторной его пропитке [56].

Авторами предложен способ регенерации катализатора гидроочистки на установке без его выгрузки обработкой щавелевой кислотой 0,01 М при слабом нагреве, а затем легком осернении бензиновой фракцией. Активность катализатора возросла с 82 % до 88 %.

Однако существенным недостатком такого процесса является невозможность отсеивания катализатора, что приводит к увеличению давления сырья по слою катализатора [57].

Одним из способов утилизации отработанных катализаторов является введение их как компонентов в свежий катализатор. В этом случае отработанный катализатор прокаливают при температуре 550 - 580 °С размалывают его на шаровой мельнице и пептизируют  $\text{HNO}_3$ , после чего порошок катализатора направляют на соосаждение свежего катализатора [58]. Отработанный катализатор может быть использован в процессе гидроочистки более тяжелого вида сырья. Такой способ возможен для широкопористых катализаторов после обработки смесью азота и кислорода. Срок службы составляет не более 3-х лет [59]. Катализатор, работавший на установке гидроочистки керосина, может

быть загружен на установку гидроочистки дизельного топлива, затем на гидроочистку вакуумного газойля, либо гидроочистку остатков, однако после этого дальнейшая реактивация будет невозможна, и катализатор будет направлен на извлечение металлов.

Авторы [60] предлагают использовать отработанный катализатор в гидрокрекинге нефтяных фракций. После паровоздушной регенерации катализатор использовали в гидрокрекинге вакуумного дистиллята индийской нефти при давлении 4,0 - 8,0 МПа, температуре 698 К. Выход газойля при этом составил 32 - 38,2 % с селективностью 77,4 - 88,8 %. Сравнение конверсии в свежем и отработанном катализаторе показывает, что в отработанном катализаторе сохраняется достаточно высокая крекирующая активность.

В последние годы появилась информация о разработке новых способов утилизации отработанных катализаторов. Так, предложено использовать бактерии, которые разрушают катализатор, перерабатывая молибден, кобальт, никель, алюминий, после чего металлы извлекаются при сильном нагреве [61]. Однако этот способ не нашел промышленного применения из-за высокой стоимости бактерий и невозможности возвращения их в процесс.

Отработанный катализатор можно реактивировать использованием органических экстракторов типа тетраги дрофу рана (ТГФ) и пиридина (П) с добавкой диоксидов серы и углерода. Экстракция смесью (ТГФ + П +  $\text{CO}_2$  +  $\text{SO}_2$ ) позволяет восстановить структуру катализатора без использования прокалки [62].

Фирма Chevron Research Co предлагает технологию извлечения молибдена из отработанных катализаторов, включающую взаимодействие его с органическим соединением [63-66].

Соляная кислота используется для переработки катализаторов гидроочистки вакуумного газойля, тяжелых остатков и деметаллизации,



когда на катализаторе осаждаются значительные количества ванадия и никеля. После взаимодействия  $\text{HCl}$  и катализатора в одну стадию образуется парамолибдат аммония. Никель и кобальт осаждаются при помощи  $\text{Na}_2\text{S}$  в виде  $\text{Ni/Co}$ , а  $\text{Al}$  получают при защелачивании осадка в виде  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . По схеме возможно получение  $\text{VOCl}_2$  и  $\text{NiCl}_2$  при использовании органических реагентов, образующих комплексные соединения с  $\text{V}$  и  $\text{Ni}$ .

Технология реактивации с использованием щелочи или соды используется в промышленности и более эффективна с использованием автоклавов. По этой схеме выделяется 99 % содержащихся в катализаторе металлов, однако для выделения металлов в чистом виде необходим ряд органических реагентов, обычно серосодержащих. На Новокуйбышевском НПЗ применялась технология выделения только молибдена при помощи соединений аммония [67]. Катализатор обрабатывали избытком  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) и при последующей кристаллизации выделяли парамолибдат аммония с рециклом аммониевых соединений. В настоящее время в мировой промышленности используется преимущественно схемы с защелачиванием на заводах фирм «CPI» и «Gulf chemical metallurgy» в Бельгии и США (штат Техас) [68].

Анализ литературных и патентных данных о состоянии в области утилизации отработанных катализаторов гидроочистки позволяет сформулировать следующие основные выводы по технологиям реактивации отработанных катализаторов. Процесс реактивации может быть проведен для отработанных катализаторов гидроочистки дизельных фракций и керосиновых топлив, с восстановлением обессеривающей активности до 90 - 95 % активности свежего.

В противном случае отработанные катализаторы могут быть использованы для выделения металлов ( $\text{Mo}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Ni}$ ) в чистом виде, либо в виде солей.

В литературных публикациях по технологии переработки

отработанных катализаторов имеются противоречивые сведения относительно роли того или иного экстрагирующего агента, степени извлечения ценных компонентов из катализаторов, влияния на восстановление физико-механических свойств и обессеривающей активности. В патентных материалах не раскрываются особенности технологии переработки, не приводятся данные об органических соединениях, селективно выделяющих кобальт, молибден, вольфрам, никель из катализаторов, нормы технологических режимов даются в очень широких пределах.

### 2.2.3. Технологические схемы переработки отработанных катализаторов

На рисунке 1 приведены принципиальные схемы возможных вариантов извлечения молибдена из отработанных катализаторов.

По первому варианту отработанный катализатор подвергался, возгонке при температуре 1000-1200 °С, обеспечивающей безреагентное получение: чистого триоксида молибдена. Остаток от возгонки можно перерабатывать совместно с рудным сырьем на предприятиях цветной и черной металлургии или использовать как легирующие добавки при выплавке сталей.

Триоксид молибдена является товарной продукцией. По нему проводятся; торги на Лондонской бирже. Учитывая тот факт, что в последнее время наблюдается устойчивая. Тенденция превышения спроса на  $\text{MoO}_3$  над предложением (цена; 1 кг  $\text{MoO}_3$  достигла уже 50 \$ США), можно с уверенностью констатировать, что на продукцию, получаемую самым дешёвым, безреагентным» способом (возгонкой) будет спрос. Важным моментом является относительная простота внедряемого технологического, процесса и, как следствие, невысокая себестоимость производства  $\text{MoO}_3$ , что является важным преимуществом перед гидрометаллургическими способами производства триоксида молибдена.

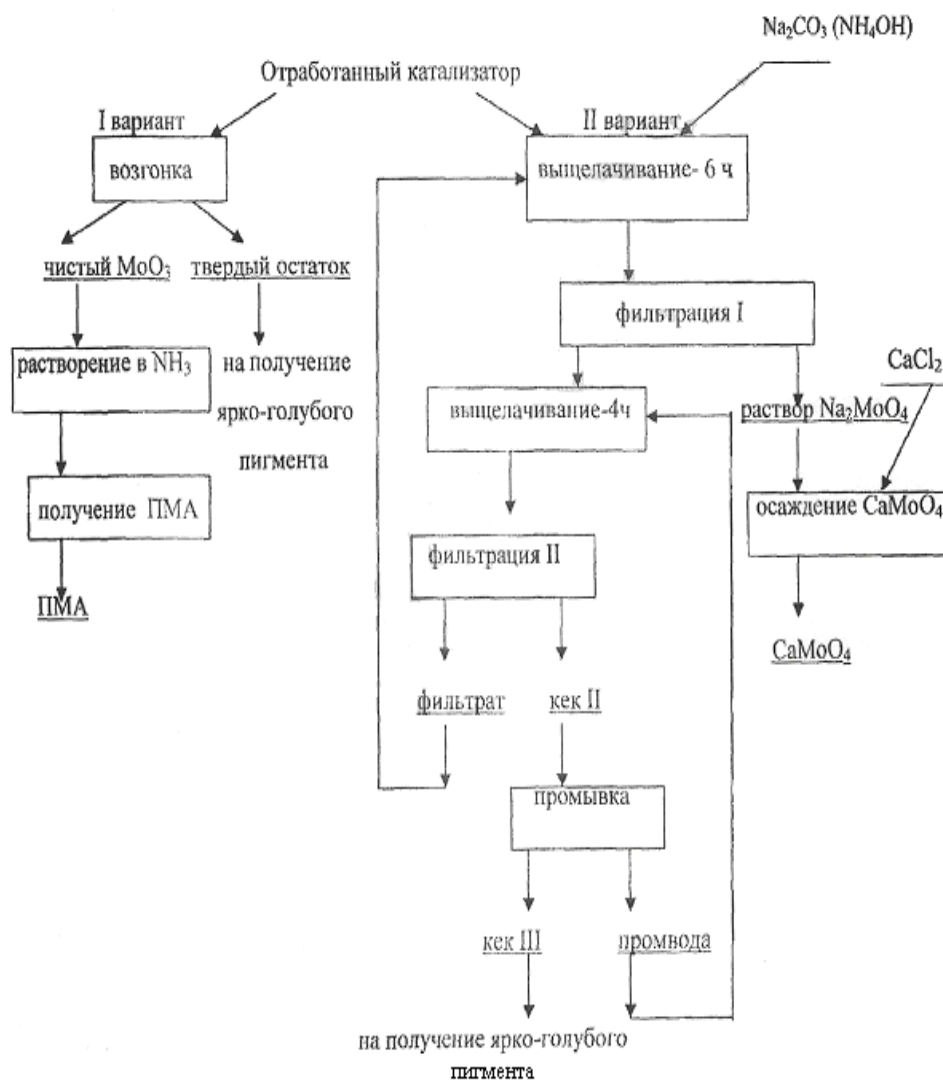


Рис. 1 Принципиальные схемы переработки катализаторов

Значимость разработанного способа заключается в том, что он позволяет производить молибденовые соединения из отходов нефтеперерабатывающей промышленности, ежегодный выброс которых, при среднем содержании молибдена 8 %, превышает 3000 т.

По гидрометаллургической схеме отработанный катализатор подвергается двустадийному содовому выщелачиванию. Продуктивный раствор (фильтрат первой стадии) идет на получение соединений молибдена, а как после второй стадии и тщательной промывки - на получение ярко-голубого пигмента,

Автором [69] были исследованы следующие режимы переработки

отработанных АКМ катализаторов:

1. Для АКМ1, содержащего 7,12 % Мо, используемого для гидроочистки дизельных фракций и эксплуатируемого при температурах  $T = 350 - 410$  °С и давлении  $P = 4 - 6$  МПа, предлагается гидрометаллургическая схема - выщелачивание 10 %-ным содовым раствором при соотношении твердой и жидкой фазы равном 1:4, - температуре 80 С и времени выщелачивания 4-6 часов. Для катализаторов АКМ2 и АКМ3 гидрометаллургическая схема оказалась малоэффективной. Это связано с тем, что при эксплуатации катализаторов гидроочистки тяжёлых фракций при высоких температурах ( $T = 350 - 410$  °С) Мо находится на поверхности гранул и легче подвергается выщелачиванию. У катализаторов АКМ2 и АКМ3, эксплуатируемых при более низких температурах (160 °С - 280 °С), молибден находится в порах катализатора и поэтому извлечение молибдена в раствор низкое.

2. Для катализаторов АКМ2 и АКМ3, содержащих молибден 11,2 % и 13,3 %, соответственно, предлагается пирометаллургическая схема переработки при следующих технологических параметрах: температура возгонки – 1200 °С, время процесса - 3 часа, высота слоя засыпки - 2 см. При этом максимальное извлечение молибдена в возгон составляет 87 - 95 %.

В таблице 5 представлена степень извлечения молибдена в зависимости от способов переработки.

**Таблица 5**

Степень извлечения молибдена в зависимости от способов переработки

Способ переработки	Степень извлечения Мо, % масс.		
	АКМ1	АКМ2	АКМ3
<b>Выщелачивание</b> - аммиачное - содовое	<b>59,9</b>	<b>36,2</b>	<b>32,3</b>
	<b>88,8</b>	<b>56,3</b>	<b>46,7</b>
<b>Возгонка</b>	<b>80,7</b>	<b>87,7</b>	<b>95,2</b>



### **3. Разработка общей методики проведения исследования, обоснование их использования**

#### **3.1. Выбор и обоснование оптимального варианта направления исследований**

Разрабатываемая технология рекуперации алмазного инструмента включает две стадии:

- стадия электролиза
  - стадия выщелачивания анодного шлама и извлечение цветных металлов
- рекуперация алмазного инструмента (извлечение алмазов из отработанного алмазного инструмента предполагается реализовать на основе процесса, не имеющего аналогов в РФ и за рубежом – электрохимическом (анодном) окислении карбида вольфрама и металлических компонентов твердосплавной матрицы в щелочно-солевом расплаве). В отличие от других методов рекуперации в предлагаемом методе не будет подвергаться окислению. Алмазы и стальной корпус инструмента. Эти условия будут обеспечиваться подбором соответствующей жидкой среды (электролита) рабочей температуры и плотности тока.

Наиболее подходящими с точки зрения протекания анодных реакций являются расплавы щелочей. Синтетические и природные алмазы обладают достаточной химической устойчивостью в расплавах щелочей в температурном интервале 400-600°C, наиболее приемлемом для эксплуатации расплавленных щелочей. В то же время, основа твердосплавной матрицы - карбид вольфрама должен подвергаться анодному окислению без выделения токсичных газов. При этом вольфрама и углерод должны переходить в ионы с высшей степенью окисления в виде вольфрамата и карбоната щелочных металлов хорошо растворимых в щелочном расплаве.

Несколько труднее, но с достаточной интенсивностью будет окисляться медь, являющаяся основным пропиточным материалом

матрицы. Кобальт и никель весьма устойчивы в щелочных расплавах, но они не будут определять характер анодного процесса. В то же время, поверхность стального корпуса алмазного инструмента должна пассивироваться в щелочном расплаве и не будет разрушаться.

Выщелачивание и переработка анодного шлама будет осуществляться методами гидрометаллургии.

