

ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

DOI: 10.26730/1999-4125-2021-3-34-40

УДК 669.054.8

РЕЦИКЛИНГ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

RECYCLING OF SPENT CATALYSTS FOR ENVIRONMENTAL PROTECTION

Черкасова Татьяна Григорьевна,

директор института, доктор хим. наук, профессор, e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Tatiana G. Cherkasova,

Director of Institute, Dr. Sc. in Chemistry, Professor

Исакова Ирина Валериевна,

доцент, канд. хим. наук, e-mail:ivi.htnv.@kuzstu.ru

Irina V. Isakova, C.Sc. in Chemistry, associate professor

Тихомирова Анастасия Владимировна,

доцент, канд. хим. наук, e-mail:tav.htnv.@kuzstu.ru

Anastasiya V. Tihomirova,

C.Sc. in Chemistry, associate professor

Черкасова Елизавета Викторовна,

зав. кафедрой, канд. хим. наук

Elizaveta V. Cherkasova,

C.Sc. in Chemistry, Head of Department

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

Аннотация:

Крупнотоннажными техногенными отходами, содержащими оксиды цветных и редких металлов, являются катализаторы химических производств, выработавшие свой ресурс и не подлежащие дальнейшей эксплуатации. С одной стороны, они представляют собой токсичные химические отходы, которые запрещено захоранивать в грунт, и накопление таких отходов приводит к значительному ухудшению экологической обстановки, с другой стороны, эти отходы могут являться источником ценных металлов. На КАО «Азот», г. Кемерово, используют катализаторы разного состава практически на всех производствах. В частности, на стадиях окисления аммиака (производство азотной кислоты) и окисления оксида серы(IV) (производство серной кислоты) используются платиноидные сетки и сульфованадат на диатомите, соответственно, в качестве катализаторов. В статье рассмотрены варианты переработки отработанных катализаторов различных химических производств и предлагается разработка новых методов и средств их ликвидации, обезвреживания и использования в качестве производственного сырья. Эксперимент проводился с отработанным ванадиевым катализатором (ОВК) сернокислотного производства КАО «Азот» с целью возвращения его на стадию контактирования сернистого газа. Получен лабораторный образец регенерированного ванадиевого катализатора производства серной кислоты. Рентгенофазовый анализ подтвердил составы продуктов.

Ключевые слова: рециклинг, отработанные катализаторы, извлечение, переработка, молибден, никель, ванадий, металлы платиновой группы, рений

Информация о статье: поступило в редакцию 15.05.2021

Abstract:

Large-tonnage man-made wastes containing oxides of non-ferrous and rare metals are catalysts of chemical industries that have developed their resource and are not subject to further operation. On the one hand, they are

toxic chemical wastes that are not allowed to be buried in the ground, and the accumulation of such wastes leads to a significant deterioration in the environmental situation, on the other hand, these wastes can be a source of valuable metals. At KAO Azot, Kemerovo, catalysts of different compositions are used in almost all industries. In particular, in the stages of ammonia oxidation (nitric acid production) and sulfur oxide (IV) oxidation (sulfuric acid production), platinumid nets and sulfovanadate on diatomite are used, respectively, as catalysts. The article considers options for processing spent catalysts of various chemical industries and proposes the development of new methods and means for their elimination, neutralization and use as production raw materials. The experiment was carried out with the spent vanadium catalyst of the sulphuric acid production of KAO Azot in order to return it to the stage of contacting sulfuric gas. A laboratory sample of a regenerated vanadium catalyst for sulfuric acid production was obtained. X-ray analysis confirmed the compositions of the products.

