

Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК
ГРНТИ
Инв. №

УТВЕРЖДЕНО:
Исполнитель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кабардино- Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»
От имени Руководителя организации _____/_____ М.П.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 4 этапа Государственного контракта
№ 16.740.11.0523 от 16 мая 2011 г. и Дополнению от 09 сентября 2011 г. № 1

Исполнитель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»
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
2012 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: Федеральное государственное бюджетное 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	_____ Мамхегова Р. М.
	подпись, дата

без ученой степени, без ученого звания	_____ Асанов А. М.
	подпись, дата

кандидат химических наук, без ученого звания	_____ Тленкопачев М. Р.
	подпись, дата

без ученой степени, без ученого звания	_____ Абазова А. Х.
	подпись, дата

Реферат

Отчет 40 с., 1 ч., 47 рис., 0 табл., 8 источн., 0 прил.

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

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 4 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 "Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук в следующих областях:- мониторинг и прогнозирование состояния атмосферы и гидросферы;- оценка ресурсов и прогнозирование состояния литосферы и биосферы;- переработка и утилизация техногенных образований и отходов;- снижение риска и уменьшение последствий природных и техногенных катастроф;- экологически безопасные разработки месторождений и добыча полезных ископаемых;- экологически безопасные ресурсосберегающие производства и переработки сельскохозяйственного сырья и продуктов питания" 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 , содержащихся в них, и их повторное использование.

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

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

Составление промежуточного отчета.

Изучение процесса извлечения вольфрама, кобальта, никеля, меди из растворов после выщелачивания анодного шлама методом химического осаждения.

Изучение процесса извлечения молибдена, никеля, кобальта и алюминия из растворов после вскрытия плава методом экстракции и химического осаждения. Результаты по подбору оптимальных условий извлечения вольфрама, кобальта, никеля, меди из растворов после выщелачивания анодного шлама методом химического осаждения.

Результаты по подбору оптимальных условий извлечения молибдена, никеля, кобальта и алюминия из растворов после вскрытия плава методом экстракции и химического осаждения.

Промежуточный отчет.

Содержание

Введение	5
Основная часть. Разработка процессов извлечения вольфрама, молибдена и цветных металлов из растворов после выщелачивания шлама и вскрытия плава	7
1. Разработка процессов извлечения вольфрама, кобальта, никеля, меди из растворов после выщелачивания анодного шлама	7
1.1. Рентгенофлуоресцентный метод количественного анализа с использованием Спектрометра рентгеновского сканирующего кристалл-дифракционного «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV»	7
1.1.1. Данные по определению молибдена в плавах и растворах, построение калибровочной кривой.....	11
1.1.2. Данные по определению никеля в плавах и растворах, построение калибровочной кривой	19
1.2. Осаждение гидроксида алюминия	25
1.3. Экстракционное определение молибдена	30
1.4. Отделение осадка никеля	30
1.5. Разработка способов вскрытия отработанных катализаторов.	31
1.5.1. Предварительный фазовый и качественный элементарный анализ катализаторов	31
1.5.2. Разработка процесса вскрытия катализаторов.....	31
2. Разработка процессов извлечения молибден, никеля, кобальта и алюминия из растворов после вскрытия плава	33
2.1. Разработка процессов извлечения молибден, никеля, кобальта и алюминия из отработанных катализаторов.....	33
2.2. Извлечение вольфрама из матрицы отработанного алмазного инструмента	35
Заключение.....	39
Список использованных источников	40

Введение

Разработка экологически чистых технологий рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки в щелочно-солевом расплаве требует знания точного состава катализаторов нефтепереработки и матрицы алмазных инструментов.

Катализаторы гидрообессеривания и гидроочистки нефтепродуктов применяются алюмокобальтнικелевые и алюмоникельмолибденовые, содержащие (в %, по массе): $2\div 7$ % CoO (NiO), 12-20 % MoO₃, 63-76% Al₂O₃. Для гидроочистки применяют катализаторы алюмокобальтмолибденовые (9-15 % MoO₃, 2-4% CoO) или алюмоникельмолибденовые (до 12 % MoO₃, до 4% CoO), носитель Al₂O₃, иногда с добавками цеолитов, алюмосиликатов и др.

Основные промышленные способы приготовления:

- соосаждение гидроксидов металлов в водной суспензии Al(OH)₃ или пропитка водными растворами металлов сформированного и прокаленного носителя. По первому способу полученную каталитическую массу отжимают на фильтре, промывают водой, упаривают, формуют, сушат и прокаливают; по второму из Al(OH)₃ готовят носитель с заданной пористой структурой в виде прокаленных гранул, на которые затем наносят металлы адсорбцией из водных растворов солей, сушат и прокаливают. Активность катализаторов приготовленных методом пропитки, как правило, выше чем полученных методом осаждения. Перед использованием в них вводят серу: осернение с помощью H₂S (3-10% по массе) проводят в газовой фазе в токе H₂ при ступенчатом повышении температуре в интервале 300-370°C; осернение с помощью сырья содержащего 1-2% по массе сераорганического соединения при 270-330°C. При использовании для осернения элементарной серы в реактор поверхностного слоя катализатора загружают 3-8% по массе S.

Такие катализаторы характеризуются удельной поверхностью 160÷250 м²/г, уд. объём пор 0,4÷0,7 см³/г, диаметр пор 4,0÷8,0 мкм. Некоторые

катализаторы содержат промоторы – SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 и др. в количестве до 10 % по массе. Степень обессеривания сырья 70 - 99 %. Срок катализатора 2-6 лет с числом регенерации 1-3.

В результате гидрообессеривания в продуктах может быть снижено содержание (% по массе): серы с $2,5 \div 3,0$ до $0,1 \div 0,2$, азота с $0,4 \div 0,6$ до $0,05 \div 0,1$, смолисто-асфальтовых веществ с $5 \div 10$ до $1 \div 2$, металлов (V+Ni) с $200 \div 300$ до $5 \div 15$ г/т.

Гидроочистка осуществляется действием водорода на прямогонные нефтяные фракции и вторичные продукты их термокаталитической переработки в присутствии катализатора. Применяется с целью получения малосернистых бензинов, реактивных, дизельных и печных топлив.

В результате гидроочистки может быть снижено содержание (% по массе): серы в бензинах с $0,03 \div 0,6$ до 10^{-5} в дизельных топливах с $0,6 \div 2,5$ до $0,01 \div 0,2$, в вакуумных газойлях с $1,5 \div 3,5$ до $0,15 \div 0,4$; азота в бензинах с $0,01 \div 0,03$ до 10^{-4} , в вакуумных газойлях с $0,05 \div 0,2$ до $0,02 \div 0,15$, металлов (V+Ni) до 10^{-5} .

Основная часть. Разработка процессов извлечения вольфрама, молибдена и цветных металлов из растворов после выщелачивания шлама и вскрытия плава

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

1.1. Рентгенофлуоресцентный метод количественного анализа с использованием Спектрометра рентгеновского сканирующего кристалл-дифракционного «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV»

Спектрометр рентгеновский сканирующий кристалл-дифракционный «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» является автоматизированным прибором и предназначен для элементного анализа химического состава твердых, жидких, порошковых образцов, а также пленок и фильтров. Анализ проводится без разрушения исходного материала [1-7].

В результате взаимодействия рентгеновского излучения с веществом в исследуемом образце возникает вторичное флуоресцентное излучение, в спектре которого присутствуют характеристические линии тех элементов, которые входят в состав образца. Наличие в спектре линий данного элемента свидетельствует о присутствии его в образце, а интенсивность этих линий позволяет судить о концентрации элементов. Интенсивность характеристической линии элемента тем больше, чем выше концентрация этого элемента в образце. Абсолютная интенсивность характеристической линии зависит от материала анода трубки, режима её работы и множества других факторов, связанных со статистической природой рентгеновского излучения и стабильностью работы спектрометра.

Принцип действия спектрометра основан на последовательном выделении кристаллом характеристических линий флуоресцентного излучения исследуемого образца, возбуждаемого излучением острофокусной рентгеновской трубки, регистрации интенсивности этих линий и пересчета их в концентрации соответствующих элементов.

Спектрометр построен по рентгенооптической схеме (Рис.1.), обладающей высокой светосилой. Характеристическое рентгеновское излучение легких элементов ($Z < 20$) сильно поглощается воздухом, поэтому механизм гониометра вакуумирован. Входное окно вакуумной камеры максимально приближено к поверхности образца (расстояние 2 мм), что позволяет выделять аналитические линии легких элементов (от натрия) при расположении образца на воздухе. В силу этого можно напрямую анализировать пробы различного агрегатного состояния: жидкие, порошковые, твердые.

Рентгеноспектральный анализ имеет высокую точность, благодаря тому, что измерения интенсивностей аналитических линий происходят с относительно небольшой погрешностью. В современных спектрометрах эта ошибка не превышает десятых долей процента. В зависимости от способа получения, обработки и отображения информации об объекте, а также от преследуемой цели, рентгеноспектральный анализ подразделяется на два основных направления - качественный и количественный анализ.

Цель качественного анализа - определить наличие или отсутствие тех или иных химических элементов в образце без каких-либо количественных оценок (на уровне «много» или «мало»). Достигается это при сканировании по длинам волн (непрерывно или дискретно, с заданным шагом) с записью интенсивности излучения в каждый момент сканирования и с одновременным графическим отображением. В результате, на экране компьютера или на распечатке появляется рисунок снятого спектра в виде графика, где по одной оси отложена шкала длин волн, а по другой - интенсивность излучения.

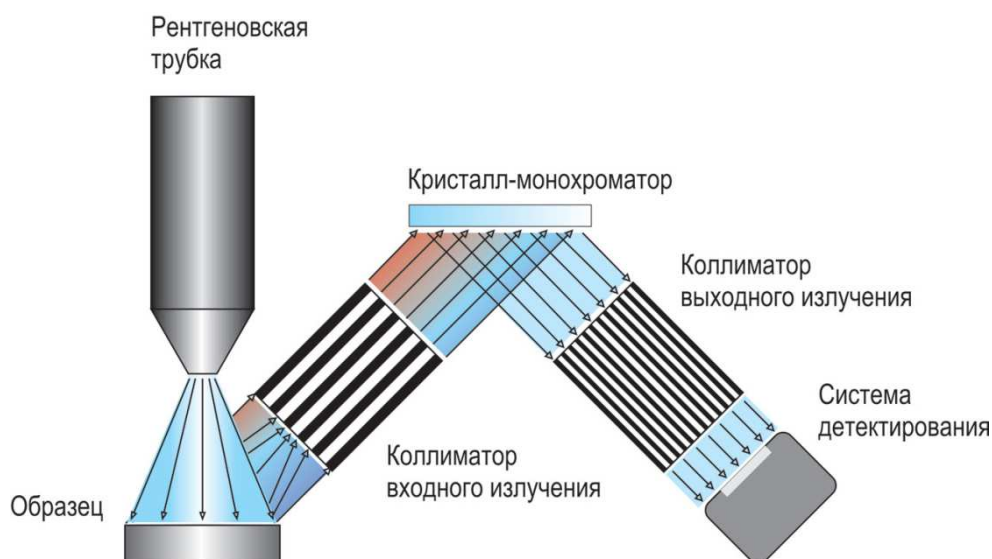


Рис. 1. Рентгенооптическая схема спектрометра «Спектроскан МАКС-GV»

Методика приготовления калибровочных образцов плавных таблеток нитрата натрия для определения содержания молибдена в электролите

Молибден высокой чистоты расплавляем в смеси нитрата натрия (95,0 мас. %) – гидроксид натрия (5,0 мас. %). Из полученного плава, содержащего молибден готовим калибровочные образцы. Для этого изготавливаем таблетку из полученного расплава следующим образом: алюминиевый прободержатель в форме цилиндра наполняем расплавом. Остывший плав (таблетка) анализируем рентгеноспектральным флуоресцентным анализом на содержание молибдена. Из данных по значению интенсивностей и соответствующих концентраций строим калибровочный график.

Далее навеску карбида молибдена массой 0,1 г. переносим в стеклоуглеродный тигель, объемом 50 мл. Добавляем 15,0 г. нитрата натрия и 1,0 г. гидроксида натрия. Полученную смесь нагреваем до 350 °С в течение 20-30 мин. – до растворения карбида молибдена.

После растворения карбида готовим таблетку из полученного расплава. Для этого алюминиевый прободержатель в форме цилиндра наполняем расплавом. Остывший плав (таблетка) анализируем рентгеноспектральным флуоресцентным анализом на содержание молибдена. По калибровочной кривой определяем количественную концентрацию молибдена в карбиде молибдена (Рис.2).