Предлагается также принципиально новый подход к процессу переработки отработанных катализаторов и извлечение ценных компонентов. Суть предлагаемого нами способа заключается в том, что вскрытие отработанных молибденсодержащих катализаторов проводят в щелочно-солевом расплаве при 400-450 °С.

Расплавленный гидроксид натрия будет взаимодействовать с компонентами катализатора, образуя продукты с различной растворимостью в воде. А такие компоненты катализатора как оксиды никеля и кобальта с расплавом щелочи практически не реагируют. Эти обстоятельства позволяют отделить оксиды никеля и кобальта уже на стадии выщелачивания шлама после вскрытия отработанных катализаторов в щелочно-солевом расплаве.

Разделение гидроксида алюминия и молибдатов щелочного металла будет осуществляться заданием pH раствора. Извлечение молибдата щелочного металла из раствора после отделения гидроксида алюминия будет осуществляться методом экстракции с использованием органических растворителей.

При выполнении проекта будут использованы методы потенциостатического титрования, дробное осаждение, метод экстракции, рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный методы анализа, метод атомно-абсорбционной и ИК-Фурье спектроскопии.

### 3.2. План проведения экспериментальных и теоретических исследований

Для достижения заявленных результатов проекта необходимо провести следующие теоретические и экспериментальные исследования:

*Теоретические исследования:*

Термодинамическая оценка взаимодействия алмазов с гидроксидными расплавами при высоких температурах.

Термодинамическая оценка взаимодействия твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидами щелочных металлов при высоких температурах.

Термодинамическая оценка взаимодействия компонентов катализа нефтепереработки с гидроксидами щелочных металлов при высоких температурах.

*Экспериментальные исследования:*

Разработка процессов анодного растворения твердосплавной матрицы алмазного инструмента в щелочно-солевом расплаве.

Разработка процессов вскрытия отработанных катализаторов в щелочно-солевом расплаве.

Разработка процессов выщелачивания анодного шлама, полученного при электрохимическом окислении твердосплавной матрицы алмазного инструмента.

Разработка процессов выщелачивания плава, полученного вскрытием катализатор в щелочно-солевом расплаве.

Разработка процессов извлечения вольфрама, кобальта, никеля, меди из растворов после выщелачивания анодного шлама.

Разработка процессов извлечения молибдена, никеля, кобальта и алюминия и растворов после вскрытия плава.

Разработка технологической инструкции рекуперации отработанного алмазного инструмента в щелочно-солевом расплаве.

Разработка технологической инструкции извлечения молибдена и других цветных металлов из отработанных катализаторов нефтепереработки.



Отработка техпроцесса рекуперации отработанного алмазного инструмента щелочно-солевым расплаве.

Отработка техпроцесса извлечения молибдена и других цветных металлов и отработанных катализаторов нефтепереработки.

Обобщение результатов предыдущих этапов, оценка полноты решения задач эффективности полученных результатов.

Разработка рекомендаций об использовании результатов в реальном сектор экономики.

Внедрение разработанных технологий в реальном секторе экономики.

## **Заключение**

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований по этапу 1 «Разработка теории и методики исследований» было выполнено следующие виды работ:

- Проведены патентные исследования и составлен отчет по патентным исследованиям.

- Составлен аналитический обзор и проведен анализ современной научно-технической нормативной, методической литературы по проблеме рекуперации отработанных алмазных инструментов катализаторов нефтепереработки.

- Разработана общая методика проведения исследований и обоснование их использования.

- Составлен промежуточный отчета.

### Список используемых источников

1. Pat/3887680 USA, IC C G 41/00. Process for recovering tungsten from tungsten carbides containing an iron group of metals/ M.B. MacInns/-Publ.03.06.75
2. Хазан А.З., Резниченко В.А., Липихина М.С. Переработка отходов вольфрам-кобальтовых твердых сплавов окислительно-восстановительным способом // Цв.металлы. -1989.-№7.-С.95-98], сплавление с цинком
3. Dale S. Tungsten scrap and the Zinc Process // Mrtal Bull. Mon.-1983.-№154.-P.101-102.
4. Рекуперация алмазного инструмента химическим способом. Технологический регламент № 0920.01200.00020.-Терек: КБЗАИ, 1978.
5. Рекуперация алмазного инструмента электрохимическим способом. Технологический регламент № 0920.01200.00019.-Терек: КБЗАИ, 1978.
6. Колесников И.М. Катализ и производство катализаторов. М.: Техника, 2004.
7. Галевский Г.В., Руднева В.В., Коврова О.А. Плазмовосстановительная переработка нерегенерируемых катализаторов на основе оксидов цветных металлов. // Известия вузов. Цветная металлургия, 1995, №2.
8. Орочко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. М.: Химия, 1971
9. Hydroprossesing catalysts utilization and regeneration and regeneration Schemes, Revue de Tinstitut Francis du Petrol. France, 1989, p. 337-355.
10. Перехода С.П. Исследование и разработка технологии комплексной переработки отработанных катализаторов гидроочистки. Дисс. на соиск. уч. ст. к.т.н. Москва, 2005.
11. Белов С.Ф., Игумнов М.С., Ловчиновская И.Е., Исследование

- процесса спекания алюморутеневого катализатора. // Цветные металлы, 1994, №10.
12. Белов С.Ф., Игумнов М.С., Ловчиновский И.Ю. Электрохимический способ переработки дезактивированных алюмопалладиевых катализаторов при получении первичного алюминия. // Цветные металлы, 1997, №5.
  13. Михнев А.Д., Пашков Г.Л., Дроздов С.В. Извлечение молибдена и никеля из отработанных катализаторов. Институт химии и химической технологии СО РАН. // Цветные металлы, 2002, №11-12.
  14. Alund L.R., Cantrell A., Oil Gas S. 1981, V79, №13, p. 63.
  15. Интернет-журнал «Нефтяное хозяйство (on-liife)»: [www.oil-industry.ru](http://www.oil-industry.ru), № 11, 2003.
  16. Информационный интернет-портал: [www.marketsurveys.ru](http://www.marketsurveys.ru)
  17. Hydroprocessing catalysts, utilization and regeneration. Schemes, revue de l'institut Francais du Petrole. Франция. 1989. P. 337 - 355.
  18. Д. Мак-Каллоч. Каталитическая гидрообработка в переработке нефти. -М., 1995
  19. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие. Уфа: Тилем, 2002.
  20. Каталымов И.Н. Гидроочистка дизельного топлива на АНМ катализаторе. Автореф. дисс. к.т.н. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. М., 2000.
  21. Игнатъев В.С., Венцовский А.В., Гасик М.И. // Металлургическая и горнорудная промышленность. Киев. 2001. - № 3. - С. 54 - 55.
  22. Галевский Г.В., Руднева В.В., Коврова О.А. // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. М., 1995. - № 2. - С. 9 - 13.
  23. Nagib S., Inoue K., Yamaguchi T., Tamaru T. // Hydrometallurgy. 1999. - №51.-С. 73 -85.
  24. Байрачный Б.И., Скорикова В.Н., Желавская Ю.А. // Журнал прикладной химии. -М, 1997. Т. 70 Вып. 10. - С. 1738 - 1739.

25. Fossi P., Gardonl, Demarthe J., Refining of high-nickel concentrates. CIM Bull. 70 July 1977. P. 188 - 197.
26. Jong B., Rhoads S., Stubbs A. Recovery of principal metal values from waste hydroprocessing catalysts. Albany Research center of mines OFR, Albany. US,-P. 2-28.
27. Siemens R., Jong B., Russell J. Potential of spent catalyst as a source of critical metals. Conserve and Recycle., 9, № 2, 1986. - P. 189 - 196.
28. Walendziewski J., Grzechowia K. Preparatyka katalizatorów hydroodsiarczanid CoMo ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  z surowców odzyskanych) w przerobu zużytych katalizatorów. Przemysł Chemiczny, 1986. 65, № 9, - P. 469 - 471.
29. Михнев А.Д., Пашков Г.И. и др. // Цветные металлы. -М., 2000. -№ 11-12.-С. 90-93.
30. Seapan M., Guohui Z. Decoking and regeneration of hydrocracking catalysts by supercritical extraction: Characterization and catalysts development, 1989. 27,-P. 157- 159.]
31. Кастанья Х., Грави Г., Рот А., патент США 4 075277 от 21.02.1978 г., фирма «Мето Спесио СА», Франция // в книге Ситтиг М. под ред. Эммануэля Н.М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. -М.: Металлургия, 1985.
32. Гравии Г., Гролл П., Рот А., патент США 4 075278 от 21.02.1978 г., фирма «Мето Спесио СА», Франция // в книге Ситтиг М. под ред. Эммануэля Н.М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. М.: Металлургия, 1985.
33. Kat-Recycling. Sekundar Rohst. 1988. 5, № 7 - 8, - P. 14 - 15.
34. Biswas R. Recovery of vanadium and molybdenum from heavy oil desulphurization waste catalyst // «Hydrometallurgy». 1985. 14, -№ 2, - P. 219 -230.
35. Jabermehi R. Safe handling and disposal of spent catalysts, Chem. Eng. Prog. 1983. 84, № 2. -P. 16 19.
36. Геллерман М.М. Разработка технологии реактивации и утилизации

отработанных катализаторов гидроочистки: Дисс. к.т.н. М., 1993. - 114 с.

37. Справочник азотчика / Под. общей редакцией Е.Я. Мельникова, -М.: Химия, 2-е изд., 1987.-463 с.
38. Перехода С.П. Автореф. Канд.дис-и., Разработка научных основ и технологии комплексной переработки отработанных катализаторов гидроочистки, М. 2006 г.
39. Гостеева Н.В. Автореф. Канд.дис-и., Разработка технологии извлечения молибдена из отработанных молибденовых катализаторов гидроочистки нефтепродуктов методами возгонки и выщелачивания, М. 2005 г.
40. Хайрудинов И.Р. Нефтепереработка и нефтехимия. Уфа, 2001. Актуальные проблемы нефтехимии: Current Trends in Petrochemistry, Российская конференция. Уфа: Реактив, 2005.
41. Oil and Gas J. Survey shows over 1,000 refining catalyst. A. Rhodes, 2000, p. 64-66.
42. Радченко Е.Д., Алиев Р.Р., Вязков В.А., Нефедов Б.К. Промышленные цеолитсодержащие катализаторы гидроочистки нефтяных фракций. - М.: Химия, 1991, №1, с. 17-19.
43. Пат. № 4328191 США. МКИ С 01 G 39/00, НКИ 423/54. Извлечение молибдена из отработанных катализаторов / Су СР., Натанети С // Заявл. 13.02.81, № 233401; Оpubл. 04.05.82.
44. Пат. №4315896 США. МКИ С 01 G 39/00, НКИ 423/54. Извлечение молибдена из отработанного катализатора в виде водного раствора / Тейлор П., Моурелла М // Заявл. 21.01.81, №226867; Оpubл. 16.02.82.
45. Пат. 4800185 США МКИ ВОIJ 38/66. Regeneration of metal contaminated hydrocarbon, conversion catalysts, F. Elvin, J. Otterstedt. НКИ 502/26
46. Секубай. Catalyst, Yoshmura Y. 1989, 31, №3, С. 190-195.
47. Пат.4122000, США МКИ С 10623/02, НКИ 208/210. Method for

rejuvenating catalysts HDS of hydrocarbon feedstock, D.Farrell, J.Ward.

48. Пат.4434140, США МКИ С 10 J 39/00, НКИ, 423/54.5 5.Изменение свойств катализатора ГО в процессе работы при регенерации. Артюх Ю.Н., Козуб Г.М. и др. Киев, 1992, № 20, с. 9195.
49. Пат. 4715948. США МКИ С 10645/00, НКИ 208/251. Improving the life the catalyst used to process hydrocarbon containing feed streams. Sughrue E., Kukes S.
50. Пат. 4678557, США МКИ С 106/04 НКИ 208/112. Process for regeneration of spent catalyst used in the upgrading of heavy hydrocarbon feedstocks. RadrigueaD., Schemel R.
51. А.С. 1372710, В 01 J 37/20. Способ реактивации катализаторам в процессе гидроочистки нефтяного дистиллята. Кулиев Р.Б., Бобновский.Е.И. и др.
52. А.С. 825136 В01 J 23/94. Способ регенерации отработанного катализатора для гидроочистки нефтяного сырья. Поезд Д.Ф., Липкинд Б.А. и др.
53. Reactivation of zeolite and oxide catalysts using nitric oxide. Hutchings G., Comninos H. 1989, 85, №. 3, p.633-644.
54. Скайдер Э. Минимизация отходов на стадии проектирования-зарубежом. 1990, №8 с. 68-71.
55. А.С. 738660 В0ГJ23/94. Способ регенерации катализатора для гидроочистки нефтяного сырья. Радченко Е.Д., Поезд Д;Ф.
56. Jabermehi R. Safe handling and disposal of spent catalysts., Chem. Eng. Prog. 1983, 84, № 2, p. 16-19.
57. Seapan M., Guohui Z. Decoding and regeneration of hydrotratine catalysts by supercritical extraction: Characterization and catalysts development, 1989, 27, p. 157-159.
58. Brooks P., Rosenbaum J., Separation and Recovery of Co and Ni by Solvent Extraction and Electrowinning, Bu Mines RI 6159, 1963, p. 18-29.
59. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Т1. М.: Химия, 1970, с.

283-289.