Keywords: recycling, spent catalysts, recovery, processing, molybdenum, nickel, vanadium, platinum group metals, rhenium

Article info: received May 15, 2021

В начале третьего тысячелетия человечество вступило в эпоху глобальных экологических проблем, которые по масштабам и степени опасности не имеют себе аналогов в истории. Во всем мире растет понимание того, что, разрушая природные системы Земли, человечество уничтожает свое будущее [1]. Одними из крупнотоннажных техногенных отходов, содержащих оксиды цветных и редких металлов, являются катализаторы химических производств, выработавшие свой ресурс и не подлежащие дальнейшей эксплуатации. С одной стороны, они представляют собой токсичные химические отходы, которые запрещено захоранивать в грунт, и накопление таких отходов приводит к значительному ухудшению экологической обстановки; с другой стороны, эти отходы могут являться источником ценных металлов [2]. На Кемеровском АО «Азот» используют катализаторы разного состава практически на всех производствах. В частности, на стадиях окисления аммиака (производство азотной кислоты) и окисления оксида серы(IV) (производство серной кислоты) используются платиноидные сетки и сульфованадат на диатомите, соответственно, в качестве катализаторов. В статье рассмотрены различные варианты переработки отработанных катализаторов различных химических производств. В рамках управления опасными отходами предполагается разработка новых методов и средств их ликвидации, обезвреживания и использования в качестве производственного сырья.

Целью работы является рассмотрение опыта в разработке технологий переработки отработанных катализаторов и возможность утилизации отработанного катализатора серноокислотного производства КАО «Азот».

Вопросы рекуперации отработанных катализаторов сложного состава в настоящее время очень актуальны как в связи с экологическими проблемами, возникающими при утилизации катализаторов, так и в связи с развитием ресурсосберегающих и безотходных технологий [3]. Железокалиевые катализаторы имеют сложный состав на основе оксидов железа (II, III) с различными добавками активаторов или промоторов, в частности, соединений молибдена и церия. Учитывая, что в рассматриваемых системах содержание молибдена составляет до 3%, можно подсчитать, что на долю оксида молибдена приходится 15-20% себестоимости катализатора, что делает рекуперацию отработанных катализаторов экономически целесообразной. В результате получены молибденсодержащие продукты, представляющие собой прозрачные, слегка желтоватые растворы с плотностью 1,03–1,05 г/см³. Полученные растворы можно использовать в качестве сырья при получении катализаторов. В связи с тем, что в процессе синтеза используются водные растворы парамолибдата аммония, кроме того, в состав катализатора входит калий, дальнейшее концентрирование раствора и разделение элементов сочли нецелесообразным. Установлено, что наработанные катализаторы, в которых использовался раствор рекуперации, при каталитических испытаниях показывают аналогичные результаты с катализаторами, полученными с использованием соли молибдена реактивной чистоты [3].

В металлургическом производстве одно из направлений повышения качества выпускаемой продукции – это производство деталей из железоуглеродистых сплавов, обладающих повышенными механическими и эксплуатационными свойствами. Одним из наиболее эффективных методов комплексного улучшения потребительских свойств железоуглеродистых сплавов за счет воздействия на структуру, а, следовательно, и на свойства является легирование цветными металлами. Актуальным остается использование вторичных ресурсов как источника

дорогостоящих металлов при производстве легированных сплавов. В связи с этим научное обоснование переработки и использования металлосодержащих отходов в качестве лигатуры на примере никель- и медьсодержащих отработанных катализаторов является актуальной задачей, решение которой представляет научный и практический интерес. В [4] предлагают использовать отработанные никельсодержащие катализаторы в смеси с восстановителем, шлакообразующими материалами и чугунной стружкой в качестве легирующей добавки при выплавке высокохромистого чугуна ИЧХ28Н2 в электродуговых и индукционных печах. Отработанные медьсодержащие катализаторы с добавлением углеродистого восстановителя, шлакообразующих материалов и чугунной стружки в виде смеси или брикетов целесообразно использовать в качестве легирующей добавки при выплавке низколегированных марок чугуна в индукционных печах или вагранке. Для переработки отработанных медно-цинковых катализаторов использование технологии, включающей выщелачивание и осаждение меди методом электролиза, обеспечивает степень извлечения меди более 90%. Отработанные медно-магниево-цинковые катализаторы в составе могут быть использованы для легирования сплавов (степень усвоения меди составляет 75%) [4].