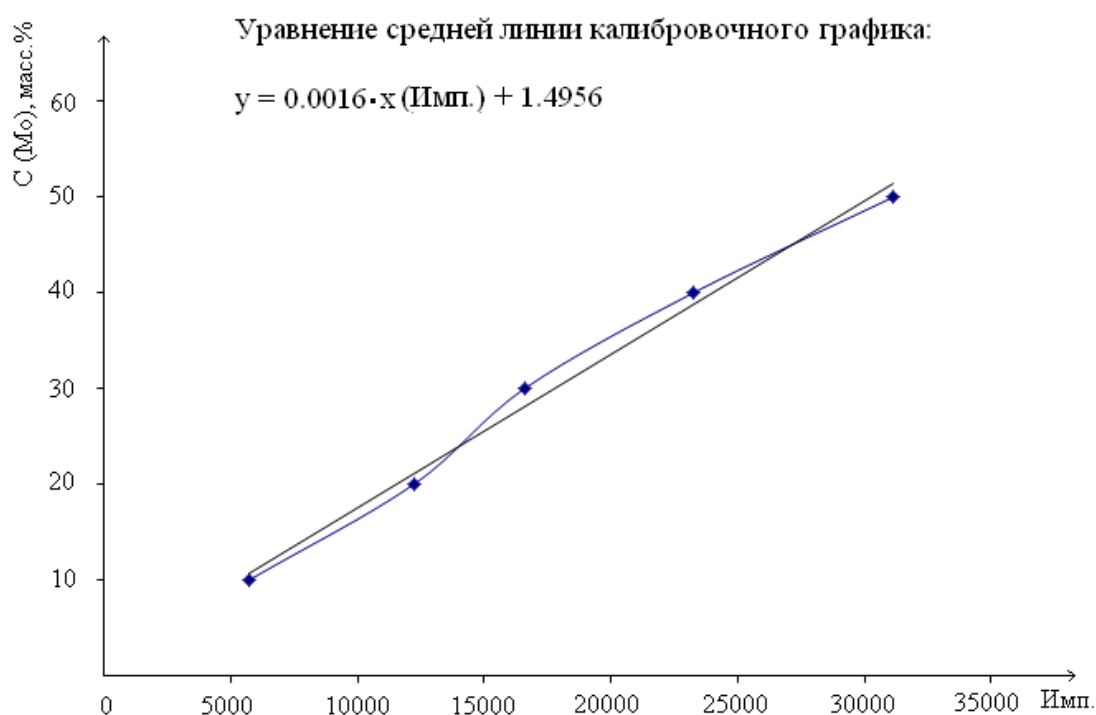


Рис. 2. Калибровочная зависимость: Концентрация молибдена (в плавном электролите) (масс.%) – Импульс.

Для определения содержания никеля и молибдена были построены калибровочные кривые (Рис.3, 24, 36) на основании аналитических сигналов полученных из анализов стандартных растворов молибдена, никеля, алюминия (Рис. 4-23, 25-35, 37-46).

1.1.1. Данные по определению молибдена в плавах и растворах, построение калибровочной кривой