60. Сиган Т, Сотзай. И. Mining and mater Recess inst, Jap., Т.Масанари, 1989, 105, № 5, с. 51-54.
61. Recovery of vanadium and molybdenum from heavy oil desulfuration waste catalyst, Biswas R. «hydrometallurgy». 1985, 14, № 2, с. 219-230.
62. Fossi Pi, Gardonl, Demarthe J., Refining of high-nickel concentrates. CIM Bull. 70 July 1977, p. 188-197.
63. Пат. 4434140 USA МКИ В01 J 23/94. Hubred G. Vanleisburg D. Stripping Solution containing Molybdenum and Vanadium values. Feb. 28, 1984.
64. Прочностные характеристики катализаторов и сорбентов. Сост. Л. И. Тительман. М., 1986.
65. Васильев В. П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. Т. 2.- М., 1989.
66. Новые возможности дифракционных, рентгеноспектральных и электронно-микроскопических методов исследования в решении научно-технических проблем в области физикохимии твердого тела и поверхности. СССР: Минхимпром, 1987.
67. Winter D. G. A simple apparatus for the evaluation of pore size distribution. Methods, apparatus, new product research, process development and design. // Chem. Industry. 1969. N. 8., p. 233-236.
68. Воробьев Л.Н. Связь структурных и каталитических свойств катализаторов гидроочистки на основе алюмокобальтмолибденовых и алюмоникельмолибденовых систем. Авт. реф. диссерт. на к.х.н. Киев, 1980.
69. Гостеева Н.В. Автореф. Канд.дис-и., Разработка технологии извлечения молибдена из отработанных молибденовых катализаторов гидроочистки нефтепродуктов методами возгонки и выщелачивания, М. 2005 г.



## **Приложения**

### **Отчет о патентных исследованиях**

### **Приложение 1**

Государственное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова  
(КБГУ)

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель темы ПНИР

Кушхов Х.Б.

05 июня 2011 г.

**Отчет**

**о патентных исследованиях**

по теме:

«Разработка экологически чистых технологий рекуперации отработанных  
алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки в щелочно-  
солевом расплаве»

Государственный контракт № 16.740.11.0523

Начальник патентного отдела

Искакова Г.А.

Нальчик 2011

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Кушхов Х.Б. – доктор химических наук, профессор

Искакова Г.А. – начальник патентного отдела

Адамокова М.Н. – кандидат химических наук, ст.н. сотрудник

## СОДЕРЖАНИЕ

Перечень сокращений и условных обозначений .....	4
Общие данные об объекте исследования .....	5
Основная часть .....	6
Заключение .....	8
Приложение А .....	9
Приложение Б .....	10
Приложение В .....	12
Приложение Г .....	19

**Перечень сокращений и условных обозначений**

МПК — международная патентная классификация (международная классификация изобретений);

НКИ — национальная классификация изобретений;

НТИ — научно-техническая информация;

УДК — универсальная десятичная классификация;

ФИПС — Федеральный институт промышленной собственности;

ВЭС — высокотемпературный электрохимический синтез;

ЦКП — центр коллективного пользования;

ПНИР — поисковая научно-исследовательская работа.

## **Общие данные об объекте исследования**

Наименование организации-исполнителя ПНИР - Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (КБГУ)

Наименование организации-заказчика – Минобрнауки РФ

Начало разработки исследования - 16 мая 2011 г.

Окончание разработки исследования - 19 ноября 2013 г.

Тема ПНИР: «Разработка экологически чистых технологий рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки в щелочно-солевом расплаве» в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы поисковые научно-исследовательские работы.

Цель выполнения ПНИР заключается в создании экологически чистых безотходных ресурсосберегающих эффективных технологий рекуперации отработанных и бракованных алмазных инструментов, катализаторов гидрообессеривания и гидроочистки нефтепродуктов, извлечение алмазов и ценных цветных металлов, содержащихся в бракованных и отработанных инструментах и отработанных катализаторах, и их повторное использование.

Объектом исследования являются отработанные и бракованные алмазные инструменты и отработанные катализаторы нефтепереработки. В частности, марки катализаторов нефтепереработки: АКМ, ГО-117, ГКД-202, ГКД-202П, ГП-526, ГС-168Ш. Эти катализаторы представляют собой сочетание оксидов, сульфидов - элементов VI и УШ групп Периодической системы элементов (Mo, W, Ti, Ni, Co), нанесенных на носитель - преимущественно у -  $Al_2O_3$ , промотированных различными добавками.

Области применения – нефтеперерабатывающая промышленность, производство цветных и редких тугоплавких металлов.

## Основная часть

В результате проведения патентных исследований, включающих патентную информацию РФ, которая занимает ведущую позицию по проблемам рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки на глубину 25 лет по было обнаружено 22 патента. По рекуперации алмазов из отработанных алмазных инструментов – 7 патентов, по извлечению металлов из отработанных катализаторов нефтепереработки - 15 патентов.

Ограниченность и дороговизна сырьевых ресурсов, энергоемкость процессов получения необходимых материалов для производства алмазных инструментов (алмаза, карбида вольфрама, кобальта, никеля, меди), катализаторов гидрообессеривания и гидроочистки нефтепродуктов (оксидов молибдена, кобальта, никеля) делает в настоящее время актуальной проблему утилизации и переработки отработанного и бракованного алмазного инструмента, отработанного катализатора. Извлечение содержащихся в них алмазов и цветных ценных металлов и их повторного использования выгодно не только с экономической точки зрения, но и решает экологическую проблему переработки и утилизации техногенных образований и отходов.

Главным недостатком существующих способов переработки отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки является использование кислотного способа регенерации, что является экологически небезопасным (выделение газообразных оксидов азота, серы) и не выгодным с экономической точки зрения процессом (использование значительных объемов воды, большая длительность процесса).

Научная значимость предполагаемого проекта состоит в том, что ионные щелочно-солевые расплавы как реакционные среды обладают рядом специфических химических и технологических характеристик. Среди которых:

– экологичность процесса, использование щелочно-солевых расплавов не приводит к выделениям большого количества газообразных продуктов,

– способность щелочно-солевых расплавов растворять многие неорганические и органические соединения, металлические и оксидные керамические материалы, возможность реализации в них малодоступных степеней окисления ионов по сравнению с типичными водными растворами, исключения воды как растворителя и реагента

– достижение максимально высоких концентраций реагентов, возможность использования более высоких температур, что приводит к увеличению скорости химических реакции щелочно-солевых расплавах в несколько раз.

Таким образом, решение проблемы разработки экологически чистых технологий рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки оптимально при использовании в качестве растворяющей среды щелочно-солевых расплавов.



## **Заключение**

В результате анализа патентной документации было установлено, что по способам рекуперации отработанных алмазных инструментов и по способам извлечения металлов из отработанных катализаторов нефтепереработки действие существующих патентов либо может прекратить свое действие, либо уже прекратило, что связано с истечением срока действия патентов, а также с техническим и моральным устареванием этих способов на современном уровне развития науки и техники.

Заявителями являются высшие учебные заведения:

Институт нефтехимии и катализа с опытным заводом АН Республики Башкортостан, Всесоюзный научно-исследовательский институт методики и техники разведки, Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского РАН, Омский филиал Института катализа СО РАН, Омский государственный университет, Федеральное государственное унитарное научно-исследовательское геологическое предприятие, Институт структурной макрокинетики РАН, Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского РАН;

частные предприятия и компании:

Акционерное общество открытого типа «Катализатор», ПОЛЬ ВУРТ С.А. (LU), Закрытое акционерное общество «Лепреконт-666»;

а также физические лица: Грошев И.И., Константинов И.О., Смыков В.Б., Шипачев В.А., Годжиев С.Е., Ковган П.А.

Существующие способы рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки основаны на гидрометаллургических и пирометаллургических методах. Однако в настоящее время использование гидрометаллургических и пирометаллургических методов имеет неблагоприятные экологические и экономические последствия, связанные с высокими затратами водных и энергетических ресурсов.

Из этого следует, что наиболее эффективным для поставленных задач является разработка экологически чистых технологий, не приводящих к выделениям большого количества агрессивных газообразных продуктов (оксидов азота и серы) и экономически более целесообразных (использование значительных меньших объемов воды) технологий рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки в щелочно-солевом расплаве.

Анализ патентов по способам рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки, показывает, что проблема, несмотря на свою перспективность является малоизученной.

Глубоких теоретических исследований и разработанных готовых технологий, решающих проблему на достаточно высоком техническом уровне по данной теме нет.

Таким образом, решение проблемы разработки экологически чистых технологий рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки при использовании в качестве растворяющей среды щелочно-солевых расплавов весьма актуально.

## Приложение А

### ЗАДАНИЕ № 1 на проведение патентных исследований

Наименование темы: «Разработка экологически чистых технологий рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки в щелочно-солевом расплаве»

Лот № 4, Шифр «2011-1.2.1-220-010», Государственный контракт № 16.740.11.0523

Этап работы\_1\_, сроки его выполнения: 16.05.2011-12.07.2011

Задачи патентных исследований: Исследование технического уровня и анализ тенденций развития по способам рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки.

#### КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

Виды патентных исследований	Подразделения-исполнители (соисполнители)	Ответственные исполнители (Ф.И.О.)	Сроки выполнения патентных исследований. Начало. Окончание	Отчетные документы
1. Определение патентной ситуации. 2. Исследование технического уровня по способам рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки 3. Анализ тенденций развития по способам рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки.	1. ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов». 2. Патентный отдел КБГУ.	Кушхов Х.Б. Адамокова М.Н. Искакова Г.А.	Начало: 16.05.2011г. Окончание:05.06.2011г.	Отчет по патентным исследованиям.

Начальник патентного отдела: \_\_\_\_\_ Искакова Г.А.

Руководитель работы: \_\_\_\_\_ Кушхов Х.Б.

**РЕГЛАМЕНТ ПОИСКА № 1**

от «16» мая 2011

Наименование темы: «Разработка экологически чистых технологий рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки в щелочно-солевом расплаве»

Лот № 4, Шифр «2011-1.2.1-220-010»,  
Государственный контракт № 16.740.11.0523

Этап работы\_1\_, сроки его выполнения: 16.05.2011-12.07.2011

Номер и дата утверждения задания: № 1, 16.05.2011

Цель поиска информации:

Обеспечение высокого уровня разработки экологически чистых технологий рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки в щелочно-солевом расплаве

Обоснование регламента поиска: В регламент поиска включена РФ как страна, лидирующая в области проблем рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки.

Начало поиска: 16.05.2011 Окончание поиска: 05.06.2011

Предмет поиска		Источники информации, по которым будет проводиться поиск									
		патентные		НТИ*		конъюнктурные		другие			
(объект исследования, его составные части, товар)	Страна поиска	Наименование	Классификационные рубрики: МПК (МКИ)*, МКПО*, НКИ* и другие	Наименование	Рубрики УДК* и другие	Наименование	Код товара: ГС*, СМТК*, БТН*	Наименование	Классификационные индексы	Ретроспективность	Наименование информационной базы (фонда)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Технологии рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки	РФ	Бюллетень изобретений, описание изобретений	C01B31/06 B23H3/00, C25F5/00, C25B1/00, C22B11/00, C22B3/02, C22B7/00, B01J23/96, C22B23/00.	Известия ВУЗов, Цветная металлургия. Техника, Металлургия, Химия.	541.135.3					25 лет	ФИПС, Национальная библиотека КБР

Начальник патентного отдела:

\_\_\_\_\_ Искакова Г.А.

Руководитель работы:

\_\_\_\_\_ Кушхов Х.Б.

## Приложение В

### Отчет о поиске

1. Поиск проведен в соответствии с Заданием № 1 от 16 мая 2011 г. и Регламентом поиска № 1 от 16 мая 2011 г.
2. Этап работы № 1. Теоретические и экспериментальные исследования поставленных перед НИР задач.
3. Начало поиска - 16 мая 2011г. Окончание поиска - 05 июня 2011г.
4. Поиск был проведен согласно регламенту.
5. При поиске была отобрана патентная документация и научно-техническая информация, относящаяся к способам рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки. По рекуперации алмазов из отработанных алмазных инструментов – 7 патентов, по извлечению металлов из отработанных катализаторов нефтепереработки - 15 патентов.
6. Установлено, что по способам рекуперации отработанных алмазных инструментов действие существующих патентов либо может прекратить свое действие, либо уже прекратило, что связано с истечением срока действия патентов, а также с техническим и моральным устареванием этих способов на современном уровне развития науки и техники.
7. Заявителями являются высшие учебные заведения:  
Институт нефтехимии и катализа с опытным заводом АН Республики Башкортостан, Всесоюзный научно-исследовательский институт методики и техники разведки, Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского РАН, Омский филиал Института катализа СО РАН, Омский государственный университет, Федеральное государственное унитарное научно-исследовательское геологическое предприятие, Институт структурной макрокинетики РАН, Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского РАН;

частные предприятия и компании:

Акционерное общество открытого типа «Катализатор», ПОЛЬ ВУРТ С.А. (LU), Закрытое акционерное общество «Лепрекон-ббб»;

а также физические лица: Грошев И.И., Константинов И.О., Смыков В.Б., Шипачев В.А., Годжиев С.Е., Ковган П.А.

8. Существующие способы рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки основаны на гидрометаллургических и пирометаллургических методах.

9. Наиболее эффективным для поставленных задач является разработка экологически чистых технологий, не приводящих к выделениям большого количества агрессивных газообразных продуктов (оксидов азота и серы) и экономически более целесообразных (использование значительных меньших объемов воды) технологий рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки в щелочно-солевом расплаве.