Исследованы научные основы [5] и предложена в результате анализа существующих технологий извлечения подробная технологическая схема [6] переработки молибденсодержащих катализаторов марок ГП-534, НМГ-70, ГКО-1, ГО-70, АКМ и других. Проверка различных вариантов технологического процесса переработки молибденсодержащего катализатора показала, что только гидromеталлургическое выщелачивание содой обеспечивает полное извлечение молибдена и в сочетании с выщелачиванием остатка щелочью позволяет получать кобальтовый (никелевый) концентрат.

Для повышения эксплуатационной надежности отливок из сплавов на основе железа широко используется легирование расплавов никелем, хромом, молибденом, ванадием, которые вводят в плавильные агрегаты в виде ферросплавов. Технология [7] позволяет исключить закупку ферросплавов, а также решает проблему с захоронением отходов и уплатой экологического налога.

Для легирования железоуглеродистых сплавов используется никель. С целью экономии разрабатываются технологии легирования чугуна никелем с использованием никельсодержащих отработанных катализаторов [8]. На нефтеперерабатывающих заводах скапливается большое количество отработанных катализаторов с низким содержанием (около 20%) NiO. В работе [8] предлагают технологическую схему получения никелевого концентрата и использования его для легирования литейных сплавов.

Отработанные или регенерированные катализаторы в целом находятся в форме гранул на основе пористого оксида алюминия с металлическим покрытием молибденом и иногда также никелем и/или кобальтом. Так, в патенте РФ №2462522 предложен способ извлечения металлов из подобных систем в электродуговой печи, содержащей несколько электродов в расплаве жидкого чугуна, покрытого жидким шлаком [9]. Отработанные или регенерированные катализаторы подаются в расплав, в определенном соотношении к Al_2O_3 добавляется известь для получения жидкого ферросплава. Особенность способа заключается в хорошем очищении сплава посредством удаления шлака и достижении очень малого содержания фосфора и серы в готовом ферросплаве.

Изобретение [10] позволяет обезвредить опасные отходы при сравнительно невысоких температурах (135-180°C и 170-350°C) с получением гранулята для легирования стали, который применяется взамен ферромолибдена, оксида молибдена и молибдена металлического посредством присадки материала в сталеплавильный агрегат (дуговая сталеплавильная печь, конвертер) перед или во время загрузки металлошхты. Сырьем для производства гранулята молибденсодержащего служит отработанный катализатор, содержащий вредные химические вещества, в частности серу.

Поскольку строительная индустрия использует в большом количестве белые и цветные наполнители и пигменты для защитных и декоративных целей и как, правило, такие материалы достаточно дорогие, то с этой точки зрения представляют интерес окрашенные материалы (наполнители), которые получают из техногенных отходов. К числу наиболее проблемных техногенных отходов относятся отработанные катализаторы и сорбенты. Зачастую их

регенерация невозможна, хранение в отвалах предприятия наносит вред окружающей среде из-за присутствия в них токсичных элементов, а хранение в виде вторичного сырья требует больших материальных затрат. Сотрудниками института химии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН показано, что из отработанных титаносодержащих сорбентов, загрязненных катионами хромофорных элементов, при термообработке получают пигментные наполнители, которые могут эффективно использоваться при изготовлении стеновых блоков с защитным цветным покрытием, которое обладает свойствами самоочищения [11].

В [12] показана возможность утилизации многотоннажных отходов, к числу которых относятся отработанные катализаторы и отходы сернокислотного производства и установлено, что глиноземсодержащий шлам может быть использован в качестве основного компонента фосфатных растворов. Показано, что физико-термические свойства бетонов улучшаются посредством структурно-химической модификации растворами фосфатных связей.