Рис.3 Калибровочная кривая на молибден, концентрации: 5-0,0125 г/литр

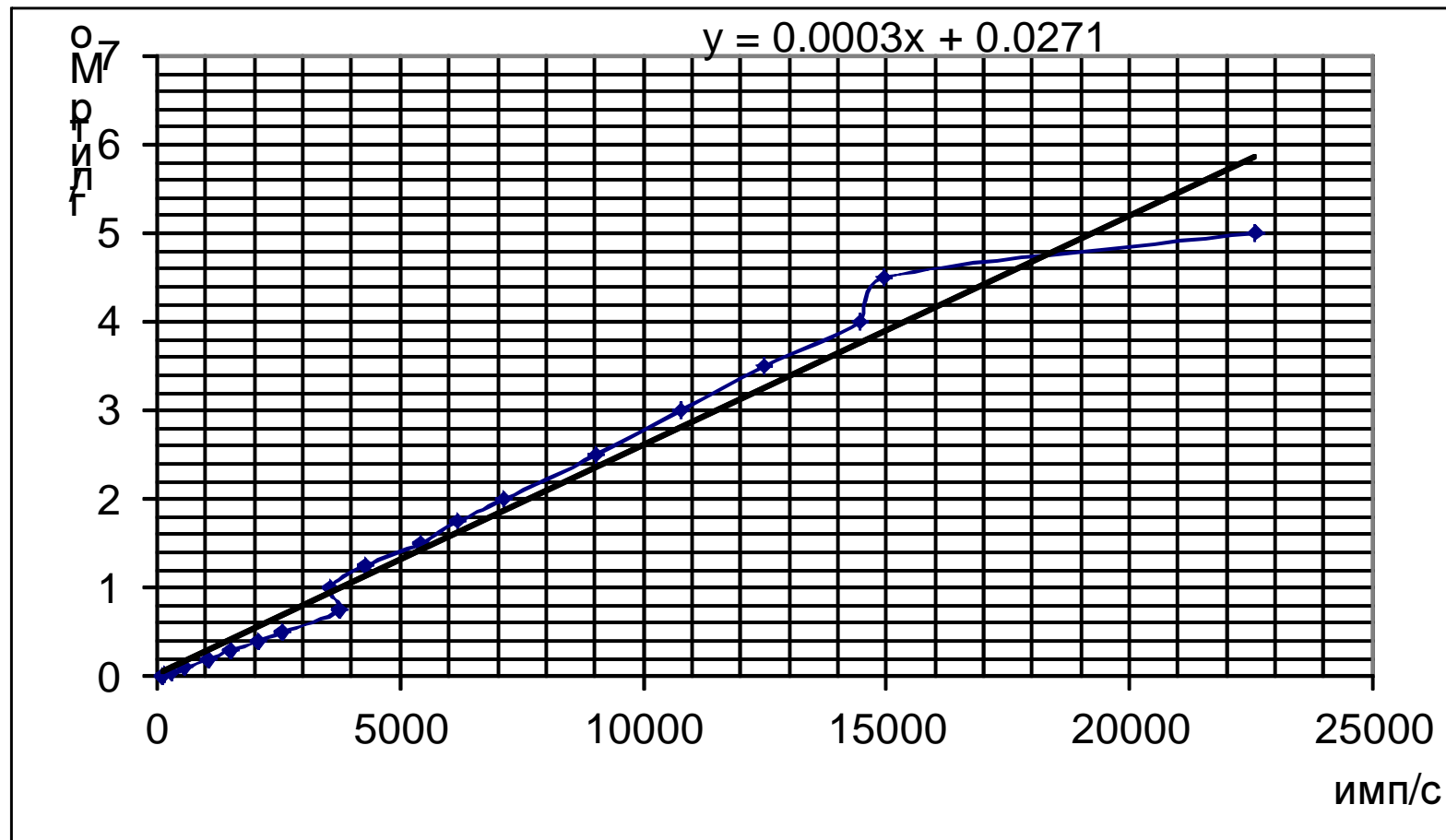


Рис. 4. Мо-0'. Molybdenum

40кВ 3.99мА 3с LiF200(2) 1350..1486 шаг 4<60,30>

М,мА	Линия	I,имп/с	R,мА
1423.1	Мо КА	22580.4	1.5

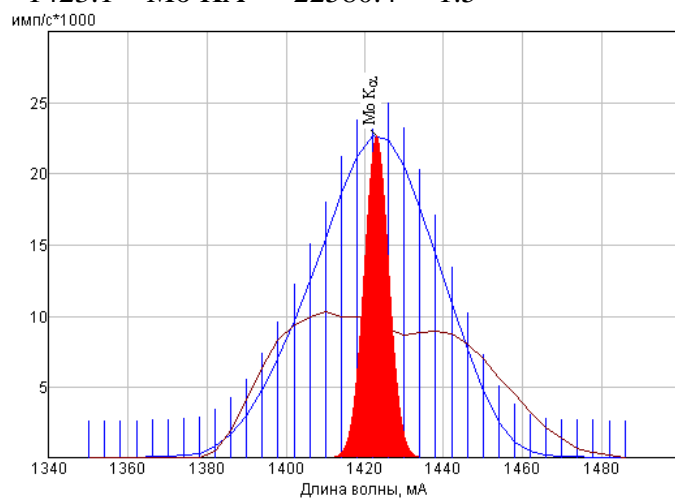


Рис.5 Мо-1. Molybdenum

40кВ 3.99мА 3с LiF200(2) 1350..1486 шаг 4<60,30>

М,мА	Линия	I,имп/с	R,мА
1423.1	Мо КА	14934.6	1.5

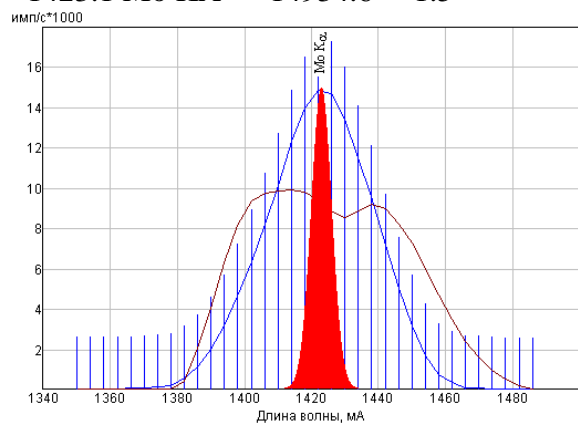


Рис.6. Мо-2. Molybdenum

40кВ 3.99мА 3с LiF200(2) 1350..1486 шаг 4<60,30>

М,мА	Линия	I,имп/с	R,мА
1423.0	Мо КА	14450.7	1.4

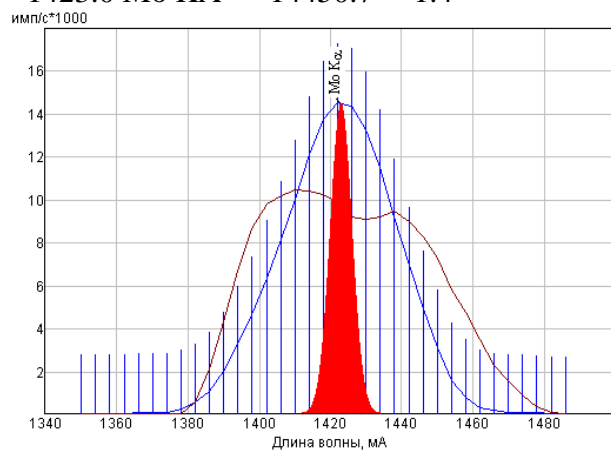


Рис.7 Мо-3. Molybdenum

40кВ 3.99мА 3с LiF200(2) 1350..1486 шаг 4<60,30>

М,мА Линия I,имп/с R,мА

1423.0 Мо КА 12490.9 1.4

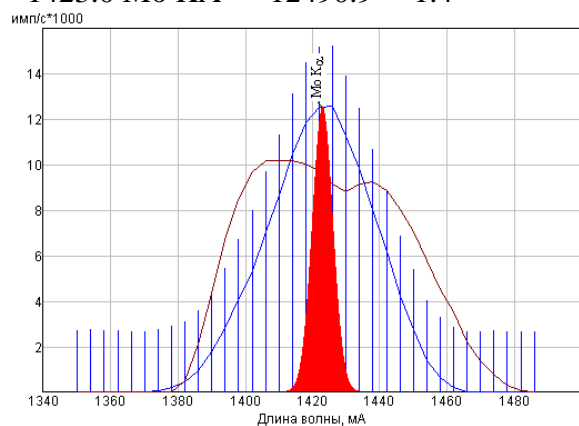


Рис.8. Мо-4. Molybdenum

40кВ 3.99мА 3с LiF200(2) 1350..1486 шаг 4<60,30>

М,мА Линия I,имп/с R,мА

1423.0 Мо КА 10778.2 1.4

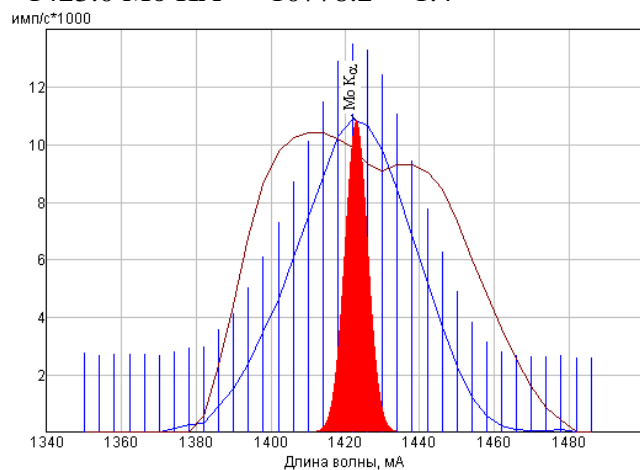


Рис.9. Мо-5. Molybdenum

40кВ 3.99мА 3с LiF200(2) 1350..1486 шаг 4<60,30>

М,мА Линия I,имп/с R,мА

1423.2 Мо КА 9035.7 1.6

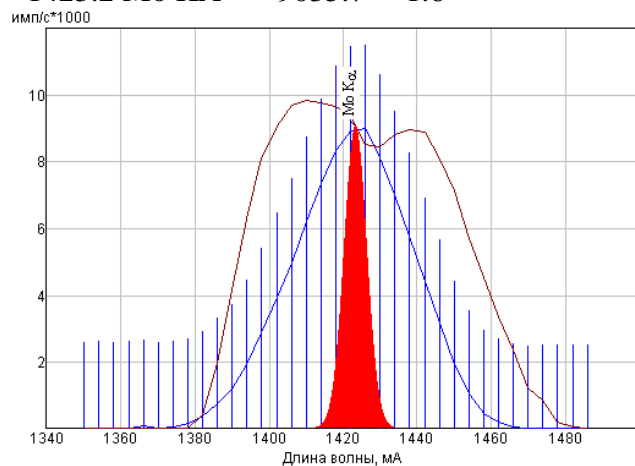


Рис.10. Мо-6. Molybdenum

40кВ 3.99мА 3с LiF200(2) 1350..1486 шаг 4<60,30>

М,мА Линия I,имп/с R,мА

1423.1 Мо КА 7150.2 1.5

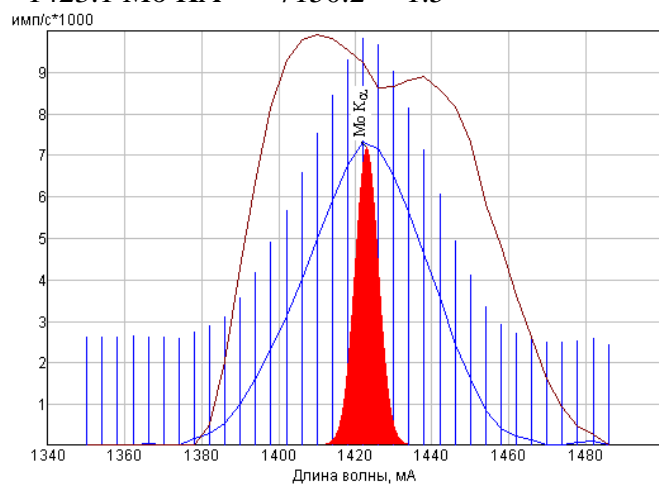


Рис.11. Мо-7. Molybdenum

40кВ 3.99мА 3с LiF200(2) 1350..1486 шаг 4<60,30>

М,мА Линия I,имп/с R,мА

1423.1 Мо КА 6179.3 1.5

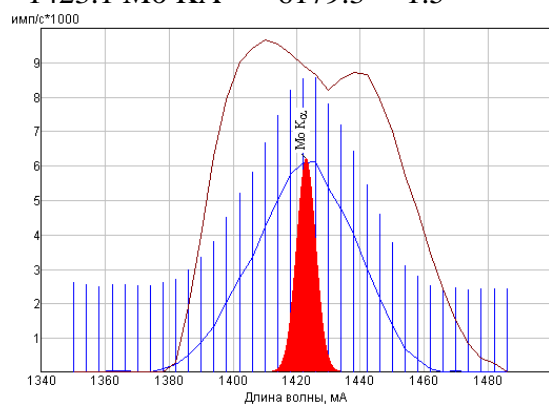


Рис.12. Мо-8. Molybdenum

40кВ 3.99мА 3с LiF200(2) 1350..1486 шаг 4<60,30>

М,мА Линия I,имп/с R,мА

1422.9 Мо КА 5429.4 1.3

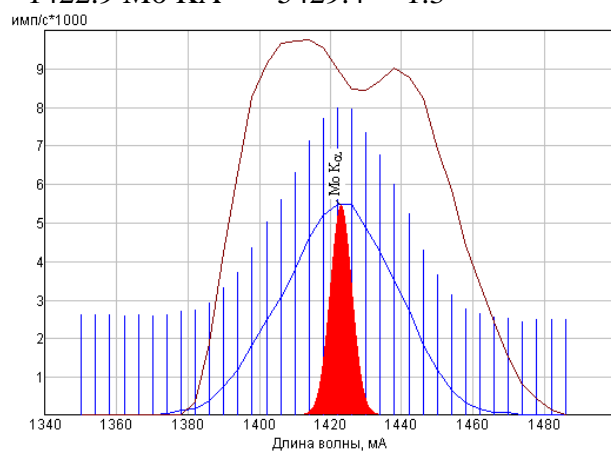


Рис.13.Мо-9. Molybdenum

40кВ 3.99мА 3с LiF200(2) 1350..1486 шаг 4<60,30>

М,мА Линия I,имп/с R,мА

1423.2 Мо КА 4288.8 1.6

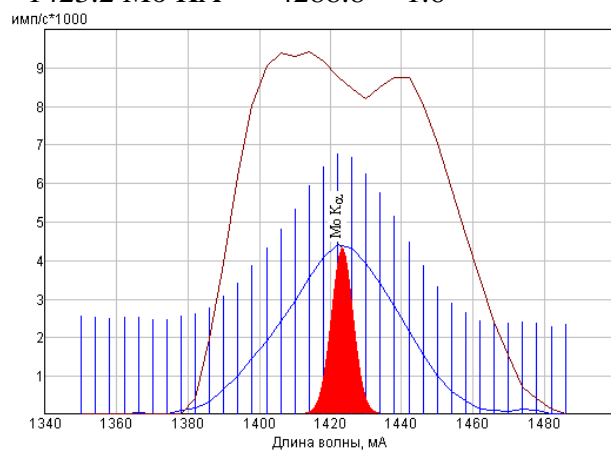


Рис.14. Мо-10. Molybdenum

40кВ 3.99мА 3с LiF200(2) 1350..1486 шаг 4<60,30>