Таблица В .6.1. Патентная документация

Предмет поиска	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации	Название изобретения	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирования
1	2	3	4	5
<b>Рекуперация алмазов из отработанных алмазных инструментов</b>	RU, C1, 2062252, C01B31/06	Всесоюзный научно-исследовательский институт методики и техники разведки 4771371/26, 18.12.1989, 20.06.1996.	Способ извлечения алмазов и твердосплавных компонентов из алмазоносной матрицы инструмента	По данным на 27.05.2011 - прекратил действие
	RU, C2, 2172294, C01B31/06, B23H3/00, C25F5/00	Федеральное государственное унитарное научно-исследовательское геологическое предприятие, 99125033/02, 29.11.1999, 20.08.2001	Способ электрохимической рекуперации алмазов	По данным на 17.05.2011 - может прекратить свое действие
	RU, A , 95120450, C01B31/06	Грошев И.И., Константинов И.О., Смыков В.Б. 95120450/25, 06.12.1995, 27.02.1998	Способ регенерации отходов алмазосодержащего инструмента на основе бронзовой связки	По данным на 24.05.2011 состояние делопроизводства: Нет данных
	RU, A , 96106989	Белорусский государственный технологический университет (ВУ),	Способ рекуперации алмазов из некондиционного абразивного и режущего инструмента на	По данным на 24.05.2011 состояние делопроизводства: Нет



	C01B31/06, C25B1/00	96106989/25, 12.04.1996, 27.07.1998	основе бронзовой связки	данных
	RU, C1, 2165885, C01B31/06, B23H3/08	Федеральное государственное унитарное научно- исследовательское геологическое предприятие, 99124954/02, 26.11.1999, 27.04.2001	Электролит для электрохимической рекуперации алмазов	По данным на 17.05.2011 - может прекратить свое действие
	RU, A1, 1686788 C01B21/064, C01B31/06	Институт структурной макрокинетики АН СССР, 4772778/26, 22.12.1989, 27.05.2003	Способ рекуперации сверхтвердых материалов	По данным на 17.05.2011 - нет данных
	RU, C1, 2118610, C01B31/06, C01B21/064	Институт структурной макрокинетики РАН, 96110585/25, 27.05.1996, 10.09.1998	Состав для извлечения алмаза и/или кубического нитрида бора	По данным на 17.05.2011 - прекратил действие
<b>Извлечение металлов из отработанных катализаторов нефтепереработки</b>	RU, A, 2009139907, C22B7/00	ПОЛЬ ВУРТ С.А. (LU), 2009139907/02, 25.03.2008, 10.05.2011	Способ извлечения молибдена, никеля, кобальта или их смеси из отработанных или регенерированных катализаторов	По данным на 24.05.2011 состояние делопроизводства: Экспертиза по существу
	RU, A, 97105296 C22B3/24, C22B11/00, B01J23/96	Институт нефтехимии и катализа с опытным заводом АН Республики Башкортостан, 97105296/02, 01.04.1997, 10.01.1999	Способ извлечения драгоценных металлов из отработанных катализаторов	По данным на 24.05.2011 состояние делопроизводства: Нет данных

	RU, A, 97120341, C22B11/00, C22B3/02	Акционерное общество открытого типа "Катализатор" 97120341/02, 05.12.1997, 27.02.1999	Способ извлечения благородных металлов и установка его осуществления	По данным на 24.05.2011 состояние делопроизводства: Нет данных
	RU, C2, 2221060, C22B11/00, B01J23/96	Институт неорганической химии СО РАН, 2002101996/02, 21.01.2002, 10.01.2004	Способ извлечения платины и палладия из материалов с пористой основой	По данным на 17.05.2011 - действует
	RU, C2, 2209843, C22B11/00, C22B7/00, C22B3/06, B01J23/96	Шипачев Владимир Алексеевич, 2001117561/02, 22.06.2001, 10.08.2003	Способ извлечения платиновых металлов из автомобильных катализаторов	По данным на 17.05.2011 - прекратил действие
	RU, C2, 2198947, C22B11/00, C22B3/04, C22B7/00	ООО "Техноатом" 2000123379/02, 12.09.2000, 20.02.2003	Способ извлечения благородных металлов	По данным на 17.05.2011 - прекратил действие
	RU, A, 93053714, C01G55/00	Омский филиал Института катализа СО РАН, 93053714/26, 29.11.1993, 20.06.1996	Способ извлечения платины и/или рения из отработанных катализаторов на основе минеральных оксидов	По данным на 24.05.2011 состояние делопроизводства: Нет данных
	RU, C1, 2167213, C22B11/00, C22B61/00, C22B3/06, C22B7/00	Омский государственный университет, 99124472/02, 22.11.1999, 20.05.2001	Способ совместного извлечения платины и рения из отработанных платинорениевых катализаторов	По данным на 17.05.2011 - прекратил действие

	RU, C1, 2140999, C22B11/00, C22B7/00, B01J23/96	Годжиев Сергей Ермолаевич, 98113577/02, 13.07.1998, 10.11.1999	Способ переработки отработанных катализаторов, содержащих металлы платиновой группы	По данным на 17.05.2011 - прекратил действие
	RU, C1, 2095442, C22B11/00, B01J23/96, C22B7/00	Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, 96115639/02, 26.07.1996, 10.11.1997	Способ извлечения палладия из отработанных катализаторов на основе оксида алюминия	По данным на 17.05.2011 - прекратил действие
	RU, C1, 2089636, C22B11/00, C22B7/00	Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского РАН, 96104848/02, 15.03.1996, 10.09.1997	Способ извлечения платиновых металлов из вторичного сырья на минеральной основе	По данным на 17.05.2011 - прекратил действие
	RU, C1, 2083705, C22B11/00, C22B7/00	Закрытое акционерное общество "Лепрекон-666" 95120782/02, 13.12.1995, 10.07.1997	Способ извлечения благородных металлов из глиноземных материалов и отходов производства	По данным на 17.05.2011 - прекратил действие
	RU, C1, 2075526, C22B7/00	Ковган Павел Авксентьевич, Федулов Сергей Николаевич, Бурлов Иван Юрьевич, Бурлов Юрий Александрович, Кривобородов Юрий Романович, Чекулаев Валерий Михайлович, 95113135/02, 31.07.1995,	Способ извлечения металлов из металлсодержащих отработанных катализаторов на основе оксидов алюминия и/или кремния	По данным на 17.05.2011 - прекратил действие

		20.03.1997		
	RU, C1, 2055096, C22B7/00, C22B23/00	Замышляев В.Г., Павелко В.З., Фирсов О.П., 93033871/02, 13.07.1993, 27.02.1996	Способ извлечения никеля из отработанного никельсодержащего катализатора	По данным на 17.05.2011 - прекратил действие
	RU, A, 2003103936, C22B11/00	Хан Алексей Сергеевич (RU), Драенков Николай Алексеевич (RU), Татаринцев Анатолий Николаевич (RU), Блохин Александр Андреевич (RU), Клеандров Валерий Тигриевич (RU), Яушев Максим Георгиевич (RU), Ожигов Александр Владимирович (RU), Овчинников Игорь Геннадиевич (RU), Блюденков Игорь Валерьевич (RU), Гельман Геннадий Ефимович (RU), Каримова Татьяна Ивановна (RU), 2003103936/02, 11.02.2003, 27.08.2004.	Способ извлечения платиновых металлов и рения из отработанных катализаторов	По данным на 24.05.2011 состояние делопроизводства: Нет данных

Таблица 6.2. Научно-техническая, нормативная документация и материалы государственной регистрации (отчеты о научно-исследовательских работах)

Предмет поиска	Наименование источника информации с указанием страницы источника	Автор, фирма (держатель) технической документации	Год, место и орган издания (утверждения, депонирования источника)
1	2	3	4
Разработка экологически чистых технологий рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки в щелочно-солевом расплаве	Переработка отходов вольфрам-кобальтовых твердых сплавов окислительно-восстановительным способом. с.95-98.	Хазан А.З., Резниченко В.А., Липихина М.С.	Цв.металлы. -1989.-№7.
	Катализ и производство катализаторов. с.45-58.	Колесников И.М.	М.: Техника, 2004.
	Плазмовосстановительная переработка нерегенерируемых катализаторов на основе оксидов цветных металлов. с.92-97.	Галевский Г.В., Руднева В.В., Коврова О.А.	Известия вузов. Цветная металлургия 1995, №2.
	Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. с.15-21	Орочко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н.	М.: Химия, 1971
	Исследование и разработка технологии комплексной переработки отработанных катализаторов гидроочистки. с.18-28.	Перехода С.П.	Дисс. на соиск. уч. ст. к.т.н. Москва, 2005.
	Извлечение молибдена и никеля из отработанных катализаторов. с.90-93.	Михнев А.Д., Пашков Г.Л., Дроздов С.В.	Институт химии и химической технологии СО РАН. // Цветные металлы, 2002, №11-12.
	Разработка технологии извлечения молибдена из отработанных молибденовых катализаторов гидроочистки нефтепродуктов методами возгонки и выщелачивания. с10-12.	Гостеева Н.В.	Автореф. Канд.дис-и., , М. 2005 г.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19)RU

(11)2062252

(13)C1



(51) МПК<sup>6</sup> C01B31/06

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: по данным на 27.05.2011 - прекратил действие

(71) Заявитель(и):  
**Всесоюзный научно-  
исследовательский институт  
методики и техники разведки**

(21), (22) Заявка: **4771371/26, 18.12.1989**

(45) Опубликовано: **20.06.1996**

(56) Список документов, цитированных в  
отчете о  
поиске: **McDonald A.D., Bensfield D.U.  
The recovery of diamond from sinfered  
tungsten carbide. J.D.R., 1951, VII, 127, p.  
155 - 157.**

(72) Автор(ы):  
**Осецкий А.И.,  
Грушевский И.П.,  
Кушхабиев А.С.,  
Курманов Н.М.,  
Быченков Е.И.,  
Хажуев В.Ш.,  
Дукова Э.Б.**

(73) Патентообладатель(и):  
**Всесоюзный научно-  
исследовательский институт  
методики и техники разведки**

## 54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ АЛМАЗОВ И ТВЕРДОСПЛАВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ АЛМАЗОНОСНОЙ МАТРИЦЫ ИНСТРУМЕНТА

(57) Реферат:

Использование: при производстве алмазного инструмента. Сущность изобретения: алмазоносную матрицу погружают в электролит и растворяют металл-связку. Образовавшийся шлак выделяют и проводят дезинтеграцию шлама и очищение зерен алмаза путем обработки в водном растворе соляной кислоты и затем - в водном растворе щелочи, высушивают и выделяют алмазы и твердосплавные компоненты. Выделенные алмазы измельчают электрогидравлическим дроблением, выделяют кондиционные по форме алмазы, остальные овалируют до уровня кондиции по форме и из тех и других выделяют кондиционные по прочности алмазы. Оставшиеся некондиционные по прочности алмазы разделяют на две партии по крупности зерен: до 1 мм и более 1 мм и обрабатывают электрогидравлическим дроблением и объемным сжатием соответственно с последующим выделением кондиционных по форме алмазов. 1 з. п. ф-лы, 1 ил., 1 табл.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19)RU

(11)2062252

(13)C1



(51) МПК<sup>6</sup> C01B31/06

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: по данным на 27.05.2011 - прекратил действие

(71) Заявитель(и):  
**Всесоюзный научно-  
исследовательский институт  
методики и техники разведки**

(21), (22) Заявка: **4771371/26, 18.12.1989**

(45) Опубликовано: **20.06.1996**

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о  
поиске: **McDonald A.D., Bensfield D.U. The  
recovery of diamond from sinfered tungsten  
carbide. J.D.R., 1951, VII, 127, p. 155 - 157.**

(72) Автор(ы):  
**Осецкий А.И.,  
Грушевский И.П.,  
Кушхабиев А.С.,  
Курманов Н.М.,  
Быченков Е.И.,  
Хажуев В.Ш.,  
Дукова Э.Б.**

(73) Патентообладатель(и):  
**Всесоюзный научно-  
исследовательский институт  
методики и техники разведки**

**54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ АЛМАЗОВ И ТВЕРДОСПЛАВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ  
АЛМАЗОНОСНОЙ МАТРИЦЫ ИНСТРУМЕНТА**

57) Реферат:

Использование: при производстве алмазного инструмента. Сущность изобретения: алмазонасную матрицу погружают в электролит и растворяют металл-связку. Образовавшийся шлак выделяют и проводят дезинтеграцию шлака и очищение зерен алмаза путем обработки в водном растворе соляной кислоты и затем - в водном растворе щелочи, высушивают и выделяют алмазы и твердосплавные компоненты. Выделенные алмазы измельчают электрогидравлическим дроблением, выделяют кондиционные по форме алмазы, остальные овалируют до уровня кондиции по форме и из тех и других выделяют кондиционные по прочности алмазы. Оставшиеся некондиционные по прочности алмазы разделяют на две партии по крупности зерен до 1 мм и более 1 мм и обрабатывают электрогидравлическим дроблением и объемным сжатием соответственно с последующим выделением кондиционных по форме алмазов. 1 з. п. ф-лы, 1 ил., 1 табл.

Изобретение относится к технологии извлечения алмазов из отработанного алмазного инструмента с приданием им буровых свойств и может быть использовано при производстве алмазного инструмента. Известен способ извлечения алмазов, включающий погружение инструмента в ванну с электролитом, растворение алмазонасной матрицы в электрическом поле и выделение алмазов и твердосплавных компонентов

из

шлама

[1]

Применение этого способа позволяет увеличить производительность технологического процесса за счет увеличения скорости переноса растворенного материала в электрическом поле, но много алмазов остаются интегрированными с другими частицами и их не выделить.

Однако буровые свойства извлеченных алмазов остаются неизменными, то есть низкими.

Цель изобретения повышение выхода извлеченных алмазов и их качества.