Возможно предложить КАО «Азот» использовать неорганические отходы внутри предприятия в качестве отдельных компонентов жаростойких бетонов, пригодных для изготовления футеровок печей и других тепловых агрегатов, что позволит сократить объем образующихся отходов путем перехода к ресурсосберегающим безотходным технологиям так, как показано в [13]: неорганические промышленные отходы – надежная сырьевая база для производства безобжиговых огнеупорных футеровочных материалов.

Поиск путей использования отходов производства серной кислоты ведется во всех промышленно развитых странах [14]. В настоящее время на современных предприятиях применяются ванадиевые катализаторы, вытеснившие платину и оксиды железа. Чистый оксид ванадия (V_2O_5) обладает слабой каталитической активностью, резко возрастающей в присутствии солей щелочных металлов, причем наибольшее влияние оказывают соли калия. Увеличение спроса на ванадиевую продукцию повысило интерес к нетрадиционным источникам его получения, в частности, к переработке отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) сернокислотного производства [15, 16]. С точки зрения экономики это обусловлено тем, что содержание ванадия в промышленных отходах составляет в пересчете на V_2O_5 2-15%, что в 10-100 раз превышает его содержание в сырье природного происхождения (0,1-0,2% V_2O_5). Так, показано, что в процессе восстановительного выщелачивания ванадийсодержащих компонентов в водных растворах, содержащих восстановители, а также при катодной поляризации ОВК степени извлечения ванадийсодержащих соединений из дезактивированных катализаторов возросли до 95%, что объясняется образованием более растворимых в воде соединений ванадия (II, III, IV) [17-19].

Производство ванадиевых катализаторов на сегодняшний день весьма обширно. Продукты различаются по способу приготовления: - ванадиевые контактные массы; - катализаторы на силикагелевых подложках; - гранулы, соты, цветки [20,21]; - катализаторы с промоторами редких металлов [22].

В качестве катализаторов на химических предприятиях применяются ванадиевые катализаторы марок СВС и СВД, загруженные на пять полок контактных аппаратов. Возможно применение катализатора марки ИК,ВК. Ванадиевая масса представляет собой пористое вещество, на которое нанесено активное комплексное соединение, содержащее оксид ванадия (V) V_2O_5 . Процесс окисления сернистого газа начинается с 400°C и протекает по следующему механизму: $V_2O_5 + SO_2 = V_2O_4 + SO_3$; $V_2O_4 + \frac{1}{2} O_2 = V_2O_5$. Под воздействием сернистого ангидрида контактно-ванадиевая масса меняет цвет с розового до желто-зеленого вследствие образования сернокислых солей.

Эксперимент проводился с отработанным ванадиевым катализатором (ОВК) сернокислотного производства КАО «Азот» с целью возвращения его на стадию контактирования сернистого газа. Условно, отработанный катализатор можно представить в виде $35SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 3K_2O \cdot 6SO_3$ [23]. Состав катализатора после контактирования с диоксидом серы следующий, ω:

Оксид ванадия (V)	Оксид калия	Сульфаты	Оксид алюминия	Оксид кальция	Оксид кремния	Вода
5,60%	12,10%	3,60%	4,20%	4,20%	71,70%	2,3%

Перед проведением опытов отработанный катализатор размалывали в планетарной микромельнице FRITISCH pulverisette 7 в сиалоновой ступке до степени помола 0,2 мм.

Выщелачивание проводили концентрированными растворами гидроксида калия и нитрата аммония. Для эксперимента брали навеску отработанного ванадийсодержащего катализатора массой 10 г, добавляли 20 мл концентрированного раствора гидроксида калия, отфильтровали. Затем к фильтрату прилили 20 мл насыщенного раствора нитрата аммония, выпал белый осадок NH_4VO_3 . При прокаливании осадка в окислительной атмосфере (при доступе кислорода, открытая крышка тигля) при 500°C образуется V_2O_5 . Содержание массовой доли ванадия в полученном образце соответствует стандарту [24].