М,мА Линия I,имп/с R,мА

1423.2 Мо КА 3554.5 1.6

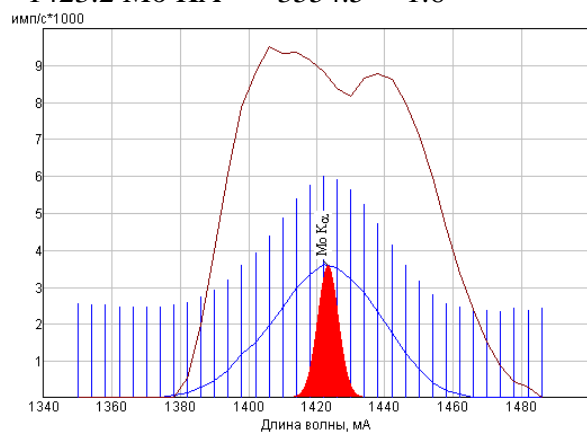


Рис.15. Мо-11. Molybdenum

40кВ 3.99мА 3с LiF200(2) 1350..1486 шаг 4<60,30>

М,мА Линия I,имп/с R,мА

1423.0 Мо КА 3736.5 1.4

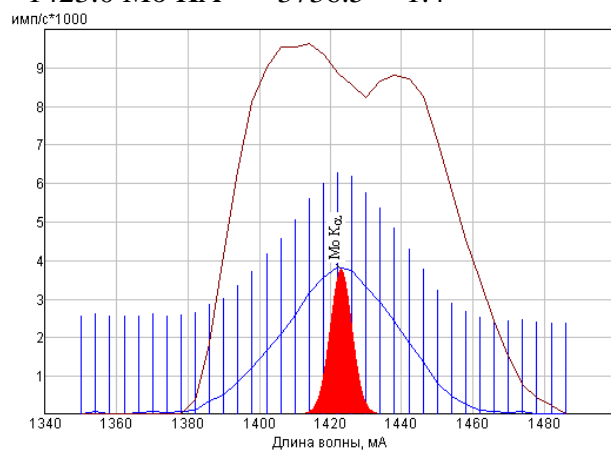


Рис.16. Мо-12. Molybdenum

40кВ 3.99мА 3с LiF200(2) 1350..1486 шаг 4<60,30>

М,мА Линия I,имп/с R,мА

1422.9 Мо КА 2587.1 1.3

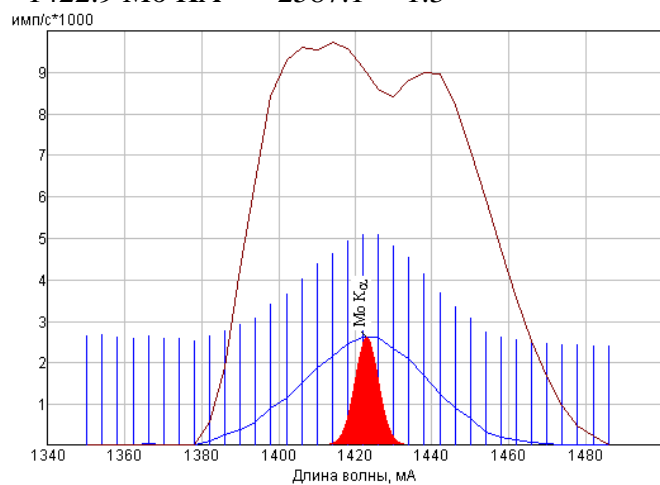


Рис.17. Мо-13. Molybdenum

40кВ 3.99мА 3с LiF200(2) 1350..1486 шаг 4<60,30>

М,мА Линия I,имп/с R,мА

1422.8 Мо КА 2100.6 1.2

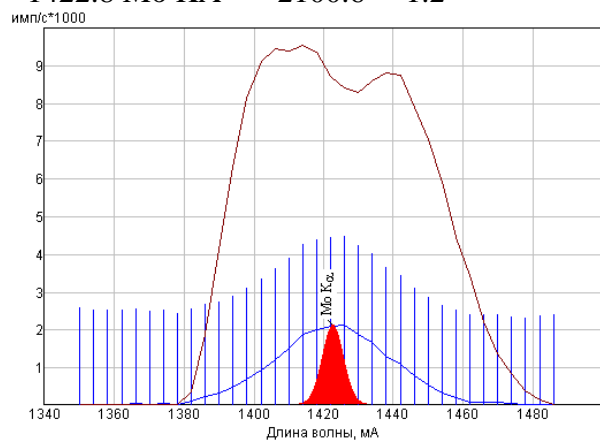


Рис.18 Мо-14. Molybdenum

40кВ 3.99мА 3с LiF200(2) 1350..1486 шаг 4<60,30>

М,мА Линия I,имп/с R,мА

1423.0 Мо КА 1522.8 1.4

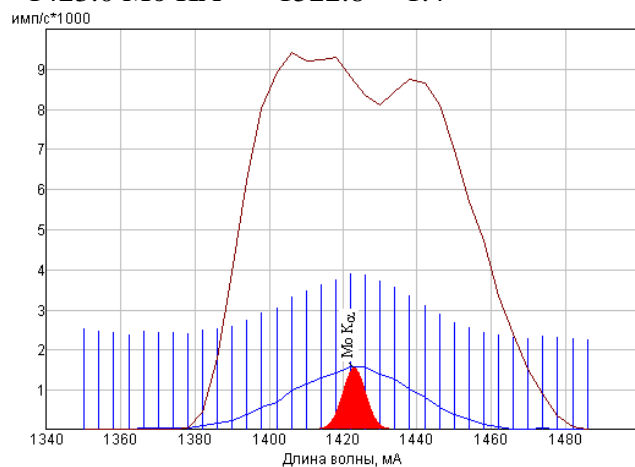


Рис.19. Мо-15. Molybdenum

40кВ 3.99мА 3с LiF200(2) 1350..1486 шаг 4<60,30>

М,мА Линия I,имп/с R,мА

1422.4 Мо КА 1058.9 0.8

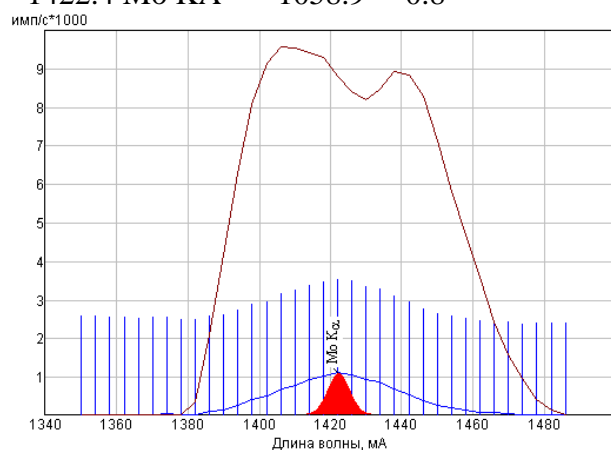


Рис.20. Мо-16. Molybdenum

40кВ 3.99мА 3с LiF200(2) 1350..1486 шаг 4<60,30>

М,мА Линия I,имп/с R,мА

1422.5 Мо КА 578.1 0.9

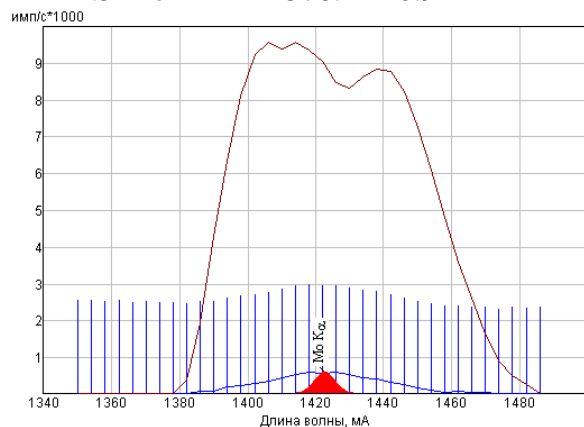


Рис.21. Мо-17. Molybdenum

40кВ 3.99мА 3с LiF200(2) 1350..1486 шаг 4<60,30>

М,мА Линия I,имп/с R,мА

1425.2 Мо КА 286.8 3.6

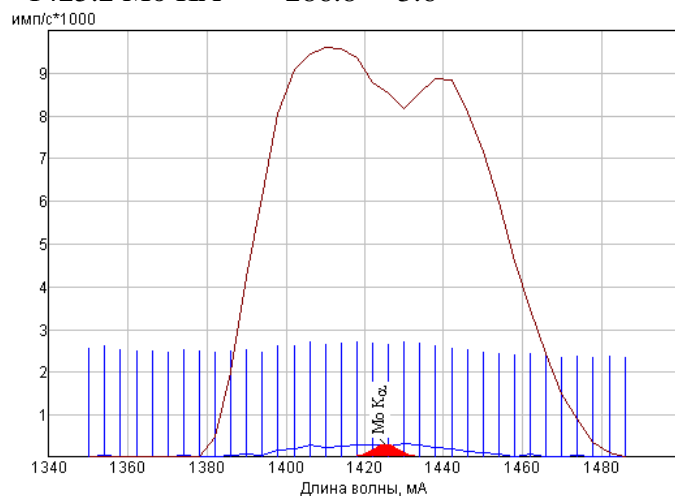


Рис.22. Мо-18. Molybdenum

40кВ 3.99мА 3с LiF200(2) 1350..1486 шаг 4<60,30>

М,мА Линия I,имп/с R,мА

1425.0 Мо КА 153.0 3.4

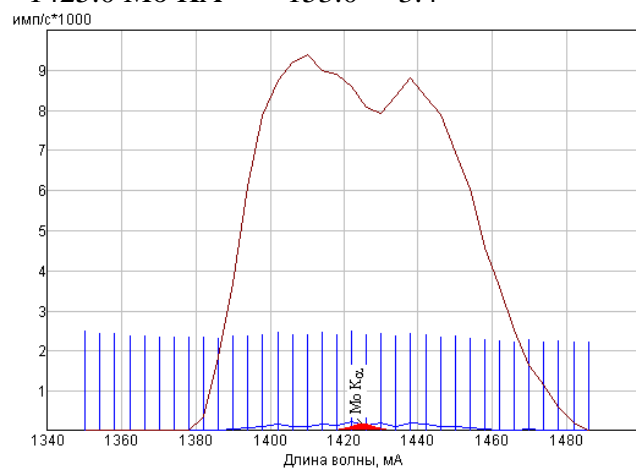
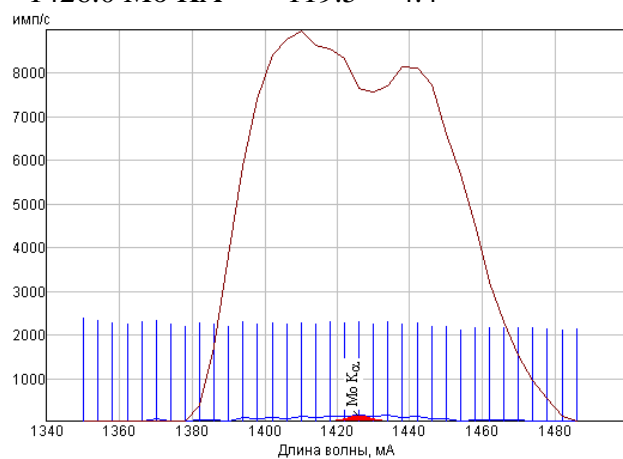


Рис.23. Мо-19. Molybdenum

40кВ 3.99мА 3с LiF200(2) 1350..1486 шаг 4<60,30>

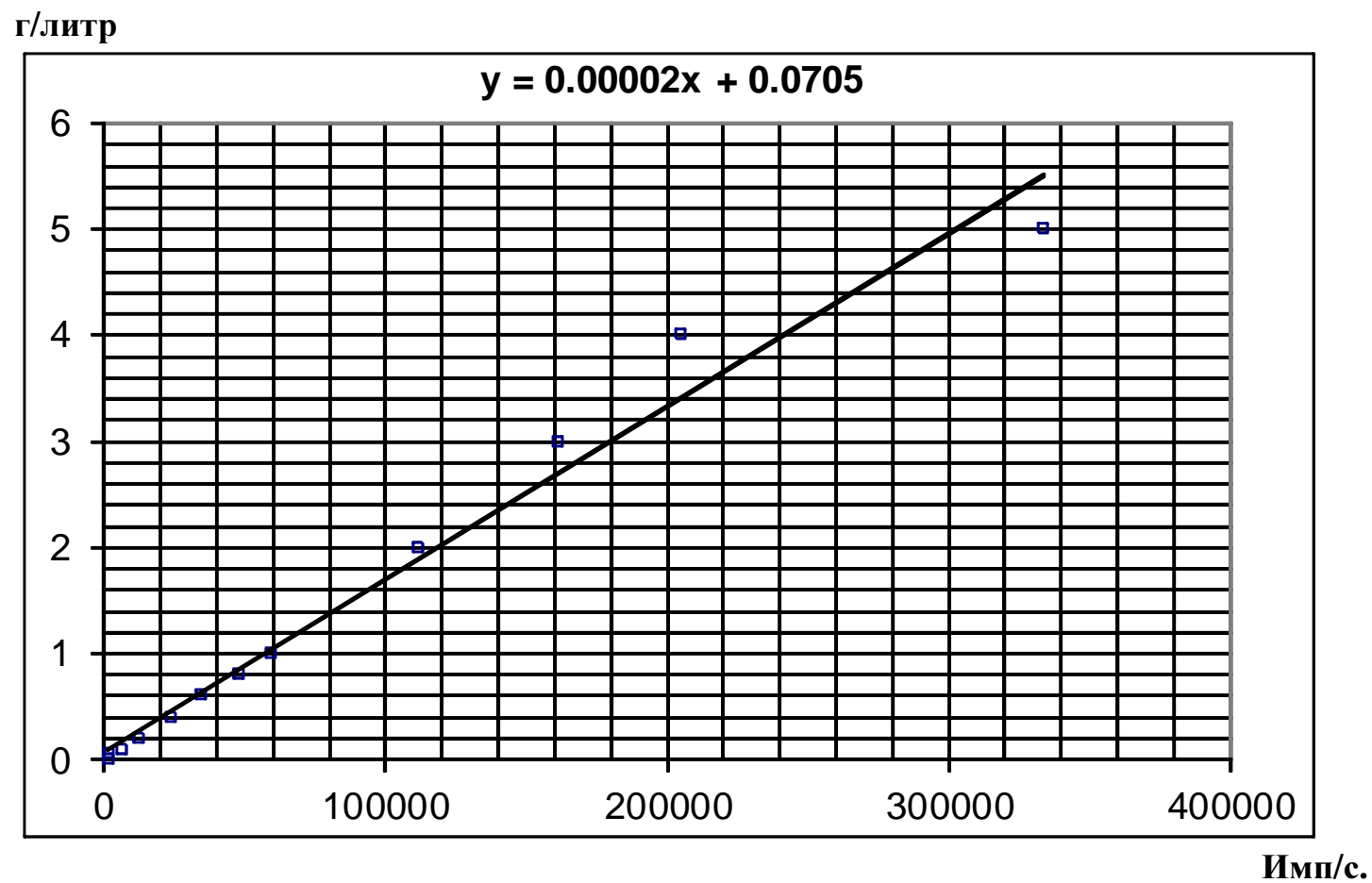
М,мА Линия I,имп/с R,мА

1426.0 Мо КА 119.5 4.4



1.1.2. Данные по определению никеля в плавах и растворах, построение калибровочной кривой

Рис. 24. Калибровочный график на никель в интервале концентраций 5,00-0,01 г/литр