Поставленная цель достигается тем, что в способе, включающем дезинтеграцию алмазонасной матрицы электрическим растворением металла-связки с образованием шлака из частиц

твердосплавных компонентов и алмазов, отделение электролита от шлама, высушивание шлама и выделение алмазов и твердосплавных компонентов, дополнительно перед высушиванием введены дезинтеграция шлама и выделение алмазов и твердосплавных компонентов, после отделения электролита перед высушиванием дополнительно проводят дезинтеграцию шлама и очищение зерен алмазов путем обработки в водном растворе соляной кислоты и затем в водном растворе щелочи, после высушивания и выделения алмазов и твердосплавных компонентов выделенные алмазы измельчают электрогидравлическим дроблением, выделяют кондиционные по форме алмазы, остальные овалируют до уровня кондиции по форме и из тех и других выделяют кондиционные по прочности алмазы. Далее оставшиеся некондиционные по прочности алмазы разделяют на две партии по крупности зерен: до 1 мм и более 1 мм по крупности и обрабатывают электрогидравлическим дроблением и объемным сжатием соответственно с последующим выделением кондиционных по форме алмазов.

Дополнительно введенная дезинтеграция путем перемешивания шлама в водном растворе соляной кислоты и затем в водном растворе щелочи обеспечивает более значительный выход алмазов из шлама и больший уровень чистоты их поверхностей, что повышает эффективность обработки выделенных алмазов следующими приемами.

Электрогидравлической обработкой достигается разрушение ослабленных трещинами и внутренними напряжениями алмазов, снимаются участки с трансформированными верхними слоями алмазов и излишне большими выступами.

Овализацией достигается снятие оставшихся выступов и острых углов и кромок граней в алмазах. Объемным сжатием также в процессе "упаковки" алмазов под давлением обеспечивается разрушение и снятие выступов и граней.

Образующиеся при этом осколки затем также обрабатывают электрогидравлическим воздействием и объемным сжатием с последующей овализацией некондиционных по форме алмазов. При этом посредством виброситола после каждой операции отбирают некондиционные по форме алмазы.

Способ включает операции по обработке алмазных зерен, обеспечивающие повышение их прочности и кондицию по форме, и отличается введением новых операций, обеспечивающих этот эффект.

На фиг. 1 показан схематически предлагаемый способ с выделением пунктиром основного и дополнительного комплексов 1, 2 и 3 операций соответственно.

Основной комплекс 1 операции включает электролитическое растворение инструмента 4 с последующим удалением 5 с электродов металла-связки, обработку 6 соляной кислотой оставшегося шлама при его перемешивании, обработку 7 щелочью шлама при перемешивании, высушивание 8 его, отделение 9 алмазов от других компонентов шлама, поступающих на дальнейшую обработку 10, ситовой рассев 11 выделенных алмазов с исключением 12 алмазной мелочи (крупностью до 500 мкм), электрогидравлическую обработку 13 надрешетных алмазов, их высушивание 8, ситовой рассев 11 с выделением 12 алмазной мелочи, вибросепарация 14 на виброситоле надрешетного материала с выделением 15 кондиционных по форме буровых зерен и овализацию 16 некондиционных по форме алмазных зерен, последующий ситовой рассев 11 последних с выделением 12 буровой мелочи и с выделением 14 вибросепарацией кондиционных по форме зерен из надрешетного материала.

После этого остаток некондиционных по форме зерен (если он значителен) обрабатывают объемным сжатием 17, при котором происходит дальнейшее разделение непрочных зерен на более прочные и окаливание выступов зерен. Образовавшийся материал подвергают ситовому севу с выделением 12 алмазной мелочи (алмазов мелких до 500 мкм фракций). Надрешетный материал подвергают вибросепарации 14 с выделением 15 кондиционных по форме алмазов.

Остаток некондиционных по форме алмазов, если их много, подвергают ситовой сепарации 16 с выделением 12 буровой мелочи и с разделением по крупности на две партии: до 1 мм включительно и свыше 1 мм. Первую партию подвергают электрогидравлической обработке 13 и высушиванию 8, а вторую партию объемному сжатию 17. Затем проводят ситовую сепарацию 11 той и другой партии с выделением алмазной мелочи 12, вибросепарацией 14 надрешетного материала.

Оставшееся после вибросепарации незначительное количество материала в виде некондиционных по форме, но прочных алмазов обрабатывают 19 для использования в других областях.

Пример.

Алмазы и твердосплавные компоненты извлекали из партии отработанных буровых колонок, алмазоносный слой которых содержал следующие компоненты в весовых процентах: алмазы в виде зерен крупностью от 400 до 2000 мкм 3,8 зерна рэлита и сплава ВК 17 порошок карбида вольфрама 52 металл-связи (сплав меди, никеля, кобальта) 27 примеси 0,2

Коронки помещали над электролизной ванной так, что матрица полностью погружалась в электролит, состоящий на 20 вес. ч.  $\text{FeCl}_3$ , 20,4  $\text{NaCl}$  и 59,6 воды.

Весовое соотношение матричного материала к электролиту составляло 1 20. Электролитическое разложение осуществляли при плотности электрического тока 20 ампер на дециметр квадратный погруженной в электролит матрицы.

В результате электролиза металлические цементирующие фазы меди, никеля и кобальта растворялись в электролите и осаждались на катоде в виде металлической губки. После завершения электролизного растворения матрицы электролит слили, а электролизный шлам взвесили и загрузили в механическую мешалку. В мешалку залили соляную кислоту (8%-ный раствор) до весового соотношения шлама к



раствору HCl как 1:5 и перемешивали в течение 45 мин, после чего материал отстаивали до полного осветления жидкой фазы, которую слили, что обеспечило в значительной степени дезинтеграцию и очистку поверхностей зерен алмазов и твердосплавных компонентов.

Затем обработанный кислотой в мешалке шлам залили раствором KOH концентрацией 6% с обеспечением полного погружения шлама в жидкость (при перемешивании в ней) и перемешивали в течение 15 мин, что обеспечило нейтрализацию и дальнейшую дезинтеграцию шлама, очистку зерен после их кислотной обработки.

После слива жидкости шлам высушили и выделили зерна алмазов известными способами:

на вибростоле разделили шлам на крупные и мелкие фракции;

электромагнитным разделением выделили из крупных фракций крупные алмазы;

также электромагнитным разделением выделили мелкие алмазы и гранулы из мелких фракций;

феррогидростатической сепарацией отделили мелкие алмазы от гранул ВК.

Выделенные твердосплавные компоненты направили на обработку для их очищения и улучшения свойств.

Оставшиеся рекуперированные алмазы составили 75% от первоначальной их массы. Ситовой сепарацией вначале выделили алмазную мелочь. Для более эффективной дальнейшей обработки надрешетный материал разделили ситовой сепарацией (не показана на схеме, так как не влияет на сущность изобретения) на две фракции: крупностью более 1000 мкм и крупностью до 1000 мкм. Обе партии алмазов были подвергнуты электрогидравлической обработке: первая партия на установке ЭГУД-А1 в течение 4 мин (на поддоне с отверстиями); вторая фракция на такой установке ЭГУД-А1 на поддоне без отверстий в течение 9 мин. Поддон с отверстиями применяли для накопления под ним образующихся более мелких алмазов, чтобы исключить их от повторных соударений и измельчения.

Как отмечалось, можно было бы от обработать все рекуперированные алмазы в установке поддоном без отверстий, но это было бы не так эффективно.

Режим обработки:

зазор между разрядниками, мм 10;

зазор между электродами, мм 25;

частота разрядов, мин<sup>-1</sup> 10;

напряжение, кВ 35.

Обработанные алмазы каждой из партий высушивали, подвергали затем рассеиванию по фракциям в диапазоне зернистостей от 1600/1250 мкм до 630/500 мкм. Далее производили разделение алмазов по форме зерен на вибрационном столе. Критерием сортировки алмазов по форме являлось условие: коэффициент формы зерен ( $K_f$ ) должен быть не более 1,3.

Режим работы вибрационного стола был следующим:

угол наклона деки в продольном направлении (угол подачи) 30°;

угол наклона деки в поперечном направлении (угол сортировки) - 25°;

частота колебаний деки, Гц 50;

максимальная амплитуда вибрации стола, мм 2.

Кондиционные по форме алмазы ссыпали в накопитель.

Зерна алмазов неправильной формы ( $K_f > 1,3$ ) затем были подвергнуты оваллизации на установке УОА-3М при давлении воздуха в системе 2,5 атм в течение 25 мин.

После оваллизации осуществляли ситовую сепарацию с выделением алмазной мелочи, а надрешетный остаток подвергают вибросепарации также с выделением кондиционных по форме алмазных зерен.

Некондиционные по форме зерна были затем рассеяны ситовой сепарацией на 2 партии: крупностью более 1 мм и крупностью до 1 мм.

Первую партию (более 1 мм) обработали на установке объемного сжатия ПР-204, а вторую партию (до 1 мм включительно) обработали на установке ЭГУД-А1 (электрогидравлическая обработка), затем высушили.

Первую и вторую партии далее подвергли ситовой сепарации с выделением алмазной мелочи и надрешетный материал разделили на кондиционные по форме алмазные зерна, которые собирают в накопитель для них, и некондиционные по форме зерна.

Эти некондиционные по форме зерна составляют относительно незначительную массу.

При обработке рекуперированных алмазов АРС-3Р общей массой 500 карат после первого комплекса операций масса кондиционных алмазов составила 38% после второго комплекса операций масса от

остатка 38% а после третьего комплекса операций над остатком после второго комплекса некондиционных алмазов масса кондиционных алмазов составила 62%

Таким образом, после трех комплексов операций удалось восстановить буровые свойства у 310 карат (из 500 карат) рекуперированных синтетических алмазов. Как уже отмечалось, электрогидравлическая обработка и объемное сжатие вызывают повышение прочности алмазных зерен за счет разрушения части зерен, которые ослаблены на более мелкие и более прочные при одновременном повышении кондиции по форме за счет сжатия при этом выступов.

Как показали испытания, по ГОСТ 9206-80 кондиционные по форме алмазные зерна в результате обработок на установках ЭГУД-А1 и ПР-204 (и вибросепараций) соответствуют кондиции и прочности.

Были проведены испытания коронок диаметром 59 мм и 76 мм, оснащенных указанными выше алмазами и исходными марки АРСЗ в условиях Северной и Мурманской ГРЭ ПГО "Севзапгеология".

Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Таким образом, предлагаемым способом обеспечивается расширение области применения, что выражается в повышении выхода (объема) выделенных алмазов и качества (улучшения буровых свойств). Это, в свою очередь, позволяет создать замкнутый технологический цикл: изготовление первых новых алмазных коронок, например, выделения из них после допустимой степени износа оставшихся алмазов, твердосплавных компонентов и металла-связки, затем изготовление из выделенных компонентов следующих новых коронок и т.д. до полного исчезновения от износа указанных компонентов.

#### Формула изобретения

1. Способ извлечения алмазов и твердосплавных компонентов из алмазоносной матрицы инструмента, включающий дезинтеграцию матрицы электролитическим растворением металла-связки с образованием шлама из частиц алмазов и твердосплавных компонентов, отделение электролита от шлама, высушивание шлама и выделение алмазов и твердосплавных компонентов, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода извлеченных алмазов и улучшения их качества, после отделения электролита перед высушиванием дополнительно проводят дезинтеграцию шлама и очищение зерен алмазов путем обработки в водном растворе соляной кислоты и затем в водном растворе щелочи и после высушивания и выделения алмазов и твердосплавных компонентов выделенные алмазы измельчают электрогидравлическим дроблением, выделяют кондиционные по форме алмазы, остальные овализуют до уровня кондиции по форме и из тех и других выделяют кондиционные по прочности алмазы.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что оставшиеся некондиционные по прочности алмазы разделяют на две партии по крупности зерен до 1 мм и более 1 мм и обрабатывают электрогидравлическим дроблением и объемным сжатием соответственно с последующим выделением кондиционных по форме алмазов.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА

ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,

ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ (19) RU (11) 2172294 (13) C2

(51) МПК 7 C01B31/06, B23H3/00, C25F5/00

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ Статус: по данным на 17.05.2011 - может прекратить свое действие

(21), (22) Заявка: 99125033/02, 29.11.1999

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
29.11.1999

(45) Опубликовано: 20.08.2001

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: БЛИНОВ Г.А. и др. Справочное руководство мастера геологоразведочного бурения. - Л.: Недра, 1983, с.219. RU 2120406 C1, 20.10.1998. RU 2062252 C1, 20.06.1996. SU 1528727, 15.12.1989. WO 92/00243, 09.01.1992.

Адрес для переписки:

300904, г.Тула, ул. Скуратовская, 98, ТулНИГП, директору В.И.Власюку

(71) Заявитель(и):

Федеральное государственное унитарное научно-исследовательское геологическое предприятие

(72) Автор(ы):

Спирин В.И.,

Власюк В.И.,

Будюков Ю.Е.,

Постыляков В.М.

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное унитарное научно-исследовательское геологическое предприятие

(54) СПОСОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕКУПЕРАЦИИ АЛМАЗОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к электрохимической рекуперации алмазов и сверхтвердых материалов из отработанного и бракованного инструмента, в частности буровых коронок и долот. Способ основан на прицепе анодного растворения металла матрицы алмазного инструмента в растворе электролита при периодическом прохождении импульсов биполярного тока обратной полярности. Продолжительность импульса составляет 0,1 - 0,2 от продолжительности периода тока в сети. Длительность  $t$  электрохимической рекуперации определяют по зависимости где  $D1$ ,  $D2$  - диаметры алмазного инструмента, соответственно наружной и внутренней;  $h$  - высота обнажения алмаза,  $K$  - коэффициент, учитывающий влияние периодического измельчения тока на длительность рекуперации ( $K=0,6 - 0,9$ );  $\alpha$  - коэффициент пропорциональности ( $\alpha=0,1 - 1,4$ );  $J$  - сила тока. Технический результат: повышение скорости анодного растворителя металла матрицы алмазного инструмента в условиях пассивации металла и снижение непроизводительности затрат электроэнергии. 2 ил., 1 табл.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА

ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,

ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ (19) RU (11) 95120450 (13) A

(51) МПК 6 C01B31/06

(12) ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ По данным на 24.05.2011 состояние делопроизводства:  
Нет данных

(21), (22) Заявка: 95120450/25, 06.12.1995

(43) Дата публикации заявки: 27.02.1998

(71) Заявитель(и):

Грошев И.И.,

Константинов И.О.,

Смыков В.Б.