Кроме того, использован следующий метод переработки ОВК. В качестве исходных компонентов были использованы: 1) отработанный ванадиевый катализатор; 2) 3,6 н. раствор серной кислоты; 3) аш-кислота (4-Амино-5-гидроксиафталин-2,7-дисульфокислота); 4) K_2SO_4 ; 5) стеариновая кислота и/или графит. Для приготовления рабочего раствора, который впоследствии был сформирован в рабочий образец, использовали следующие пропорции: $m(\text{ОВК}) = 41,9 \text{ г}$; $m(\text{K}_2\text{SO}_4) = 128 \text{ г}$; $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ мл}$. Перед приготовлением катализатора его высушивали до постоянной массы. В предварительно прокаленный фарфоровый тигель отвешивали 2–3 г анализируемого катализатора. Затем тигель с навеской помещали в муфельную печь и прокаливали до постоянной массы при температуре 200°C в течение 10 мин. Порошок ОВК смешивали с раствором бисульфата калия и формировали в присутствии пластификатора (стеариновая кислота или графит). В результате исследований отработанного ванадиевого катализатора было установлено, что в процессе прокаливания образовавшийся $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ имеет температуру плавления выше 280°C и растворяется в избытке пиросульфата калия. Протекающие процессы описываются следующими химическими реакциями:



Получен лабораторный образец регенерированного ванадиевого катализатора производства серной кислоты. Исследования показали, что полученный образец имеет влажность 26-30 %, что на 6-10% меньше полученного образца перед сушкой. Данная влажность соответствует нормам, что свидетельствует о правильно подобранной методике. Содержание массовой доли ванадия в полученном образце также соответствует стандарту [24]. Рентенофазовый анализ подтвердил составы продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егоров, А.Н. Утилизация отработанных катализаторов нефтехимических производств как актуальная экологическая проблема // Вестник Тобольского государственного педагогического института им. Д.И. Менделеева. – 2009. – Т. 15. – № 1. – С. 9-16.
2. Степанов С.И. Переработка отработанного катализатора гидроочистки нефтяных фракций в водных карбонатных системах/ С.И. Степанов, А.В. Бояринцев// Успехи в химии и химической технологии.- 2019. – Т.33. – № 1. – С.51-53.
3. Изучение возможности рекуперации молибдена из отработанного катализатора дегидрирования изоамиленов в изопрен / Р.Г. Романова, Р.В. Ермолаев, А.А. Ламберов, Х.Х. Гильманов, Р.Р. Гильмуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 16. – С. 316-319.
4. Технологии легирования чугунов через шлаковую фазу с использованием отработанных никель- и медьсодержащих катализаторов / И.Б. Проворова, О.С. Комаров, К.Э. Барановский, В.И. Волосатиков // Литье и металлургия. – 2015. – № 2(79). – С. 58-63.
5. Анализ и разработка методов рециклинга меди из отработанных медьсодержащих катализаторов / О.С. Комаров, И.Б. Проворова, В.И. Волосатиков, Д.О. Комаров, Н.И. Урбанович // Литье и металлургия. – 2009. – № 4(53). – С. 76-78.
6. Перехода, С.П. Исследование научных основ и разработка технологии комплексной переработки отработанных катализаторов гидроочистки / С. П. Перехода, Ю.А. Лайнер // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2010. – Т. 15. – № 4. – С. 27-33.
7. Технология переработки молибденсодержащих отработанных катализаторов / О.С. Комаров, В.И. Волосатиков, Д.О. Комаров, И.Б. Проворова // Литье и металлургия. – 2013. – № 2(70). – С. 37-40.
8. Комарова, Т.Д. Отработанные катализаторы нефтехимии – источник материалов для литейного производства / Т.Д. Комарова, Б.М. Неменюк // Литейные процессы. – 2016. – № 15. – С. 4-10.
9. Получение никелевого концентрата из отработанных металлосодержащих катализаторов с низким содержанием никеля / О.С. Комаров, Д.О. Комаров, В.И. Волосатиков, И.Б. Проворова // Литье и металлургия. – 2011. – № 1(59). – С. 46-48.