Калибровочные данные на никель – 5-0,05 г/л

Рис.25. Никель- 5г/литр

40мВ 3.99мА 1с LiF200(1) 1450..1718 шаг2 <60,30>

М,мА Линия I,имп/с R,мА

1500.1 Ni K β 60404.2 -0.1

1659.3 Ni K α 333741.7 0.0

имп/с*1000

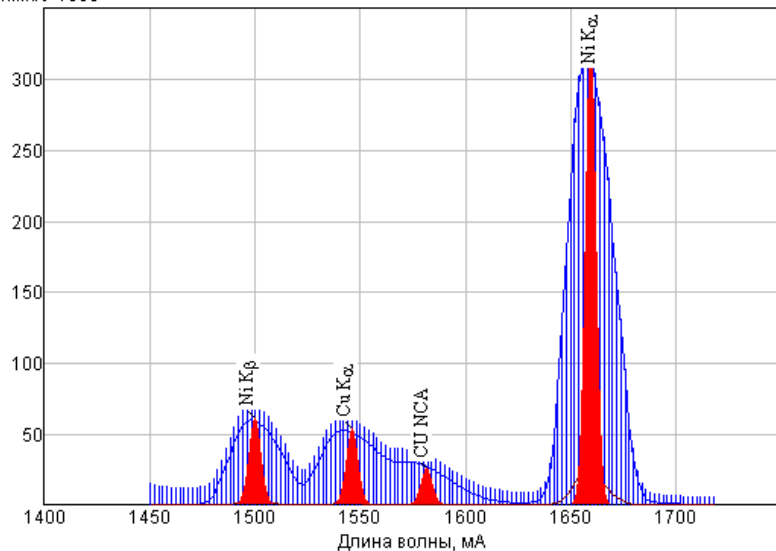


Рис.26. Никель- 4 г/литр

40мВ 3.99мА 1с LiF200(1) 1450..1718 шаг2 <60,30>

М,мА Линия I,имп/с R,мА

1499.0 Ni K β 36417.7 -1.2

1659.5 Ni K α 204847.6 0.2

имп/с*1000

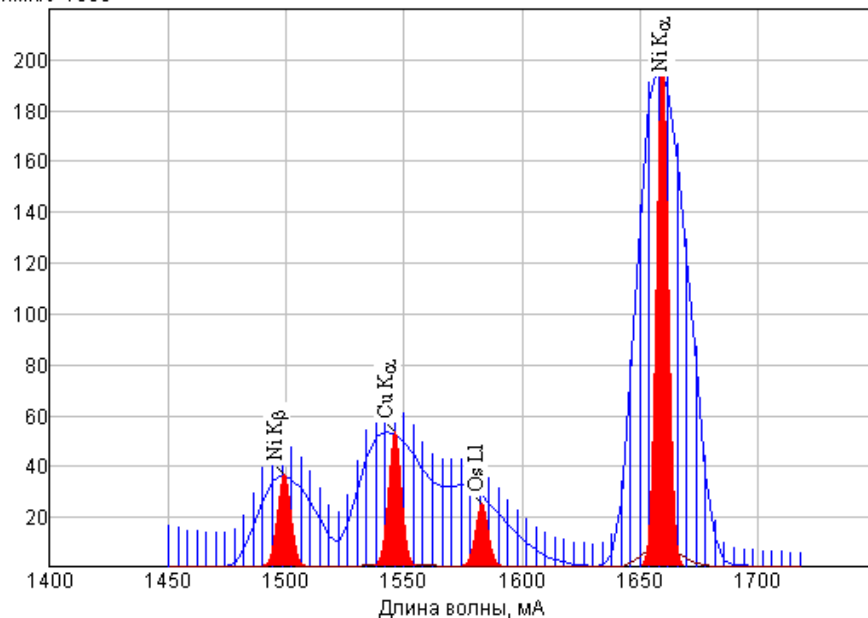


Рис.27. Никель- 3 г/литр

40мВ 3.99мА 1с LiF200(1) 1450..1718 шаг2 <60,30>

М,мА Линия I,имп/с R,мА

1499.0 Ni KB 28653.1 -1.2

1659.6 Ni KA 161417.3 0.3

имп/с*1000

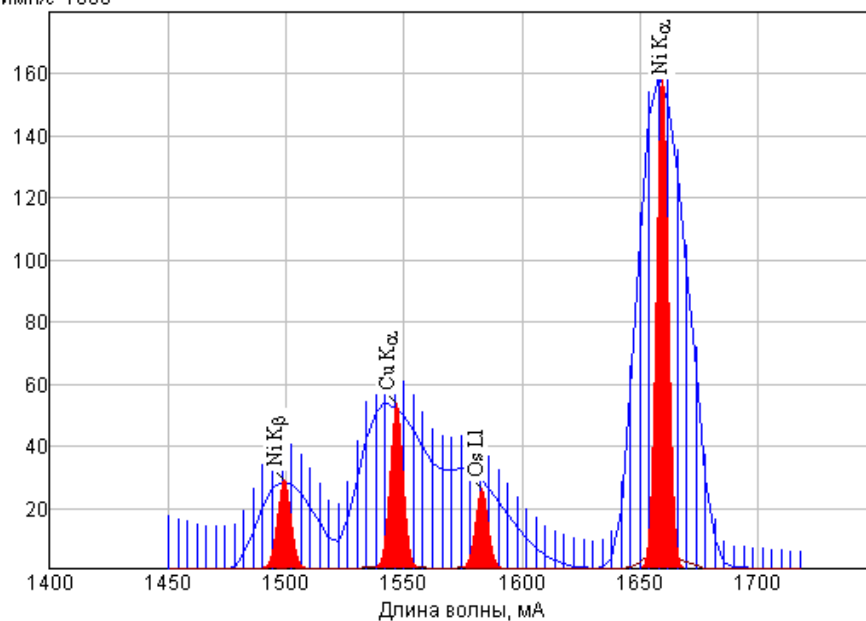


Рис.28. Никель- 2 г/литр

40мВ 3.99мА 1с LiF200(1) 1450..1718 шаг2 <60,30>

М,мА Линия I,имп/с R,мА

1499.0 Ni KB 19018.0 -1.2

1659.6 Ni KA 111571.3 0.3

имп/с*1000

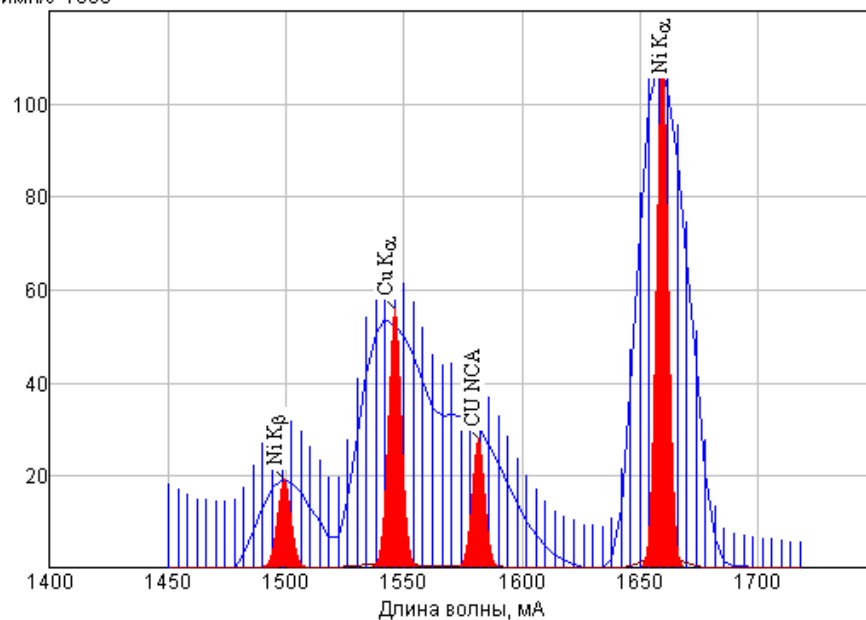


Рис.29. Никель- 1 г/литр

40мВ 3.99мА 1с LiF200(1) 1450..1718 шаг2 <60,30>

М,мА	Линия	I,имп/с	R,мА
1497.5	Ni KB	8692.4	-2.7
1659.3	Ni KA	59599.8	0.0

имп/с*1000

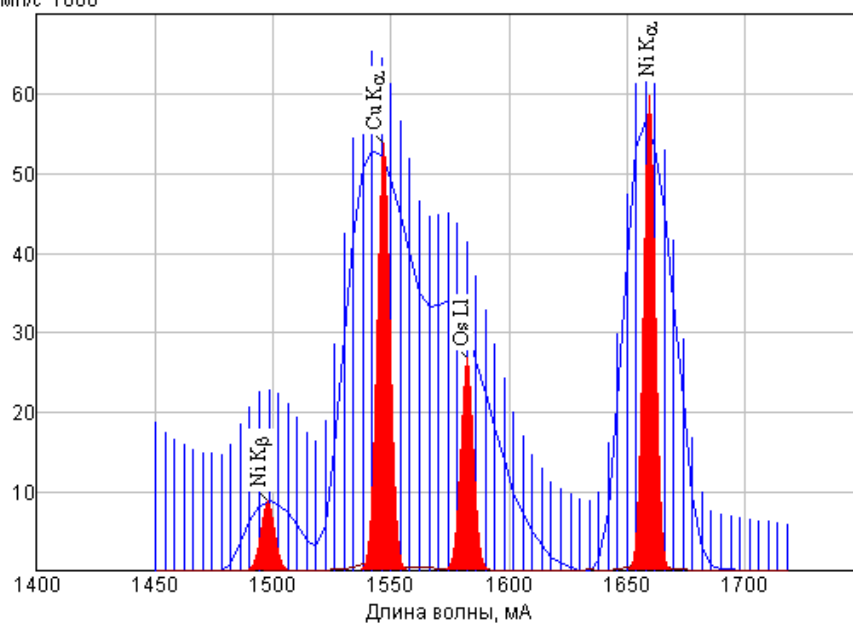


Рис.30. Никель- 0,8 г/литр

40мВ 3.99мА 1с LiF200(1) 1450..1718 шаг2 <60,30>

М,мА	Линия	I,имп/с	R,мА
1497.6	Ni KB	7473.9	-2.6
1659.4	Ni KA	48134.1	0.1

имп/с*1000

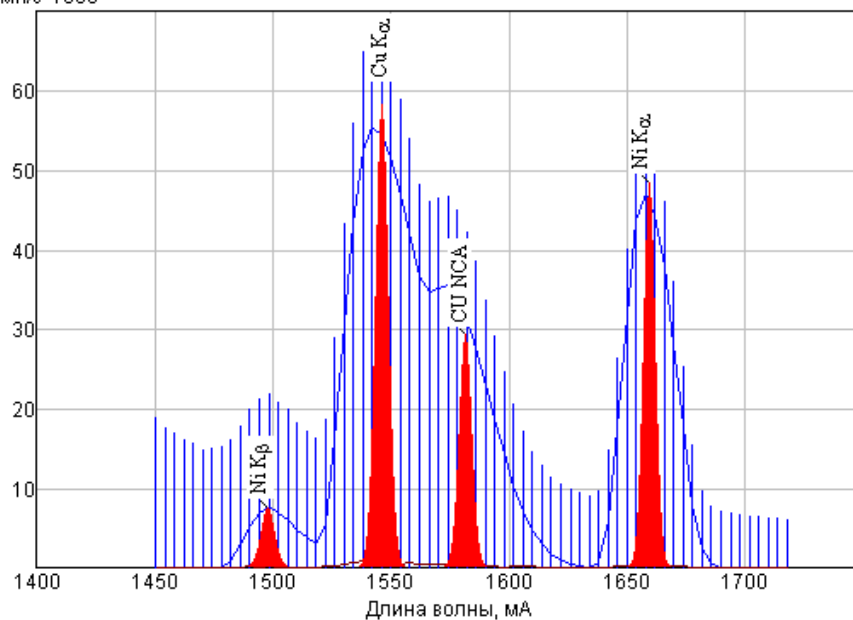


Рис.31. Никель- 0,6 г/литр

40мВ 3.99мА 1с LiF200(1) 1450..1718 шаг2 <60,30>

М,мА	Линия	I,имп/с	R,мА
1497.5	Ni KB	4834.3	-2.7
1659.4	Ni KA	34654.7	0.1

имп/с*1000

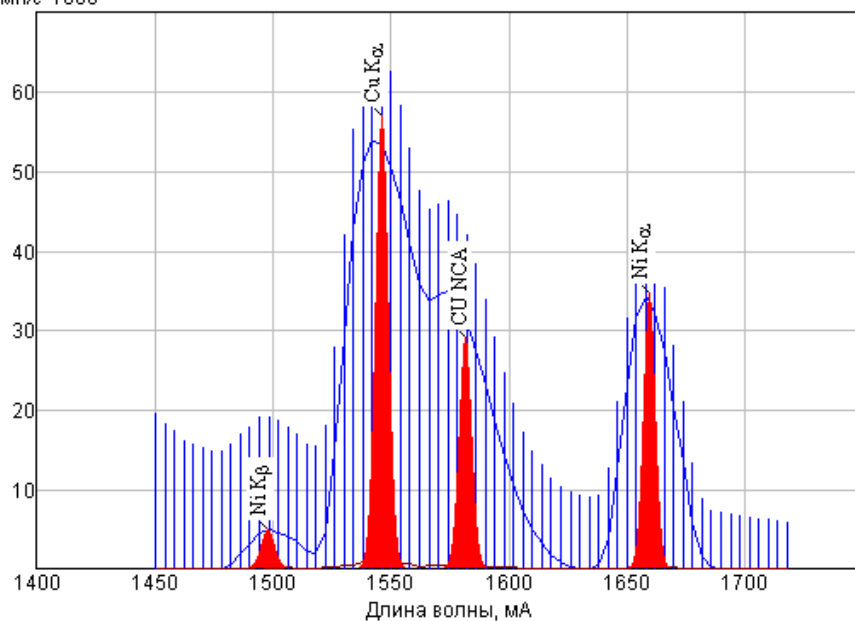


Рис.31. Никель- 0,4 г/литр

40мВ 3.99мА 1с LiF200(1) 1450..1718 шаг2 <60,30>

М,мА	Линия	I,имп/с	R,мА
1496.3	Ni KB	2840.1	-3.9
1659.3	Ni KA	23993.9	0.0

имп/с*1000

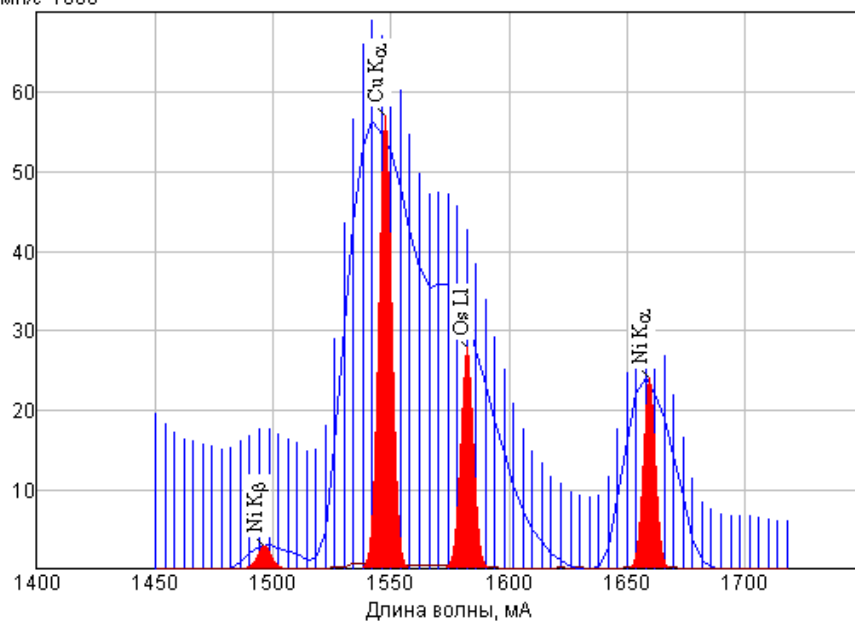


Рис.32. Никель- 0,2 г/литр
 40мВ 3.99мА 1с LiF200(1) 1450..1718 шаг2 <60,30>
 М,мА Линия I,имп/с R,мА
 1659.5 Ni KA 12535.2 0.2