(72) Автор(ы):

Грошев И.И.,

Константинов И.О.,

Смыков В.Б.

(54) СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТХОДОВ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩЕГО ИНСТРУМЕНТА  
НА ОСНОВЕ БРОНЗОВОЙ СВЯЗКИ

(57) Формула изобретения

Способ регенерации отходов алмазосодержащего инструмента на металлической связке, содержащей медь или ее сплавы (бронзу) и поверхностный слой припоя, заключающийся в том, что металлическую связку растворяют в жидкофазном окислителе и выделяют алмазы, отличающийся тем, что при растворении в концентрированной соляной кислоте в раствор добавляют перекись водорода, температуру растворения поддерживают не выше 30°C, образующийся раствор нейтрализуют бикарбонатом натрия и выпадающие в осадок гидроксиды и карбонаты меди и олова отфильтровывают, высушивают, термически переводят в оксиды и восстанавливают до металлов.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА

ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,

ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ (19) RU (11) 96106989 (13) А

(51) МПК 6 C01B31/06, C25B1/00

(12) ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ По данным на 24.05.2011 состояние делопроизводства:  
Нет данных

(21), (22) Заявка: 96106989/25, 12.04.1996

(43) Дата публикации заявки: 27.07.1998

(71) Заявитель(и):

Белорусский государственный технологический университет (BY)

(72) Автор(ы):

Дроздович В.Б. (BY),

Курило И.И. (BY),

Жарский И.М. (BY),

Карпович Р.И. (BY)

(54) СПОСОБ РЕКУПЕРАЦИИ АЛМАЗОВ ИЗ НЕКОНДИЦИОННОГО АБРАЗИВНОГО  
И РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА НА ОСНОВЕ БРОНЗОВОЙ СВЯЗКИ

(57) Формула изобретения

Способ рекуперации алмазов из некондиционного абразивного и режущего инструмента на основе бронзовой связки, путем электрохимического растворения в водном электролите, отличающийся тем, что в качестве электролита используют сернокислый раствор сульфата меди, содержащий, г/л:

Серная кислота - 100 - 200

Сульфат меди - 25 - 75

Хлорид-ионы - 5 - 10

Вода - Остальное

растворение ведут при плотности тока 700 - 1500 А/м<sup>2</sup>, температуре 40 - 60°C и перемещении анодного устройства в режиме возвратно-поступательных движений, а извлечение меди осуществляют на титановом катоде с гладкой поверхностью.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА

ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,

ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ (19) RU (11) 2165885 (13) C1

(51) МПК 7 C01B31/06, B23H3/08

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ Статус: по данным на 17.05.2011 - может прекратить свое действие

(21), (22) Заявка: 99124954/02, 26.11.1999

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
26.11.1999

(43) Дата публикации заявки: 27.04.2001

(45) Опубликовано: 27.04.2001

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Справочное руководство мастера геологоразведочного бурения. - Л.: Недра, 1983, с.221. RU 2062252 C1, 20.06.1966. RU 2120406 C1, 20.10.1998. SU 1528727, 15.12.1989. WO 92/00243, 09.01.1992.

Адрес для переписки:

300904, г.Тула, ул. Скуратовская 98, Тульское НИГП, директору Власюку В.И.

(71) Заявитель(и):

Федеральное государственное унитарное научно-исследовательское геологическое предприятие

(72) Автор(ы):

Спирин В.И.,

Власюк В.И.,

Будюков Ю.Е.

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное унитарное научно-исследовательское геологическое предприятие

(54) ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕКУПЕРАЦИИ АЛМАЗОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к электрохимической рекуперации алмазов и сверхтвердых материалов из отработанного и бракованного инструмента, в частности буровых коронок и долот. Электролит содержит следующие компоненты, г/л: хлористый натрий 105-115; сегнетова соль 10-12; фторид аммония 20-30. Скорость анодного растворения металла матрицы алмазного породоразрушающего инструмента повышается на 48%. 2 табл.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА

ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,

ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ (19) RU (11) 2120406 (13) C1

(51) МПК 6 C01B31/06, C25B1/00

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ Статус: по данным на 17.05.2011 - прекратил действие

(21), (22) Заявка: 96106989/25, 12.04.1996

(45) Опубликовано: 20.10.1998

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SU, авторское свидетельство, 1528727, кл. C 01 B 31/06, 1989.

(71) Заявитель(и):

Белорусский государственный технологический университет (BY)

(72) Автор(ы):

Дроздович Валерий Брониславович (BY),

Курило Ирина Иосифовна (BY),

Жарский Иван Михайлович (BY),

Карпович Руслан Иосифович (BY)

(73) Патентообладатель(и):

Белорусский государственный технологический университет (BY)

(54) СПОСОБ РЕКУПЕРАЦИИ АЛМАЗОВ ИЗ НЕКОНДИЦИОННОГО АБРАЗИВНОГО И РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА НА ОСНОВЕ БРОНЗОВОЙ СВЯЗКИ

(57) Реферат:

Очищенный от механических загрязнений и химически обезжиренный инструмент на бронзовой связке обрабатывают в водном электролите состава, г/л: серная кислота 100-200, сульфат меди 25-75, хлорид-ионы 5-10, вода - остальное, при плотности тока 700-1500 А/м<sup>2</sup>, 40-60°С. Анод перемещают возвратно-поступательно. Медь извлекает на титановом катоде с гладкой поверхностью. Катодный выход по току 80-98%, скорость растворения 1239-3062 г/ч, кратность использования раствора электролита 100-120 циклов, отсутствуют экологически опасные побочные продукты. 1 табл.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА

ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,

ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ (19) SU (11) 1686788 (13) A1

(51) МПК 7 C01B21/064, C01B31/06

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

к авторскому свидетельству Статус: по данным на 17.05.2011 - нет данных

(21), (22) Заявка: 4772778/26, 22.12.1989

(45) Опубликовано: 27.05.2003

(71) Заявитель(и):

Институт структурной макрокинетики АН СССР

(72) Автор(ы):

Бавина Т.В.,

Боровинская И.П.,

Соколовский Б.М.,

Щербакова Н.П.,

Голубев В.П.,

Мурашов К.А.

(54) СПОСОБ РЕКУПЕРАЦИИ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

(57) Реферат:

1. Способ рекуперации сверхтвердых материалов из бракованного и использованного инструмента, включающий сплавление исходного материала, содержащего сверхтвердые материалы и электрокорунд в качестве наполнителя, с химическими реагентами при повышенной температуре, охлаждение расплава, выщелачивание и отделение сверхтвердого материала, отличающийся тем, что, с целью снижения потерь кубического нитрида бора и/или алмаза, снижения примеси электрокорунда в алмазе и упрощения процесса, сплавление исходного материала ведут при 220-300оС со смесью гидроксидов калия и лития в присутствии добавки из ряда: щавелевая кислота, винная кислота, их соли аммония, калия или натрия, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Гидроксид калия - 64,0 - 76,5

Гидроксид лития - 14,5 - 27,5

Добавка - 7,0 - 15,0

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что, с целью обеспечения полноты извлечения целевого продукта из опрессованного боя инструмента, сплавление с указанными химическими реагентами проводят повторно при 220-250оС.



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА

ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,

ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ (19) RU (11) 2118610 (13) C1

(51) МПК 6 C01B31/06, C01B21/064

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ Статус: по данным на 17.05.2011 - прекратил действие

(21), (22) Заявка: 96110585/25, 27.05.1996

(45) Опубликовано: 10.09.1998

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SU, авторское свидетельство, 1819851, кл. C 01 B 31/06, 1993. 2. US, патент, 4089931, кл. C 01 B 21/06, 1978.

(71) Заявитель(и):

Институт структурной макрокинетики РАН

(72) Автор(ы):

Бавина Т.В.,

Боровинская И.П.

(73) Патентообладатель(и):

Бавина Тамара Васильевна,

Боровинская Инна Петровна,

Институт структурной макрокинетики РАН

(54) СОСТАВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ АЛМАЗА И/ИЛИ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

(57) Реферат:

Изобретение предназначено для рекуперации сверхтвердых материалов и может быть использовано при извлечении алмаза и кубического нитрида бора из использованного абразивного инструмента. Отходы инструмента, содержащие алмаз и/или кубический нитрид бора, обрабатывают составом, содержащим, мас. %: добавка, образующая комплексное соединение с алюминием, 5-25; противокислительная добавка 1-5; эвтектический расплав гидроксидов щелочных металлов до 100, в муфельной печи при 200-250°C охлаждают, выщелачивают, промывают водой, отделяют и высушивают. Степень извлечения алмаза и/или кубического нитрида бора 96%. Промывные воды содержат алюминаты щелочных металлов и могут быть использованы как коагулянты. 3 з.п. ф-лы.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ (19) RU (11) 2009139907 (13) А  
(51) МПК  
C22B7/00 (2006.01)

(12) ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ По данным на 24.05.2011 состояние делопроизводства:  
Экспертиза по существу

(21), (22) Заявка: 2009139907/02, 25.03.2008  
Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
30.03.2007 EP 07105311.0

(43) Дата публикации заявки: 10.05.2011

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:  
30.10.2009

(86) Заявка РСТ:  
EP 2008/053481 20080325

(87) Публикация РСТ:  
WO 2008/119695 20081009

Адрес для переписки:  
101000, Москва, М.Златоустинский пер., 10, кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", пат.пов.  
И.А.Веселицкой, рег. 0011

(71) Заявитель(и):  
ПОЛЬ ВУРТ С.А. (LU)

(72) Автор(ы):  
РОТ Жан-Люк (FR),

ПЕЗАНОВСКИ Лудивине (FR)

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МОЛИБДЕНА, НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА ИЛИ ИХ СМЕСИ  
ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ИЛИ РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

(57) Формула изобретения

1. Способ извлечения молибдена, никеля, кобальта или смеси из отработанных или регенерированных катализаторов в электродуговой печи, содержащей несколько электродов, оборудованной дном и содержащей зеркало жидкого чугуна, увенчанное жидким шлаком, включающий следующие этапы:

а) добавление отработанных или регенерированных катализаторов, содержащих по крайней мере один металл, выбранный из группы, состоящей из молибдена, никеля и кобальта также и их смесей, в зеркало, содержащееся в электродуговой печи,

б) добавление дозируемой извести так, чтобы получить шлак с соотношением  $\text{CaO}$  к  $\text{Al}_2\text{O}_3$  между 0.7 и 1.3,

с) перемешивание зеркала, подачей газа, чтобы избежать формирования корок,

д) плавку отработанных или регенерированных катализаторов в электродуговой печи для того, чтобы получить жидкий ферросплав.

2. Способ согласно п.1, характеризующийся тем, что добавление отработанных или регенерированных катализаторов и/или извести осуществляется силой тяготения.

3. Способ согласно п.1, характеризующийся тем, что добавление отработанных или регенерированных катализаторов и/или извести осуществляется в области, расположенной между электродами электродуговой печи.

4. Способ согласно п.1, характеризующийся тем, что агенты для формирования шлака, выбранные из группы, состоящей из известкового флюса и магнезии также как и их смесей, добавляются во время этапа а) или этапа б).

5. Способ согласно любому из предыдущих пунктов, характеризующийся тем, что перемешивание зеркала, достигается подачей нейтрального газа через дно электродуговой печи с расходом между 10 л/мин·т и 150 л/мин·т и предпочтительно с расходом между 10 и 50 л/мин·т.

6. Способ согласно п.1, характеризующийся следующими дополнительными этапами:

е) очищение полученного сплава, удаляя шлак,

ф) добавление окислительных элементов, чтобы уменьшить содержание фосфора до ниже 0.1%,

г) отливка полученного таким образом ферросплава.

7. Способ согласно п.6, характеризующийся тем, что добавление окислительных элементов во время этапа ф) осуществляется подачей газа, содержащего кислород и/или добавлением оксида железа.

8. Способ согласно п.6 или 7, характеризующийся тем, что шлак полностью или частично удаляется несколько раз прежде, чем отлить сплав.

9. Способ согласно п.6, характеризующийся тем, что содержание  $\text{C}$  в зеркале регулируется до величин между 2 и 4% (мас./мас.).

10. Способ согласно п.5, характеризующийся следующими дополнительными этапами:

е) очищение полученного сплава удалением шлака,

ф) добавление окислительных элементов, чтобы уменьшить содержание фосфора до ниже 0.1%,

г) отливка полученного таким образом ферросплава.

11. Способ согласно п.10, характеризующийся тем, что добавление окислительных элементов во время этапа f) осуществляется подачей газа, содержащего кислород, и/или добавлением оксида железа.
12. Способ согласно п.10, характеризующийся тем, что шлак полностью или частично удаляется несколько раз прежде, чем отлить сплав.
13. Способ согласно п.10, характеризующийся тем, что содержание С в зеркале регулируется до величин между 2 и 4% (мас./мас.).

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА

ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,

ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ (19) RU (11) 97105296 (13) A

(51) МПК 6 C22B3/24, C22B11/00, B01J23/96

(12) ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ По данным на 24.05.2011 состояние делопроизводства:  
Нет данных

(21), (22) Заявка: 97105296/02, 01.04.1997

(43) Дата публикации заявки: 10.01.1999

Адрес для переписки:

450075 Уфа, пр.Октября 141, ИНК АН РБ патентная группа

(71) Заявитель(и):

Институт нефтехимии и катализа с опытным заводом АН Республики Башкортостан

(72) Автор(ы):

Алеев Р.С.,

Джемилев У.М.,

Дальнова Ю.С.,

Борисова В.В.,

Полоумов А.В.,

Есипенко А.И.,

Андрианов В.М.,

Калимуллин А.А.