10. Патент № 2462522 Российская Федерация, МПК C22 7/10 (2006.01), C22C 33/04 (2006.01). Способ извлечения молибдена, никеля, кобальта или их смесей из отработанных или регенерированных катализаторов : № 2009139907/02 : заявлено 25.03.2008 : опубликовано 27.09.2012 Бюл. №27 / Рот Ж.Л., Пезановски Л. : заявитель Поль Вурт С.А. – 8 с.
11. Патент № 2687445 Российская Федерация, МПК C01G 39/00 (2006.01), B09B 3/00 (2006.01), C22B 1/216(2006.01), C22B 7/00 (2006.01), B01J 2/00 (2006.01), B01J 23/28 (2006.01), C22C 38/12 (2006.01). Способ получения гранулята молибденсодержащего из отработанных молибденсодержащих катализаторов: № 2018106652 : заявлено 22.02.2018 : опубликовано 13.05.2019 Бюл. №14 / Алексеев В.В.: заявитель ООО «НПК КарбонГрупп» – 6 с.
12. Использование цветных наполнителей при изготовлении стеновых блоков из полистиролгазобетона / Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова, А.А. Пак, Р.Н. Сухорукова // Строительные материалы. – 2014. – № 6. – С. 18-21.
13. Соколова, С.В. Повышение физико-термических свойств жаростойких бетонов на различных видах связующих. – Текст : электронный // Технические науки – от теории к практике. – 2012. – № 10. – С. 113-116.
14. Обзор рынка ванадиевых катализаторов для производства серной кислоты в России [Электронный ресурс] // Москва. – 2018. – 57 с. Режим доступа: <http://www.infomine.ru/research/18/584> [18.04.2021]
15. Хлыстов, А.И. Неорганические тугоплавкие отходы – надежная сырьевая база для производства огнеупорных футеровочных материалов / А.И. Хлыстов, К.Г. Кирюшкина // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 10. – С. 46-50.
16. Восстановление ванадийсодержащих соединений в растворах выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов / И.М. Жарский, С.Е. Орехова, И.И. Курило, Е.В. Крышилович // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. – 2011. – № 3. – С. 3-7.
17. Синтез пигментов с использованием продуктов переработки ванадийсодержащих промышленных отходов / И.М. Жарский, И.И. Курило, Е.В. Крышилович, Д.С. Харитонов // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. – 2015. – № 3(176). – С. 119-126.
18. Восстановление ванадийсодержащих соединений в растворах выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов / И.М. Жарский, С.Е. Орехова, И.И. Курило, Е.В. Крышилович // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. – 2011. – № 3. – С. 3-7.
19. Выделение ванадия из растворов выщелачивания термогидролитическим методом / Е.В. Крышилович, С.Е. Орехова, И.И. Курило, И.М. Жарский // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. – 2013. – № 1. – С. 30-35.
20. Topsoe catalysts for sulphur acid. Catalyst programme. [Electronic resource] Режим доступа: <https://www.topsoe.com/ru/produkty/katalizatory?p=196> [30.04.2021].
21. ОАО «Техметалл-2002» форма и физические характеристики катализаторов. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.tm2002.ru/cgi-bin/articles/view.cgi?id=26> [30.04.2021].
22. АО «Самарский завод катализаторов». Катализаторы окисления сернистого газа. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://szk-samara.ru/product/ser> [30.04.2021].
23. Ситтиг, М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. – М.: Металлургия, 1985. – 408 с.
24. Инфомайн. Обзор рынка катализаторов в СНГ. [Текст] 5-е изд. Москва. – 2015. – 89 с.