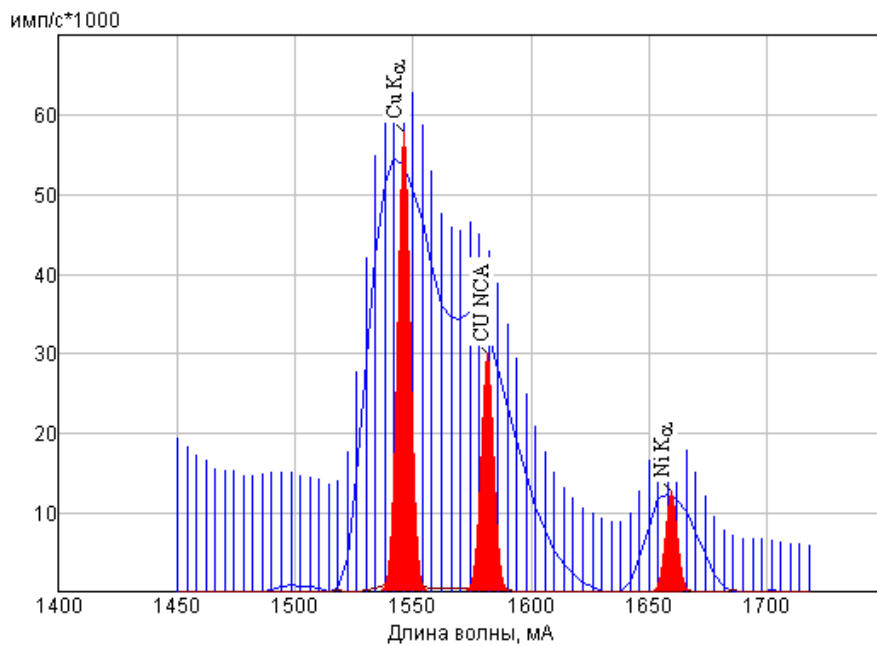


Рис.32. Никель- 0,1 г/литр
 40мВ 3.99мА 1с LiF200(1) 1450..1718 шаг2 <60,30>
 М,мА Линия I,имп/с R,мА
 1659.5 Ni KA 6397.4 0.2

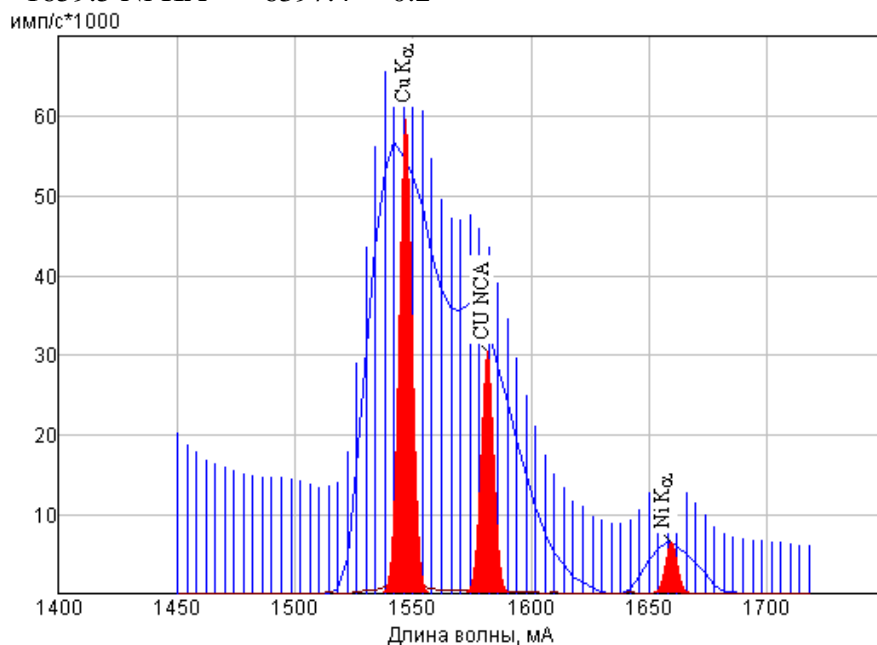


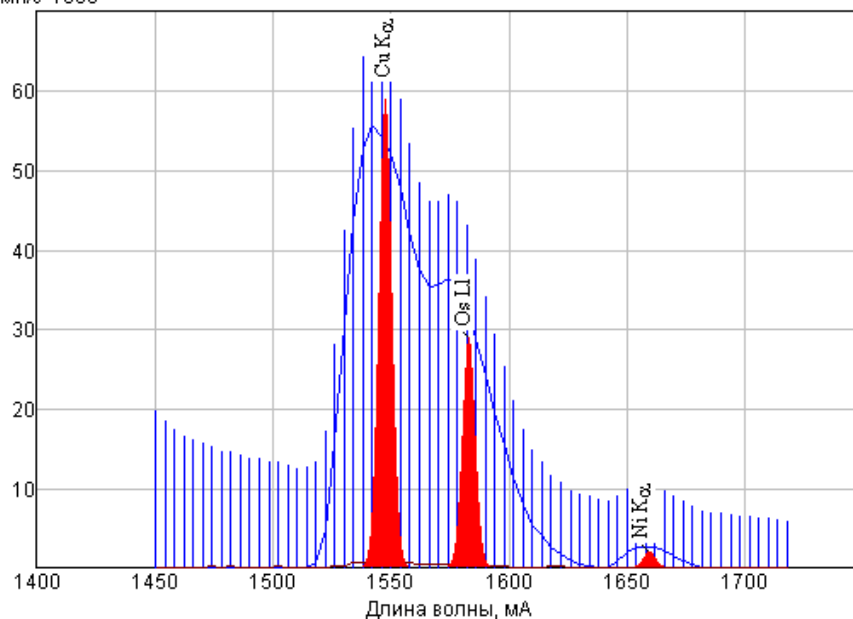
Рис.35. Никель- 0,05 г/литр

40мВ 3.99мА 1с LiF200(1) 1450..1718 шаг2 <60,30>

М,мА Линия I,имп/с R,мА

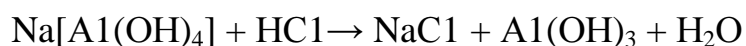
1659.6 Ni K α 1910.4 0.3

имп/с*1000



1.2. Осаждение гидроксида алюминия

В фильтрате после отделения оксида никеля содержатся молибден натрия и тетрагидроксоалюминат натрия. рН раствора изменяется в пределах 12,3÷12,5 единиц. Потенциометрическим титрованием щелочного раствора соляной кислотой определена область кислотности (основности) и значение рН раствора при которых из раствора осаждается гидроксид алюминия по реакции:



При титровании фильтрата соляной кислотой первые хлопья белого осадка гидроксида алюминия наблюдаются уже при рН 11,5 однако при перемешивании раствора осадок растворяется. При понижении рН раствора до 11,0 появляется снова осадок белого цвета который уже не растворяется. Осаждение $\text{Al}(\text{OH})_3$ контролировалось анализом на содержания алюминия в фильтрате после отделение осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$. одновременно проверялось соосаждение молибдат-иона с гидроксидом алюминия. При понижении рН

раствора до 10,5 единиц осаждение $Al(OH)_3$ продолжается и наиболее полное осаждение $Al(OH)_3$ достигается при $pH=10,00\pm0,25$.

При отстаивании раствора выпадет осадок $Al(OH)_3$ в виде белого цвета который легко фильтруется. После трехкратной промывки осадок сушили при температуре 150-200°C и прокаливали при температуре 400-500°C. в результате получается высокодисперсный порошок белого цвета, содержание Мо в осадке алюминия ниже 10 ppm.

Для определения концентрации алюминия была построена калибровочная зависимость интенсивности аналитических линий алюминия от аналитического сигнала (Рис.36.)

Рис. 36. Калибровочный график на алюминий в интервале концентраций 1,0-10,0 г/литр

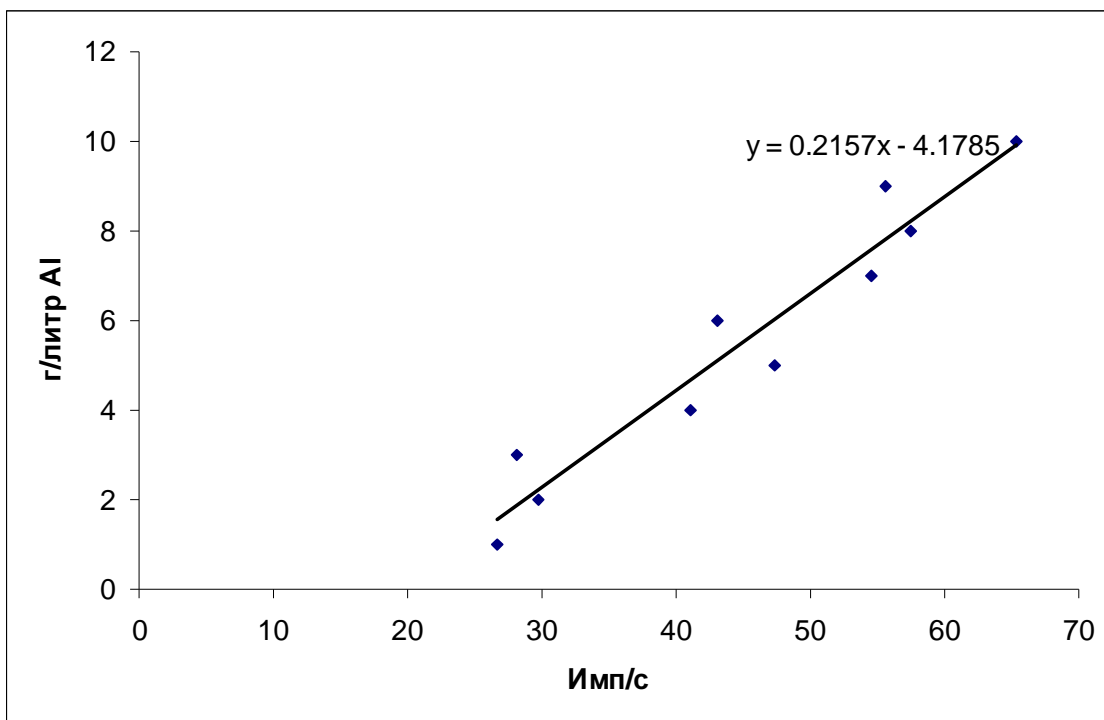


Рис.37. Никель- 10,0 г/литр
 40кВ 3.99мА 2с КАР(1) 7458..8778 шаг 30<60,30>
 М,мА Линия I,имп/с R,мА
 8330.1 Al KA 65.3 -9.8

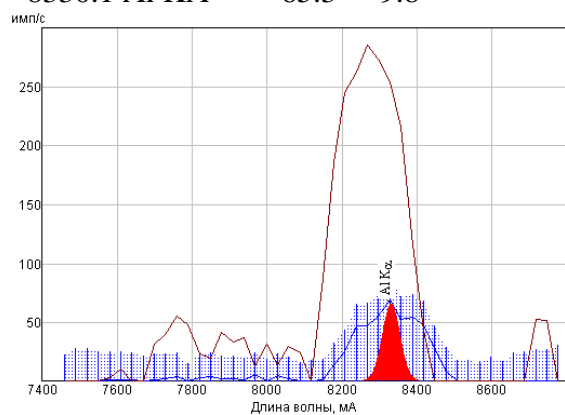


Рис.38. Никель- 9,0 г/литр
 40кВ 3.99мА 2с КАР(1) 7458..8778 шаг 30<60,30>
 М,мА Линия I,имп/с R,мА
 8330.6 Al KA 55.6 -9.3

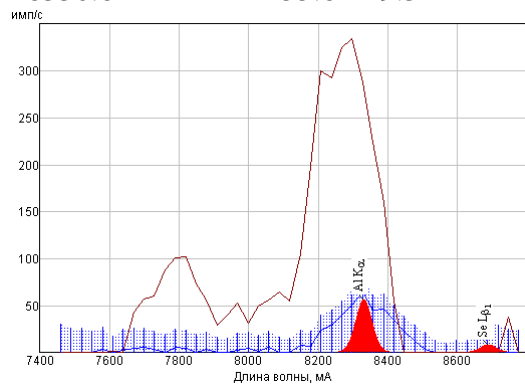


Рис.39. Никель- 8,0 г/литр
 40кВ 3.99мА 2с КАР(1) 7458..8778 шаг 30<60,30>
 М,мА Линия I,имп/с R,мА
 8328.8 Al KA 57.4 -11.1