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ

(57) Формула изобретения

Способ извлечения драгоценных металлов из отработанных катализаторов, включающий растворение драгметаллов кислотнo-окислительной смесью, сорбционное извлечение драгметаллов из раствора и выделение их из сорбента-концентрата озолением, отличающийся тем, что в качестве сорбента используют 1-окси-2-(пергидро-1,3-5-дитиазин)-5-ил-этан.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА

ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ (19) RU (11) 97120341 (13) A  
(51) МПК 6 C22B11/00, C22B3/02

(12) ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ По данным на 24.05.2011 состояние делопроизводства:  
Нет данных

(21), (22) Заявка: 97120341/02, 05.12.1997

(43) Дата публикации заявки: 27.02.1999

Адрес для переписки:  
630058, Новосибирск, ул.Тихая, 1 Акционерное общество открытого типа "Катализатор",  
Патентная группа

(71) Заявитель(и):  
Акционерное общество открытого типа "Катализатор"

(72) Автор(ы):  
Петрова Е.А.,  
Самахов А.А.,  
Макаренко М.Г.

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И УСТАНОВКА ЕГО  
ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

(57) Формула изобретения

1. Способ извлечения благородных металлов из отработанных катализаторов, шламов, концентратов и других материалов с неорганической основой включающий выщелачивание в электролите, осаждение металлов в электролизере с засыпным катодом и последующее выделение благородного металла с катода известными методами, отличающийся тем, что выщелачивание благородных металлов и осаждение их на засыпном катоде проводят одновременно в одну стадию при циркуляции электролита через стационарный фильтрующий или взвешенный слой частиц выщелачиваемого материала и электролизер с засыпным катодом.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве электролита используют водный раствор хлористого натрия с концентрацией 10 - 25 мас.%, содержащий соляную кислоту или щелочь.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что засыпной катод содержит активированный уголь.
4. Способ по п.1, отличающийся тем, что выделение благородного металла производят озолением материала засыпного катода или анодным растворением металла.
5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в выщелачиваемом материале содержится платина, палладий, серебро, родий или их смеси.
6. Установка для извлечения благородных металлов из отработанных катализаторов, шламов, концентратов и других материалов с неорганической основой, содержащая узел для выщелачивания, электролизер для осаждения металла с засыпным катодом, нерастворимым анодом, регулируемую и запорную арматуру, отличающаяся тем, что узел выщелачивания связан с электролизером для осаждения металла с засыпным катодом линией трубопроводов со средствами обеспечения циркуляции электролита между ними, причем узел для выщелачивания состоит из одного или нескольких реакторов, а засыпной катод электролизера связан с устройством для его перегрузки.
7. Установка по п. 6, отличающаяся тем, что реактор для выщелачивания в стационарном фильтрующем слое частиц выщелачиваемого материала снабжен распределителем потока.
8. Установка по п. 6, отличающаяся тем, что реактор для выщелачивания снабжен средствами для поддержания материала во взвешенном состоянии.
9. Установка по п. 6, отличающаяся тем, что узел выщелачивания содержит камеру для измерения pH, емкость для электролита с регулятором расхода.
10. Установка по п. 6, отличающаяся тем, что содержит систему автоматического управления.
11. Установка по п. 6, отличающаяся тем, что содержит устройство для загрузки и выгрузки выщелачиваемого материала в аппарат для выщелачивания и перегрузки катода из электролизера.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА

ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,

ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ (19) RU (11) 2221060 (13) C2

(51) МПК 7 C22B11/00, B01J23/96

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ Статус: по данным на 17.05.2011 - действует

(21), (22) Заявка: 2002101996/02, 21.01.2002

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
21.01.2002

(45) Опубликовано: 10.01.2004

(56) Список документов, цитированных в отчете о

поиске: RU 2116362 C1, 27.07.1998. RU 2103395 C1, 27.01.1998. RU 2175266 C1, 27.10.2001. JP 57-169027 B, 18.10.1982. US 3999983, 28.12.1976. EP 0791393 A1, 27.08.1997.

Адрес для переписки:

630090, г.Новосибирск, 90, пр. Акад. Лаврентьева, 3, Ин-т неорганической химии СО РАН, патентная группа

(71) Заявитель(и):

Институт неорганической химии СО РАН

(72) Автор(ы):

Шипачев В.А.,

Горнева Г.А.

(73) Патентообладатель(и):

Институт неорганической химии СО РАН

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ ИЗ МАТЕРИАЛОВ С ПОРИСТОЙ ОСНОВОЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к гидрометаллургии платиновых металлов. Способ извлечения платины и палладия из отработанных катализаторов с различного типа основами включает перевод их в водорастворимое состояние окислительными смесями. При этом образующиеся комплексные ионы платиновых металлов в высших степенях окисления путем действия восстановителей переводят в низшие, полученный раствор отделяют от твердого остатка и извлекают металлы известными способами. Восстановление проводят раствором оксалата натрия или сульфатом железа (II). Технический результат - увеличение содержания платины и палладия в растворе и повышение степени их извлечения. 1 з.п.ф-лы.



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА

ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,

ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ (19) RU (11) 2209843 (13) C2

(51) МПК 7 C22B11/00, C22B7/00, C22B3/06, B01J23/96

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ Статус: по данным на 17.05.2011 - прекратил действие

(21), (22) Заявка: 2001117561/02, 22.06.2001

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
22.06.2001

(45) Опубликовано: 10.08.2003

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Тематический обзор. Извлечение ценных металлов из обработанных гетерогенных катализаторов ЦНИИТЭнефтехим. - М., 1988, с.29. DE 2454647 B2, 15.04.1976. US 4077800, 07.03.1978. US 4895596, 23.01.1990.

Адрес для переписки:

630090, г.Новосибирск-90, пр. Академика Лаврентьева, 3, ИНХ СО РАН, В.А.Шипачеву

(71) Заявитель(и):

Шипачев Владимир Алексеевич

(72) Автор(ы):

Шипачев В.А.

(73) Патентообладатель(и):

Шипачев Владимир Алексеевич

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ АВТОМОБИЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

(57) Реферат:

Предложен способ извлечения суммы благородных металлов из скрапа отработанных автокатализаторов. Он предусматривает перевод платиновых металлов в водорастворимое состояние путем предварительного смачивания катализатора соляной кислотой с дальнейшим окислительным растворением, осуществляемым известными окислителями, например азотной кислотой или раствором пероксида водорода. Процесс ведут при нагреве для многократной циркуляции парогазовой выщелачивающей смеси. Способ достаточно прост и позволяет вовлекать в переработку катализаторы с различным сочетанием платиновых металлов при низких реагентных затратах со снижением потерь извлекаемых металлов. 2 з. п. ф-лы.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА

ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,

ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ (19) RU (11) 2198947 (13) C2

(51) МПК 7 C22B11/00, C22B3/04, C22B7/00

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ Статус: по данным на 17.05.2011 - прекратил действие

(21), (22) Заявка: 2000123379/02, 12.09.2000

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:

12.09.2000

(43) Дата публикации заявки: 10.08.2002

(45) Опубликовано: 20.02.2003

(56) Список документов, цитированных в отчете о

поиске: RU 2119964 C1, 10.10.1998. RU 2103395 C1, 27.01.1998. RU 2138568 C1, 27.09.1999. JP 63-203728 A, 23.08.1988. US 4717696, 05. 01.1988. FR 2336489 A1, 26.08.1977.

Адрес для переписки:

142100, Московская обл., г. Подольск, ул. 50 лет ВЛКСМ, 4, кв.44, А.А. Антонову

(71) Заявитель(и):

ООО "Техноатом"

(72) Автор(ы):

Антонов А.А.,

Морозов А.В.,

Крыщенко К.И.

(73) Патентообладатель(и):

Антонов Андрей Александрович

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам извлечения благородных металлов из отработанных катализаторов, а также к электрохимическим процессам с псевдосжиженным или фиксированным слоем. Обрабатываемый материал в виде засыпки помещают в межэлектродное пространство электролизера, электрохимическое выщелачивание благородных металлов на основе их анодного растворения активируют путем предварительной обработки материала переполусовкой электродов в статике, что превращает его в объемный многополярный электрод, обеспечивающий анодное растворение металла во всем объеме материала, а циркуляцию электролита через засыпку от анода к катоду обеспечивают со скоростью, определяемой из условия предотвращения попадания на катод гидратированных анионных хлоридных комплексов благородных металлов, образующихся при выщелачивании в объеме засыпки, при этом в качестве электролита используют подкисленную воду с содержанием соляной кислоты 0,3-4,0%. Способ позволяет повысить производительность процесса и упростить его. 1 з.п. ф-лы.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА

ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,

ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ (19) RU (11) 93053714 (13) A

(51) МПК 6 C01G55/00

(12) ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ По данным на 24.05.2011 состояние делопроизводства:  
Нет данных

(21), (22) Заявка: 93053714/26, 29.11.1993

(43) Дата публикации заявки: 20.06.1996

(71) Заявитель(и):

Омский филиал Института катализа СО РАН

(72) Автор(ы):

Белый А.С.,

Затолюкина Е.В.,

Хабибисламова Н.М.,

Радько Д.М.,

Дуплякин В.К.

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЛАТИНЫ И/ИЛИ РЕНИЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ОКСИДОВ

(57) Формула изобретения

Использование: извлечение благородных металлов из отработанных катализаторов, используемых в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Сущность способа: предварительно прокаленный отработанный катализатор подвергают обработке раствором соляной и азотной кислот с суммарной концентрацией 0,1-1,0 моль/л и молярным соотношением от 3:1 до 7:1 при температуре 70-90°C в течение 1-3 ч с последующим повышением температуры до 150-300°C и выдержкой катализатора при этой температуре в парах, представляющих собой продукт испарения соляной и азотной кислот в течение 1-3 ч. Затем катализатор обрабатывают соляной кислотой с концентрацией 0,025-1,0 моль/л при 30-90°C в течение 0,5-3,0 ч.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА

ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,

ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ (19) RU (11) 2167213 (13) C1

(51) МПК 7 C22B11/00, C22B61/00, C22B3/06, C22B7/00

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ Статус: по данным на 17.05.2011 - прекратил действие

(21), (22) Заявка: 99124472/02, 22.11.1999

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:

22.11.1999

(43) Дата публикации заявки: 20.05.2001

(45) Опубликовано: 20.05.2001

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Тематический обзор. Извлечение ценных металлов из отработанных гетерогенных катализаторов. ЦНИИТЭнефтехим. вып.5. - М.: 1988, с.22, абз.3. SU 954473, 30.08.1982. JP 63-203728 A, 23.08.1988. FR 2472617 A, 03.07.1981. Реферативный журнал Химия. - М.: ВИНТИ, 1985, реферат 22 Л 200. GB 1486413, 21.09.1977.

(71) Заявитель(и):

Омский государственный университет

(72) Автор(ы):

Борбат В.Ф.,

Адеева Л.Н.,

Корнеева И.Н.

(73) Патентообладатель(и):

Омский государственный университет

(54) СПОСОБ СОВМЕСТНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЛАТИНЫ И РЕНИЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ПЛАТИНОРЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к переработке отработанных платинорениевых катализаторов на  $Al_2O_3$ -основе. Отработанный платинорениевый катализатор подвергают кислотному выщелачиванию при наложении постоянного тока плотностью 25-30 А/дм<sup>2</sup> в течение 7 - 8 ч в соляно-сернокислом растворе с одновременным катодным осаждением Pt и Re при соотношении масс Т:Ж=1:(10-20). Температура процесса 65-70°C. При этом основа катализатора - окись алюминия практически не растворяется, а платина и рений переходят в раствор в виде  $PtCl_6^{2-}$  и  $ReO_4^-$  за счет получаемого на аноде активного хлора, осаждаясь затем на катоде в виде чистых металлов. Для уменьшения затрат процесс может быть осуществлен ступенчато, т.е. при известных условиях и плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup> в течение 6 ч, а затем в течение 2 ч при плотности тока 30 А/дм<sup>2</sup>. Способ обеспечивает извлечение Pt на 99%, Re - 93%. Изобретение позволяет исключить многостадийные операции выделения платины и рения с отработанных катализаторов и их последующего аффинажа, что приводит к снижению потерь ценных металлов. 5 з.п. ф-лы, 2 табл.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ  
ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ (19) RU (11) 2138568 (13) C1  
(51) МПК 6 C22B11/00, C22B7/00, B01J23/96  
(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ Статус: по данным на 17.05.2011 -  
прекратил действие  
(21), (22) Заявка: 98113576/02, 13.07.1998  
(45) Опубликовано: 27.09.1999  
(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: Presious Metals'89 Ed by Mc Jha and SD Hill. The Minerals, Metals Soc. 1988, с.  
491-492. RU 2100072 C1, 27.12.97. RU 2095442 C1, 10.11.97. JP 54-15529, 15.06.79. JP 60-  
251233, 11.12.85. DE 2027477, 26.01.78.

Адрес для переписки:  
129515, Москва, ул.акад.Королева 13, ГИИЦВЕТМЕТ, Парецкому В.М.