REFERENCES

1. Egorov, A.N. Utilizatsiya otrabotannykh katalizatorov neftekhimicheskikh proizvodstv kak aktual'naya ekologicheskaya problema. Vestnik Tobol'skogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo instituta im. D.I. Mendeleeva. 2009. T. 15. № 1. S. 9-16.
2. Stepanov S.I. Pererabotka otrabotannogo katalizatora gidroochistki neftyanykh fraktsiy v vodnykh karbonatnykh sistemakh. S.I. Stepanov, A.V. Boyarintsev // Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. 2019. T.33. № 1. S.51-53.
3. Izuchenie vozmozhnosti rekuperatsii molibdena iz otrabotannogo katalizatora degidrirovaniya izoamilenov v izopren / R.G. Romanova, R.V. Ermolaev, A.A. Lamberov, Kh.Kh. Gil'manov, .R.R. Gil'mullin. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2012. T. 15. № 16. S. 316-319.
4. Tekhnologii legirovaniya chugunov cherez shlakovuyu fazu s ispol'zovaniem otrabotannykh nikel'- i med'soderzhashchikh katalizatorov / I.B. Provorova, O.S. Komarov, K.E. Baranovskiy, V.I. Volosatikov. Lit'e i metallurgiya. 2015. № 2(79). S. 58-63.
5. Analiz i razrabotka metodov retsiklinga medi iz otrabotannykh med'soder-zhashchikh katalizatorov / O.S. Komarov, I.B. Provorova, V.I. Volosatikov, D.O. Komarov, N.I. Urbanovich. Lit'e i metallurgiya. 2009. № 4(53). S. 76-78.
6. Perekhoda, S.P. Issledovanie nauchnykh osnov i razrabotka tekhnologii kom-pleksnoy pererabotki otrabotannykh katalizatorov gidroochistki. S.P. Perekhoda, Yu.A. Layne // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Tsvetnaya metallurgiya. 2010. T. 15. № 4. S. 27-33.
7. Tekhnologiya pererabotki molibdensoderzhashchikh otrabotannykh katalizatorov. O.S. Komarov, V.I. Volosatikov, D.O. Komarov, I.B. Provorova. Lit'e i metallurgiya. 2013. № 2(70). S. 37-40.