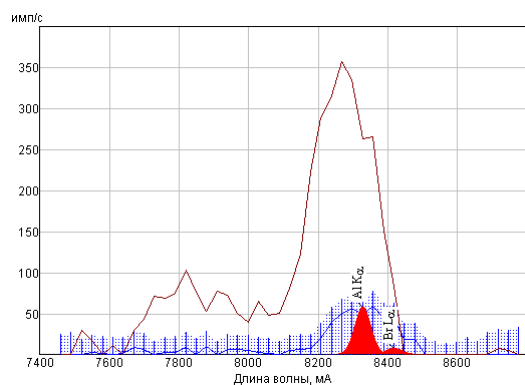


Рис.40. Никель- 7,0 г/литр
 40кВ 3.99мА 2с КАР(1) 7458..8778 шаг 30<60,30>
 М,мА Линия I,имп/с R,мА

8330.1 Al KA 54.5 -9.8

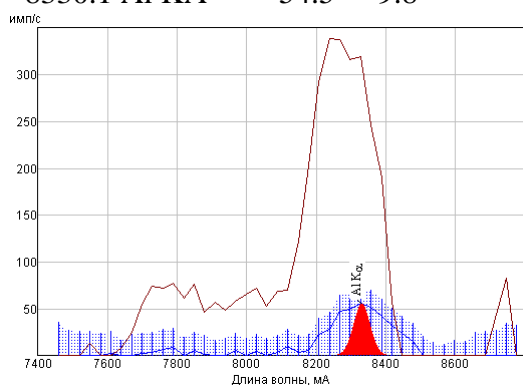


Рис.41. Никель- 6,0 г/литр
 40кВ 3.99мА 2с КАР(1) 7458..8778 шаг 30<60,30>
 М,мА Линия I,имп/с R,мА
 8314.9 Al KA 43.1 -25.0

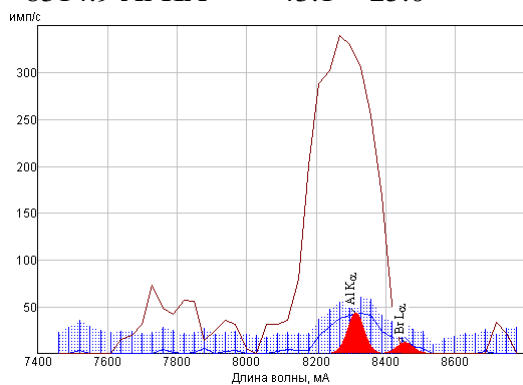


Рис.42. Никель- 5,0 г/литр
 40кВ 3.99мА 2с КАР(1) 7458..8778 шаг 30<60,30>
 М,мА Линия I,имп/с R,мА
 8298.4 Al KA 47.3 -41.5

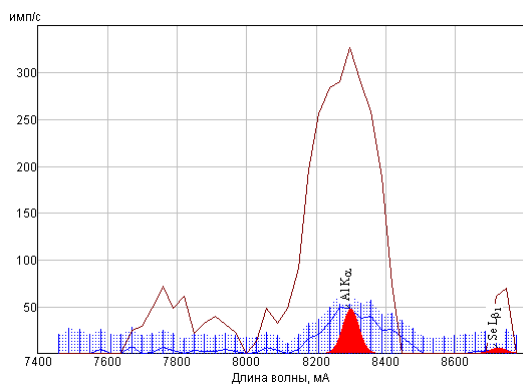


Рис.43. Никель- 4,0 г/литр
 40кВ 3.99мА 2с КАР(1) 7458..8778 шаг 30<60,30>
 М,мА Линия I,имп/с R,мА
 8330.6 Al KA 41.1 -9.3

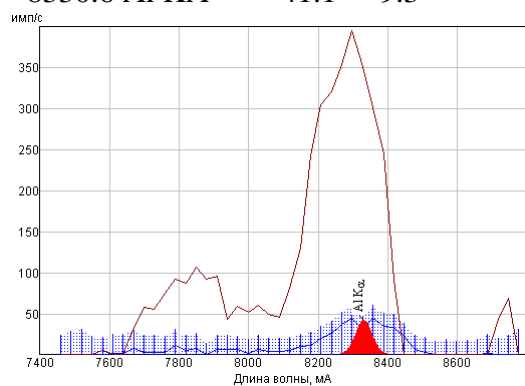


Рис.44. Никель- 3,0 г/литр
 40кВ 3.99мА 2с КАР(1) 7458..8778 шаг 30<60,30>
 М,мА Линия I,имп/с R,мА
 8322.5 Al KA 28.1 -17.4

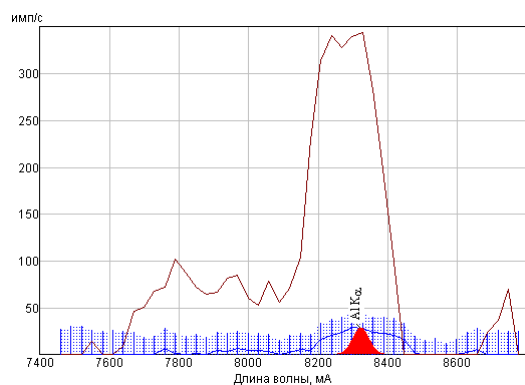


Рис.45. Никель- 2,0 г/литр
 40кВ 3.99мА 2с КАР(1) 7458..8778 шаг 30<60,30>
 М,мА Линия I,имп/с R,мА
 8328.6 Al KA 29.7 -11.3

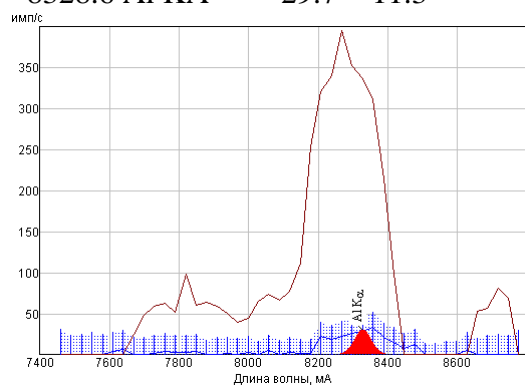
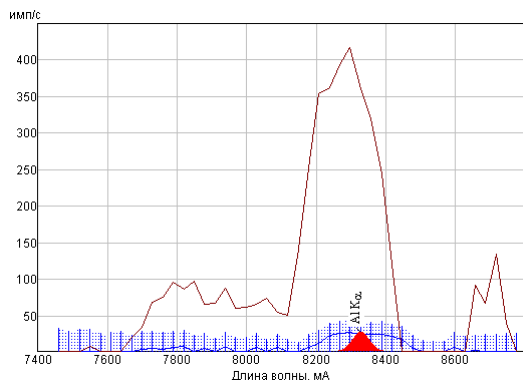


Рис.46. Никель- 1,0 г/литр
 40кВ 3.99мА 2с КАР(1) 7458..8778 шаг 30<60,30>
 М,мА Линия I,имп/с R,мА
 8328.6 Al KA 26.6 -11.3



1.3. Экстракционное определение молибдена

Экстракция молибдена натрия из раствора после отделения гидроксида алюминия осуществлялось с помощью модифицированного экстрактора следующего состава (объемных %): 6% триолкиламина, 12% изookтилового спирта, 72% керосина.

1.4. Отделение осадка никеля

При выщелачивании плава, полученного вскрытием отработанного катализатора в щелочносолевом расплаве, получающейся сильно щелочной раствор с рН=12-12,5 содержит взвеси оксида никеля черного цвета. При отстаивании оксид никеля выпадает в осадок.

Оксид никеля отделяется фильтрованием. Вначале осадок промывается раствором щелочи с рН не меньше 11,5 чтобы отмыть от тетрагидроксоалюмината натрия и не происходила его разложения.

Далее осадок оксида никеля на фмльтре промывался трехкратно дистиллированной водой. Одновременно контролировали содержание Мо в промывных водах (по данным рентгенофлюоресцентного анализа C_{Mo} было меньше 10 ppm.) осадок сушили при температуре 150-200°C в течении 5 часов. После сушки проводили фазовый и элементный анализ. Рентгенофазовый анализ показал, что осадок состоит из фазы NiO.

Элементный анализ показал, что содержание Mo и Al в оксиде никеля ~10 ppm. Выход оксида никеля от исходной массы катализатора составляет $6,5 \div 7,5\%$. Степень извлечения - $99,8 \div 99,9\%$.

1.5. Разработка способов вскрытия отработанных катализаторов.

1.5.1. Предварительный фазовый и качественный элементарный анализ катализаторов

Проведенный рентгенофазовый анализ на дифрактометре ДРОН - 6 показал, что катализатор представляет собой аморфную фазу. Отжиг катализатора до 600°C не привел к переходу от аморфной фазы к кристаллической. Качественный элементный анализ на рентгенофлуоресцентном спектрометре Спектроскан МАКС-GV показал наличие элементов: никеля, молибдена, алюминия, небольших количеств серы, следов титана.

1.5.2. Разработка процесса вскрытия катализаторов

Вскрытие катализаторов осуществляли четырьмя путями: раствором соляной кислоты, гидроксидом аммония, раствором щелочи - гидроксидом натрия, расплавом щелочи. В солянокислом растворе наблюдается неполное растворение катализатора, а раствор приобретает зеленый цвет.

В концентрированном гидроксиде аммония растворение катализатора неполное, а раствор приобретает синеватый цвет.

В разбавленном растворе гидроксида аммония растворение также неполное, а раствор приобретает голубой цвет.

В концентрированном растворе гидроксида натрия катализатор растворяется. В результате растворения получается вязкий желто-зеленый (коллоидный) раствор. Раствор при охлаждении расслаивается. При добавлении H_2O и при охлаждении зеленый коллоидный раствор застывает.

Таким образом, вскрытие отработанных катализаторов в указанных средах не позволяет достичь необходимых результатов. Эти среды

общеизвестны и применяются при решении задач по вскрытию различных концентратов в гидрометаллургии.

Нами предлагается принципиально новый подход к процессу вскрытия отработанных катализаторов. Суть предлагаемого нами способа заключается в том, что вскрытие отработанных катализаторов осуществляется в расплаве гидроксида натрия с последующим выщелачиванием плава в воде. Процесс вскрытия отработанных катализаторов проводят в расплаве гидроксида натрия при температуре 400-450°C. Продолжительность вскрытия 5-8 часов. В целях уменьшения времени вскрытия т.е., увеличения скорости растворения нами были проведены исследования по нахождению веществ-добавок в расплав гидроксида. Нами установлено, что введение хлорида калия в количестве 8,0 - 10,0 масс. % повышает скорость растворения почти на порядок. Увеличение температуры также приводит к возрастанию скорости растворения. Однако выше 500°C возрастает значительно упругость пара над расплавом гидроксида натрия.

Оптимальными расплавами вскрытия является состав расплава NaOH - KCl (1,0 масс.%). Соотношение массы расплава к массе катализатора - 3:1. Температура расплава 400 - 450°C. Время вскрытия - 2 часа.

2. Разработка процессов извлечения молибден, никеля, кобальта и алюминия из растворов после вскрытия плава

2.1. Разработка процессов извлечения молибден, никеля, кобальта и алюминия из отработанных катализаторов

Вскрытие отработанных никель-молибденовых катализаторов осуществляли в расплаве NaOH - KCl (10 масс. %) при температуре 450°C. Соотношение массы расплава к массе катализатора 3:1. Время вскрытия 2 часа.

После вскрытия катализаторов проводили процесс выщелачивания плава. В сборник загружается плав и дистиллированная вода из расчета по массе 1:5. При непрерывном перемешивании и нагреве до 90°C из плава выщелачивается молибдат натрия, тетрагидроксоалюминат натрия, хлорид натрия и калия.

По окончании выщелачивания раствор отделяется от нерастворимой части на фильтре. Твердый осадок черного цвета промывается водой и сушится при температуре 120-150°C. Рентгенофазовый анализ твердого осадка показал, что он состоит из оксида никеля. Рентгенофлуоресцентный анализ черного осадка не показал наличие в нем молибдена.

Рентгенофлуоресцентный анализ сильно щелочного раствора показал, что весь молибден и алюминий переходят в раствор, в виде молибдата натрия и тетрагидроксоалюмината натрия.

Для определения времени необходимого для полного выщелачивания плава была изучена кинетика растворения солевой фазы при 90°C (без перемешивания). В растворах контролировали изменение содержания молибдена. Пробы отбирали на одном и том же уровне раствора через определенные промежутки времени. Соотношение т:ж 1:5. Эти исследования показали, что за 0,5 часа солевая фаза плава полностью переходит в раствор.