71) Заявитель(и): Парецкий Валерий Михайлович (RU),  
Ефим Л.Фишкин (US)

(72) Автор(ы):  
Годжиев С.Е.(RU), Ковтун В.А.(RU), Парецкий В.М.(RU), Грегори Ф.Горбульский (US),  
Ари Е.Михельсон (US), Ефим Л.Фишкин (US)  
(73) Патентообладатель(и):  
Парецкий Валерий Михайлович (RU), Ефим Л.Фишкин (US)

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ  
МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

(57) Реферат:  
Изобретение относится к металлургии благородных металлов и может быть использовано при извлечении металлов платиновой группы из отработанных катализаторов, в том числе автомобильных, на основе оксидов алюминия, кремния и магния, содержащих платину или палладий. Техническим результатом является упрощение аппаратного оформления процесса, снижение потерь платиновых металлов, повышение качества конечного продукта - концентрата платиновых металлов и возможность переработки катализаторов на основе различных модификаций оксида алюминия. Способ переработки отработанных катализаторов, содержащих платиновые металлы, на основе оксидов алюминия, кремния и магния заключается в измельчении катализатора, кислотной обработке, шихтовании твердого остатка с гидроксидом щелочного металла, спекании, водном выщелачивании спека и фильтрации с получением концентрата платиновых металлов. Согласно изобретению измельчение ведут до -3 мм, кислотную обработку - раствором серной кислоты с концентрацией 2 - 2,5 моль/дм<sup>3</sup> с введением неорганического восстановителя,

шихтование твердого остатка - при соотношении гидроксид щелочного металла: твердый остаток 0,8 - 1,2, спекание - при температуре 400-700оС в течение 1-2 ч, водное выщелачивание спека - в присутствии щелочного реагента. Серноокислотную обработку катализатора ведут при температуре 50-90оС в течение 4-6 ч при Т : Ж 1 : (3-5), в качестве неорганического восстановителя используют соединения меди (I), например оксид меди (I), крупностью - 0,5 мм при соотношении с металлами платиновой группы 0,2 -0,5 от стехиометрии реакции восстановления. В качестве гидроксида щелочного металла при спекании используют гидроксид натрия или калия, в качестве щелочного реагента при водном выщелачивании используют гидроксид натрия или калия с концентрацией 10-20 г/л, водное выщелачивание ведут при Т : Ж 1 : (3-5) в течение 1-2 ч. 6 з.п. ф-лы, 3 табл.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА

ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,

ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ (19) RU (11) 2095442 (13) C1

(51) МПК 6 C22B11/00, B01J23/96, C22B7/00

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ статус: по данным на 17.05.2011 - прекратил действие

(21), (22) Заявка: 96115639/02, 26.07.1996

(45) Опубликовано: 10.11.1997

(56) Список документов, цитированных в отчете о

поиске: 1. Metallurgiya blagorodnykh metallov / Pod red. Chugaeva L.V. - M.: Metallurgiya, 1987, s.426. 2. RU, avtorskoe svidetel'stvo, 525469, kl.B 01J 23/96, 1976.

(71) Заявитель(и):

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН

(72) Автор(ы):

Громов О.Г.,

Куншина Г.Б.,

Кузьмин А.П.,

Локшин Э.П.,

Калинников В.Т.

(73) Патентообладатель(и):

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

(57) Реферат:

Использование: касается регенерации металлов платиновой группы из отработанных катализаторов на основе оксида алюминия, в частности извлечения металлического палладия. Сущность изобретения: измельченный катализатор смешивают с порошкообразным гидроксидом натрия или калия в соотношении 1:1,0 - 1,2, смесь таблетуют при давлении прессования 15 - 25 МПа, спекают при 400 - 450°C в течение 0,5 - 1,0 ч, спек выщелачивают водой при Т:Ж = 1:6-7, отделенный палладийсодержащий осадок обрабатывают восстановителем, в качестве которого используют смесь 10%-ных растворов муравьиной и щавелевой кислот, взятых в соотношении 1: 1, выдерживают в течение 0,5 ч при перемешивании, отфильтровывают, промывают и сушат при 100 - 120°C. В результате достигается повышение на 32,4% содержания палладия в осадке и снижение в 2 - 2,5 раза расхода щелочного реагента. Конечный продукт получают в виде палладиевой черни чистотой не менее 99%. 5 з.п. ф-лы.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА

ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,

ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ (19) RU (11) 2089636 (13) C1

(51) МПК 6 C22B11/00, C22B7/00

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ Статус: по данным на 17.05.2011 - прекратил действие

(21), (22) Заявка: 96104848/02, 15.03.1996

(45) Опубликовано: 10.09.1997

(56) Список документов, цитированных в отчете о

поиске: 1. Патент США N 3488144, кл. C 22 B 11/04, 1976. 2. V.I.Lakshmanan, J.Ryder, Recovery of precious metals from spent automotive catalysts. Precious and rare metal technologies, 1989, p. 381 - 393. 3. Патент США N 4069040, кл. C 22 B 11/04, 1978.

(71) Заявитель(и):

Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского РАН

(72) Автор(ы):

Комозин П.Н.,

Мясоедова Г.В.,

Щербинина Н.И.,

Соловьев А.С.,

Колобов С.С.,

Лилеева Л.В.

(73) Патентообладатель(и):

Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского РАН

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ НА МИНЕРАЛЬНОЙ ОСНОВЕ

(57) Реферат:

Использование: касается гидрометаллургии платиновых металлов, в частности, извлечения их из различных типов вторичного сырья на минеральной основе: отработанных катализаторов, в том числе автомобильные конвертеры выхлопных газов, отходов радиоэлектроники и других. Сущность: в способе извлечения платиновых металлов из вторичного сырья на минеральной основе, включающем окислительное выщелачивание сырья соляной кислотой, содержащей окислительный агент, отстаивание и/или фильтрацию, сорбцию платиновых металлов путем пропускания полученного раствора через сорбционный материал, водную промывку твердой фазы стадии фильтрации и /или отстаивания, направление промывных вод на стадию сорбции и выделение концентрата платиновых металлов, сорбцию проводят пропусканием раствора через сорбционные патроны, изготовленные из нетканого волокнистого материала на основе пористого полиакрилонитрила с введенными в волокно комплексообразующими полимерными сорбентами с группами гетероциклических аминов. Выделение концентрата ведут путем сорбции платиновых металлов с сорбционных патронов раствором тиомочевины, нейтрализации десорбата раствором щелочи до pH 11,0-11,5 с дальнейшим самопроизвольным выпадением сульфидов платиновых металлов, получением сухого концентрата фильтрацией и возвратом фильтрационных вод на стадию сорбции. 5 з.п. ф-лы, 2 ил.



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА

ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,

ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ (19) RU (11) 2083705 (13) C1

(51) МПК 6 C22B11/00, C22B7/00

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ Статус: по данным на 17.05.2011 - прекратил действие

(21), (22) Заявка: 95120782/02, 13.12.1995

(45) Опубликовано: 10.07.1997

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: 1. Авторское свидетельство СССР N 139837, кл. C 22 B 11/06, 1961. 2. Авторское свидетельство СССР N 171116, кл. C 22 B 11/00, 1965. 3. ЕПВ N 0512959, кл. C 22 B 11/02, 1992.

(71) Заявитель(и):

Закрытое акционерное общество "Лепрекон-666"

(72) Автор(ы):

Баум Я.М.,

Юров С.С.,

Борисков Ю.В.

(73) Патентообладатель(и):

Закрытое акционерное общество "Лепрекон-666"

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ГЛИНОЗЕМНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

(57) Реферат:

Использование: касается извлечения благородных металлов из глиноземных материалов и отходов производства, преимущественно из отработанных катализаторов на основе глинозема, содержащих платину. Сущность: исходный материал смешивают с щелочью, спекают смесь при 500-850С, а затем полученный спек обрабатывают водой. В результате взаимодействия спека с водой выпадает осадок, содержащий благородный металл. Осадок отделяют от раствора алюминатов и обрабатывают кислотой с получением нерастворимого состава, содержащего благородный металл с концентрацией до 30%. Дальнейшей обработкой названного состава концентрацию благородного металла доводят до более чем 80%. 3 з.п. ф-лы, 1 ил.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА

ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,

ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ (19) RU (11) 2075526 (13) C1

(51) МПК 6 C22B7/00

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ Статус: по данным на 17.05.2011 - прекратил действие

(21), (22) Заявка: 95113135/02, 31.07.1995

(45) Опубликовано: 20.03.1997

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Химия.- 1986, N 4, с.223.

(71) Заявитель(и):

Ковган Павел Авксентьевич,

Федулов Сергей Николаевич,

Бурлов Иван Юрьевич,

Бурлов Юрий Александрович,

Кривобородов Юрий Романович,

Чекулаев Валерий Михайлович

(72) Автор(ы):

Ковган Павел Авксентьевич,

Федулов Сергей Николаевич,

Бурлов Иван Юрьевич,

Бурлов Юрий Александрович,

Кривобородов Юрий Романович,

Чекулаев Валерий Михайлович

(73) Патентообладатель(и):

Ковган Павел Авксентьевич,

Федулов Сергей Николаевич,

Бурлов Иван Юрьевич,

Бурлов Юрий Александрович,

Кривобородов Юрий Романович,

Чекулаев Валерий Михайлович

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И/ИЛИ КРЕМНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу извлечения металлов из металлсодержащих отработанных катализаторов на основе оксидов алюминия и(или) кремния, включающему переработку их при нагреве. Сущность: переработку ведут путем плавления катализаторов в смеси с известковыми флюсами и(или) глиноземом с использованием плазменно-дугового нагрева при температуре 1600-1650оС подачей углеродсодержащего восстановителя в количестве 0,06-0,08 от веса исходного материала и железа в количестве не менее 0,15 от веса исходного материала с последующей продувкой полученного расплава нейтральным газом с удельной интенсивностью дутья 0,2-0,4 м3/тмин. 2 табл.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ (19) RU (11) 2055096 (13)  
C1

(51) МПК 6 C22B7/00, C22B23/00

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ Статус: по данным на  
17.05.2011 - прекратил действие

(21), (22) Заявка: 93033871/02, 13.07.1993

(45) Опубликовано: 27.02.1996

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: Авторское свидетельство СССР N 1011237, кл. C 22B 23/04, 1983.

(71) Заявитель(и):  
Замышляев В.Г.,  
Павелко В.З.,  
Фирсов О.П.

(72) Автор(ы):  
Замышляев В.Г.,  
Павелко В.З.,  
Фирсов О.П.

(73) Патентообладатель(и):  
Замышляев Владимир Григорьевич

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ ОТРАБОТАННОГО  
НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

(57) Реферат:

Использование: извлечение металлов из отработанных катализаторов, может  
найти применение в химической и металлургической промышленности.  
Сущность: при извлечении никеля из отработанного никельсодержащего  
катализатора исходный материал измельчают до размера частиц не более 1  
мм, обжигают его в стационарном слое при 600 - 1200°C в течение 1 - 3 ч в

газовой восстановительной атмосфере в присутствии твердого пылевидного малосернистого топлива с последующей обработкой азотной кислотой при 30 - 60°C и соотношении Т : Ж, равном (2 - 4) : 1. 6 з. п. ф-лы, 1 табл.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА

ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,

ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ (19) RU (11) 2003103936(13)

А

(51) МПК 7 C22B11/00

(12) ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ По данным на 24.05.2011 состояние  
дело производства: Нет данных

(21), (22) Заявка: 2003103936/02, 11.02.2003

(43) Дата публикации заявки: 27.08.2004

Адрес для переписки:

194354, Санкт-Петербург, Северный пр-д, 16, корп.2, кв.99, А.А. Блохину

(71) Заявитель(и):

Хан Алексей Сергеевич (RU), Драенков Николай Алексеевич (RU),  
Татаринцев Анатолий Николаевич (RU), Блохин Александр Андреевич (RU),  
Клеандров Валерий Тигриевич (RU), Яушев Максим Георгиевич (RU),  
Ожигов Александр Владимирович (RU), Овчинников Игорь Геннадиевич  
(RU),

Блюденков Игорь Валерьевич (RU), Гельман Геннадий Ефимович (RU),

Каримова Татьяна Ивановна (RU)

(72) Автор(ы):

Хан Алексей Сергеевич (RU), Драенков Николай Алексеевич (RU),  
Татаринцев Анатолий Николаевич (RU), Блохин Александр Андреевич (RU),  
Клеандров Валерий Тигриевич (RU), Яушев Максим Георгиевич (RU),  
Ожигов Александр Владимирович (RU), Овчинников Игорь Геннадиевич  
(RU),

Блюденков Игорь Валерьевич (RU), Гельман Геннадий Ефимович (RU),

Каримова Татьяна Ивановна (RU)

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И РЕНИЯ ИЗ  
ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

(57) Формула изобретения

Способ извлечения платиновых металлов и рения из отработанных катализаторов, включающий выщелачивание платиновых металлов или платиновых металлов в сочетании с рением в случае присутствия его в исходном сырье путем обработки сырья солянокислым раствором, содержащим активный хлор, и извлечение платиновых металлов или платиновых металлов в сочетании с рением сорбцией из растворов на твердом ионообменнике с последующей их десорбцией и выделением из десорбата в виде малорастворимых продуктов, отличающийся тем, что проводят выщелачивание платиновых металлов или платиновых металлов в сочетании с рением из сырья в присутствии зернистого макропористого слабоосновного анионита на винилпиридиновой или полистирольной матрице, после выщелачивания анионит отделяют от смеси раствора и твердого остатка и десорбируют платиновые металлы или платиновые

металлы в сочетании с рением водным раствором аммиака, после чего в случае отсутствия рения в исходном сырье платиновые металлы выделяют из десорбата в виде малорастворимых продуктов, а при наличии рения в исходном сырье сначала отделяют его от платиновых металлов сорбцией из аммиачного десорбата на сильноосновном анионите с последующей десорбцией и выделением из десорбата в виде перрената аммония.

FA9A - Признание заявок на изобретение отозванными в связи с непредставлением в установленный срок ходатайства о проведении экспертизы заявки по существу

Дата, с которой заявка признана отозванной: 13.02.2006

Извещение опубликовано: 10.05.2006