8. Komarova, T.D. Otrabotannye katalizatory neftekhimii – istochnik materialov dlya liteynogo proizvodstva / T.D. Komarova, B.M. Nemenyuk. Liteynye protsessy. 2016. № 15. S. 4-10.
9. Poluchenie nikelevogo konsentrata iz otrabotannykh metallosoderzhashchikh katalizatorov s nizkim soderzhanie nikel'ya. O.S. Komarov, D.O. Komarov, V.I. Volosatikov, I.B. Provorova. Lit'e i metallurgiya. 2011. № 1(59). S. 46-48.
10. Patent № 2462522 Rossiyskaya Federatsiya, MPK S22 7/10 (2006.01), S22S 33/04 (2006.01). Sposob izvlecheniya molibdena, nikelya, koba'l'ta ili ikh smesey iz otrabotannykh ili regenerirovannykh katalizatorov: № 2009139907/02: zayavleno 25.03.2008: opublikovano 27.09.2012 Byul. №27 / Rot Zh.L., Pezanovski L.: zayavitel' Pol' Vurt S.A. 8 s.
11. Patent № 2687445 Rossiyskaya Federatsiya, MPK C01G 39/00 (2006.01), B09B 3/00 (2006.01), C22B 1/216(2006.01), C22B 7/00 (2006.01), B01J 2/00 (2006.01), B01J 23/28 (2006.01), C22C 38/12 (2006.01). Sposob polucheniya granulyata molibdensoder-zhashchego iz otrabotannykh molibdensoderzhashchikh katalizatorov: № 2018106652 : zayavleno 22.02.2018 : opublikovano 13.05.2019 Byul. №14 / Alekseenko V.V.: zayavitel' OOO «NPK KarbonGrupp» 6 s.
12. Ispol'zovanie tsvetnykh napolniteley pri izgotovlenii stenovykh blokov iz polistirolgazobetona. L.G. Gerasimova, M.V. Maslova, A.A. Pak, R.N. Sukhorukova // Stroitel'nye materialy. 2014. № 6. S. 18-21.
13. Sokolova, S.V. Povyshenie fiziko-termicheskikh svoystv zharostoykikh betonov na razlichnykh vidakh svyazuyushchikh. Tekhnicheskie nauki – ot teorii k praktike. 2012. № 10. S. 113-116.
14. Obzor rynka vanadievyykh katalizatorov dlya proizvodstva sernoy kisloty v Rossii [Elektronnyy resurs] Moskva. 2018. 57 s. URL: <http://www.infomine.ru/research/18/584> (accessed: 30.04.2021)
15. Khlystov, A.I. Neorganicheskie tugoplavkie otkhody – nadezhnaya syr'evaya baza dlya proizvodstva ogneupornykh futerovochnyykh materialov. A.I. Khlystov, K.G. Kiryushkina. Ogneupory i tekhnicheskaya keramika. 2007. № 10. S. 46-50.
16. Vosstanovlenie vanadiysoderzhashchikh soedineniy v rastvorakh vyshchelachivaniya otrabotannykh vanadievyykh katalizatorov. I.M. Zharskiy, S.E. Orekhova, I.I. Kurilo, E.V. Kryshilovich. Trudy BGTU. Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv. 2011. № 3. S. 3-7.
17. Sintez pigmentov s ispol'zovaniem produktov pererabotki vanadiysoderzhashchikh promyshlennykh otkhodov. I.M. Zharskiy, I.I. Kurilo, E.V. Kryshilovich, D.S. Kharitonov // Trudy BGTU. Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv. 2015. № 3(176). S. 119-126.
18. Vosstanovlenie vanadiysoderzhashchikh soedineniy v rastvorakh vyshchelachivaniya otrabotannykh vanadievyykh katalizatorov. I.M. Zharskiy, S.E. Orekhova, I.I. Kurilo, E.V. Kryshilovichy. Trudy BGTU. Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv. 2011. № 3. S. 3-7.
19. Vydelenie vanadiya iz rastvorov vyshchelachivaniya termogidroliticheskim metodom. E.V. Kryshilovich, S.E. Orekhova, I.I. Kurilo, I.M. Zharskiy. Izvestiya Natsional'noy akademii nauk Belarusi. Seriya khimicheskikh nauk. 2013. № 1. S. 30-35.
20. Topsoe catalysts for sulphur acid. Catalyst programme. [Electronic resource] URL: <https://www.topsoe.com/ru/produkty/katalizatory?p=196> (accessed: 30.04.2021)
21. OAO «Tekhmetall-2002» forma i fizicheskie kharakteristiki katalizatorov. [Elektronnyy resurs] URL: <http://www.tm2002.ru/cgi-bin/articles/view.cgi?id=26> (accessed: 30.04.2021)
22. AO «Samarskiy zavod katalizatorov». Katalizatory okisleniya semistogo gaza. [Elektronnyy resurs] URL: <http://szk-samara.ru/product/ser> (accessed: 30.04.2021).
23. Sittig, M. Izvlechenie metallov i neorganicheskikh soedineniy iz otkhodov. M.: Metallurgiya, 1985. 408 s.
24. Infomayn. Obzor rynka katalizatorov v SNG. [Tekst] 5-e izd. Moskva, 2015-89 s.

Библиографическое описание статьи

Черкасова Т.Г., Исакова И.В., Тихомирова А.В., Черкасова Е.В. Рециклинг отработанных катализаторов для экологической защиты окружающей среды // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2021. – № 3 (145). – С. 34-40.

Reference to article

Cherkasova T.G., Isakova I.V., Tihomirova A.V., Cherkasova E.V. Recycling of spent catalysts for environmental protection. Bulletin of the Kuzbass State Technical University, 2021, no.3 (145), pp. 34-40.