При выщелачивании плава, полученного вскрытием катализатора в расплаве NaOH - KCl (10 масс. %) получается щелочной раствор с pH=12÷13,

содержащий взвеси оксида никеля. Оксид никеля отделяется фильтрованием.

При трехкратной промывке осадка дистиллированной водой получается высокодисперсный оксид никеля. Содержание Mo и Al в оксиде никеля меньше 10 ppm фильтрат представляет собой бесцветный щелочной раствор и содержит молибдат натрия ($C_{Mo} \sim 10 \text{ г/л}$) и тетрагидроксоалюминат натрия ($C_{Al} \sim 15 \text{ г/л}$). Для повышения концентрации молибдена можно упаривать раствор или растворить дополнительное количество плава.

Для проведения разделения молибдена и алюминия в щелочном растворе были опробованы четыре метода:

1. Осаждение молибдата кальция;
2. Осаждение сульфида молибдена;
3. Экстракция молибдена в подкисленном растворе при совместном присутствии молибдена и алюминия;
4. Предварительное осаждение алюминия в виде гидроксида, подкисление и экстракция молибдена.

Положительные результаты были получены в третьем и четвертом методах.

Наиболее перспективным и технологичным является четвертый метод. Потенциометрическим титрованием щелочного раствора соляной кислотой определена область кислотности (основности), значения pH раствора при которых из раствора осаждается гидроксид алюминия, а молибден остается в растворе в виде молибдата натрия. Гидроксид алюминия отделяется фильтрованием и после трехкратной промывки, сушки и прокаливании получается белый высоко дисперсный порошок оксида алюминия.

Разработаны условия экстракции молибдата натрия с последующей рекстракцией молибдена аммиачной водой с получением молибдата аммония.

2.2. Извлечение вольфрама из матрицы отработанного алмазного инструмента

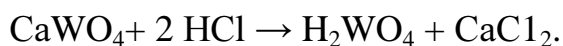
Изучение состава шлама и расплава в процессе анодного растворения показало, что карбид вольфрама окисляется до оксида вольфрама (VI) и карбонатного аниона и, растворяясь в щелочном расплаве, накапливается в нем в виде вольфрамата щелочного металла. Поскольку при растворении плава получают растворы, содержащие до 75 г/л WO_3 и до 15 % (мас.) NaOH , вольфрам из таких растворов может быть выделен в виде вольфрамата кальция в результате осаждения хлоридом кальция или известью [8].

В этих растворах содержится также карбонат натрия (калия), образовавшийся в результате анодного окисления карбида вольфрама. Подтверждением принятой схемы окисления карбида вольфрама является наличие в CaWO_4 карбонатной фазы на дифрактограмме осадков, полученного при кипячении раствора вольфрамата натрия с хлоридом кальция. Осадок представляет собой белый мелкокристаллический порошок, малорастворимый в воде. Растворимость вольфрамата кальция уменьшается при повышении температуры, поэтому осаждение следует вести из нагретых до кипения растворов. Содержание WO_3 в растворах - 70-75 г/л. В качестве осадителя использовали раствор хлорида кальция концентрацией 160-180 г/л.

Исследования показали, что нельзя достичь необходимой полноты осаждения CaWO_4 в одну стадию. Соотношение $\text{W}:\text{Ca}$ в осадке в этом случае составляет 1 : 6, а в растворе остается примерно половина вольфрама. При повторном осаждении CaWO_4 из фильтрата в растворе остается около 2-3 г/л WO_3 , т.е. осаждение является весьма полным. На первой стадии добавляли осадитель в количестве, соответствующем стехиометрическому соотношению, а на второй - его двукратный избыток. Выпавший осадок декантировали, промывали горячей водой и в дальнейшем использовали в

виде пасты. Осаждение вольфрамата кальция - длительный процесс. В лабораторных условиях он занимает 5-7 ч, в производственных - примерно 1 сут.

Для получения оксида вольфрама (VI) выделенный CaWO_4 разлагали горячим концентрированным раствором хлороводородной кислоты:



При определении расхода HCl учитывали также ее потребление на разложение CaCO_3 , осажденного вместе с CaWO_4 . В кислоту добавляли примерно 0,5-1,0% концентрированной азотной кислоты для предотвращения восстановления вольфрама. Для получения желтой вольфрамовой кислоты H_2WO_4 , которая легко отстаивается и фильтруется, разложение вольфрамата кальция следует проводить при 80-90 °С. Разложение CaWO_4 холодной HCl приводит к получению коллоидных растворов, из которых выпадают желеобразные осадки белого цвета состава $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ или $\text{WO}_3 \cdot (n + 1) \text{H}_2\text{O}$. Такие осадки плохо отстаиваются и плохо фильтруются.

Отфильтрованную вол вольфрамовую кислоту промывали 3 раза водой, затем 2 раза 1 %-м раствором HCl для предотвращения пептизации осадка. Осадок сушили и прокаливали при 450-500 °С до постоянной массы. Полученный после прокаливания оксид вольфрама является товарным продуктом и, по данным спектрального анализа, соответствует квалификации «технический». Содержание примесей в товарном оксиде вольфрама, % (мас.): Fe – $9 \cdot 10^{-3}$; Mg - $3,6 \cdot 10^{-2}$; Cu - $1 \cdot 10^{-3}$; Al - $3 \cdot 10^{-2}$; Si- 0.22; Ti - $3 \cdot 10^{-3}$; Mn- $3 \cdot 10^{-4}$; Sn - $3 \cdot 10^{-4}$; Ca – 0,1÷0,3. Для получения WO_3 более высокой степени чистоты пасту H_2WO_4 сушили при 100-130 °С, затем растворяли в аммиаке в соотношении 1:1. Это позволяет избавиться от диоксида кремния, который в данном случае остается в осадке. Из полученного раствора опять выделяли вольфрамовую кислоту, добавляя HCl и повторяя операции фильтрации, отмывки, сушки и прокаливания. Отходами в процессе извлечения алмазов из твердосплавной матрицы алмазного инструмента наряду с

вольфрамсодержащими солями являются также смеси высокодисперсных порошков меди, кобальта, никеля, железа и их оксидов. Из них могут быть извлечены медь и кобальт. Составлена принципиальная схема разделения смеси с целью получения кондиционного медного порошка и кобальта (рис.47).

Одним из возможных способов извлечения медного порошка из смеси является обработка смеси раствором соляной кислоты. При этом в раствор переходят кобальт, железо, никель и др. примеси. Выделенные из шлама порошки восстанавливаются водородом до металлов при 800 °С. После восстановления металлическая смесь обрабатывается соляной кислотой (2 : 1). Железо, кобальт, никель и частично медь переходят в раствор, основная часть меди отфильтровывается, промывается водой и высушивается. Из раствора хлорида карбонатом кальция удаляется железо в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

После отделения гидроксида железа раствор может быть очищен от меди селективной сорбцией с использованием амфолита типа АНКБ-35. При десорбции меди серной кислотой можно получить раствор медного купороса с содержанием $[\text{Co} + \text{Ni}]$ 1.5 % (мас.), что отвечает продукции 1 сорта по ГОСТ 2142-87. Раствор хлорида кобальта нейтрализуют гидроксидом аммония до слабощелочной реакции. При этом основное количество кобальта выпадает в осадок в виде «синей соли» гидроксидамина хлорида кобальта. Во избежание загрязнения окружающей среды термическое разложение осадка желательно проводить в автоклаве с получением хорошо фильтрующихся осадков и обедненных маточных растворов. Отмытые осадки прокаливаются до постоянной массы с получением смешанного оксида кобальта Co_3O_4 .

Из маточного раствора кобальт может быть доизвлечен благодаря сорбции ионитами различного типа. Кобальтсодержащий элюат возвращается в оборот и присоединяется к растворам, идущим на осаждение гидроксидамии хлорида кобальта и его термическое разложение. Предлага-

гаемая схема не предусматривает разделения кобальта и никеля. При необходимости в нее могут быть включены дополнительные операции — экстракционное разделение кобальта и никеля.

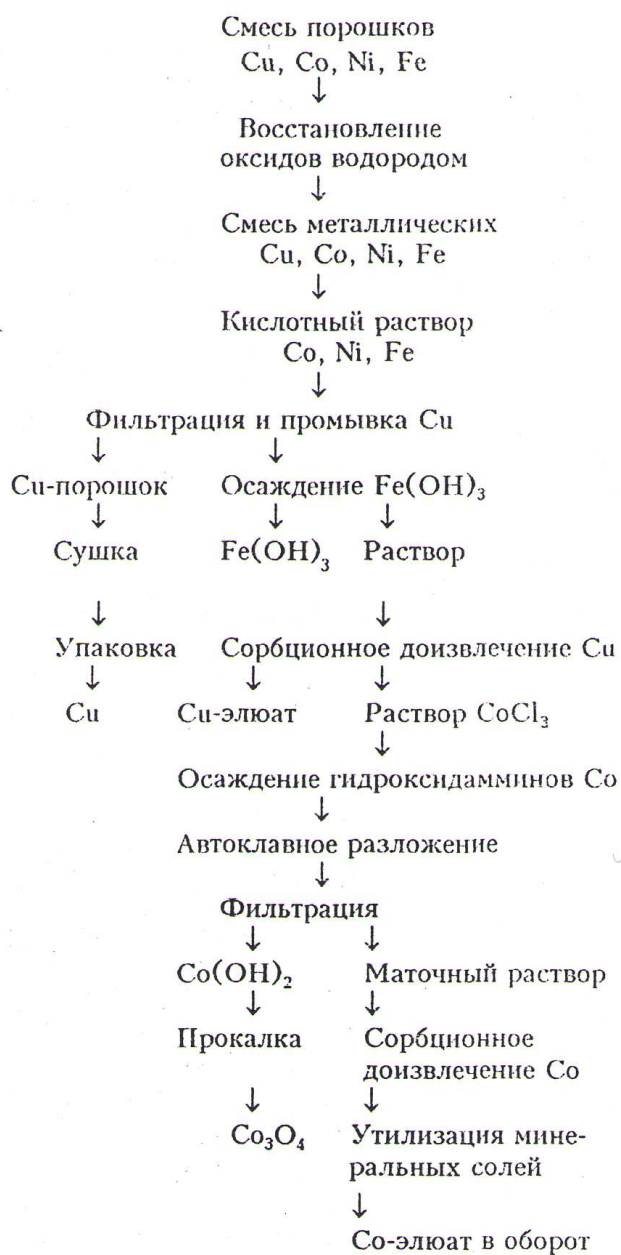


Рис.47. Схема разделения металлических порошков, получаемых в процессе рекуперации алмазного инструмента.

Заключение

В результате выполненных экспериментальных исследований установлены основные принципы рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки в щелочно-солевом расплаве требует знания точного состава катализаторов нефтепереработки и матрицы алмазных инструментов.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа проведено количественное определение содержания вольфрама, никеля, алюминия в растворах. Также разработана методика проведения анализа на содержание молибдена в твердых образцах с использованием оригинальной методики приготовления калибровочных образцов в расплавах на основе нитрата натрия и гидроксида натрия.

Разработан процесс извлечения вольфрама, кобальта, никеля, меди из растворов после выщелачивания анодного шлама.

Разработана схема извлечения вольфрама из матрицы отработанного алмазного инструмента.

Составлен научно-технический отчет.

Поставленные задачи на этапе 4 выполнены в полном объеме в установленный срок.

Список использованных источников

1. Бахтиаров А.В. "Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ". Л. "Недра", 1985. 144 с.
2. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М.:Наука, 1982. 21-24с.
3. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. Москва, «Химия», 1982, 208 с.
4. Основы аналитической химии: Учеб. для вузов: В 2 кн.: Кн. 2. Методы химического анализа. / Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др.; Под ред. Золотова Ю.А.. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2000. 494 с. 9. Васильев Е.Н., Нахмансон М.С. Качественный рентгенофазовый анализ. Новосибирск: Наука, 1986. 195 с.
5. Беляева Т.В., Волынец Н.Ф. Учебное пособие. Физико-химические методы анализа. СпбГЗТУ, 2001.
6. Дитц А. А., Хабас Т. А., Ревва И. Б. Учебное пособие. Определение элементного состава вещества методом рентгенофлуоресценции. Томск: Изд-во Томского политехнического ин-та, 2010.
7. Szaloki I., Török S.B., Ro Chul-Un, Injuk J., Van Grieken R.E. X-Ray Spectrometry. // Analyt. Chem., 2000. V. 72. № 12. P. 211.
8. Экстракционная технология получения вольфрамового ангидрида / Г.Л. Гиганов, А.М. Церскова, Т.И. Ачноков, В.А. Печалов // Там же.-1988. -№ 5. - С. 67-71.