

Пирометаллургическая переработка деактивированных никелевых катализаторов на Al_2O_3 -носителе

© 2022 г. А.И. Демидов, А. В. Калмыков, И.А. Матвеев, В.К. Шевчук

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ),
г. Санкт-Петербург, Россия

Статья поступила в редакцию 18.03.22 г., доработана 12.09.22 г., подписана в печать 15.09.22 г.

Аннотация: Рассмотрено использование деактивированных никельсодержащих катализаторов на основе Al_2O_3 в качестве значимого сырьевого ресурса одного из важнейших металлов – никеля. Отмечены особенности такого источника вторичного никеля, определяющие приемлемые способы переработки подобного сырья. Проведено исследование влияния флюсующих добавок на свойства расплава, содержащего предварительно подготовленные катализаторы, при условии ограничений на их перечень (известь, плавиковый шпат) с целью реализации пирометаллургического способа извлечения металла, отличающегося относительно небольшим количеством самих добавок. При использовании индукционного нагрева в сочетании с графитовым тиглем добавление близкого по массе общего количества плавикового шпата и мрамора обеспечивало получение расплава при температуре, незначительно превышающей температуру плавления никеля. При этом уровень потерь металла составлял около 2 %, что указывает на применимость данного способа в лабораторных условиях для выполнения корректного входного анализа. Предложено использовать пирометаллургический метод в промышленном масштабе с применением нагрева закрытой дугой. Для подтверждения этого вывода были проведены эксперименты с представительным (более 100 кг) количеством катализатора с помощью специально изготовленной дуговой печи. В качестве восстановителя была выбрана графитовая крошка. Необходимость электрического согласования нагрузки с источником питания привела к некоторой корректировке отношения флюсующих добавок в сторону уменьшения содержания оксида кальция. В результате серии опытов был получен никель с примесью до 5 % железа, аналогичный по составу металлу, образующемуся в графитовом тигле. Наличие железа вызвано принципиальной особенностью пирометаллургической технологии восстанавливать нестойкие соединения. Поэтому было предложено использовать такой металл для производства ферроникеля. Применение дефицитного плавикового шпата оправдывается тем, что полученный шлак может быть востребован в производстве флюсов для процесса электрошлакового переплава.

Ключевые слова: катализатор, известь, плавиковый шпат, шлак, дуговая печь, ферроникель.

Демидов А.И. – докт. хим. наук, профессор Высшей школы физики и технологий материалов (ВШФТМ), Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ) (195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29). E-mail: demidov1902@gmail.com.

Калмыков А.В. – вед. инженер ВШФТМ, СПбПУ. E-mail: alexkalmyk@mail.ru.

Матвеев И.А. – канд. техн. наук, доцент ВШФТМ, СПбПУ. E-mail: matvia@mail.ru.

Шевчук В.К. – канд. техн. наук, ст. преподаватель ВШФТМ, СПбПУ. E-mail: vk05@bk.ru.

Для цитирования: Демидов А.И., Калмыков А.В., Матвеев И.А., Шевчук В.К. Пирометаллургическая переработка деактивированных никелевых катализаторов на Al_2O_3 -носителе. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 6. С. 4–11. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-6-4-11.

Pyrometallurgical processing of deactivated nickel catalysts on Al_2O_3 carrier

A.I. Demidov, A.V. Kalmykov, I.A. Matveev, V.K. Shevchuk

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (SPbPU), St.-Petersburg, Russia

Received 18.03.2022, revised 12.09.2022, accepted for publication 15.09.2022

Abstract: The paper considers the use of deactivated nickel-containing catalysts based on Al_2O_3 as a significant raw material resource of one of the most important metals. The research highlights the features of this secondary nickel source that determine the acceptable methods of processing such raw materials. The effect of fluxing additives on the properties of the melt containing catalysts prepared beforehand has

been studied subject to limitations as to their list (lime, fluorspar) in order to implement a pyrometallurgical method of metal extraction featuring by a relatively small amount of additives themselves. Due to induction heating used in combination with a graphite crucible, adding the total amount of fluorspar and marble additives close in mass made it possible to obtain the melt at a temperature slightly higher than the nickel melting temperature. In this case, the level of metal losses was about 2 %, which indicates the applicability of this method in laboratory conditions to ensure correct incoming analysis. It was proposed to use the pyrometallurgical method on an industrial scale using closed arc heating. To confirm this conclusion, experiments were conducted with a representative (more than 100 kg) amount of catalyst using a tailored arc furnace. Graphite chips were used as a reducing agent. The necessity of electrical matching of the load with the power source resulted in some adjustment of the fluxing additive ratio towards a reduction of calcium oxide content. As a result of a series of experiments, nickel with an up to 5 % iron admixture, similar in composition to the metal formed in the graphite crucible, was obtained. The presence of iron was caused by the fundamentally distinctive capability of the pyrometallurgical technology to reduce unstable compounds. Therefore it was suggested to use this metal for ferronickel production. The use of scarce fluorspar is justified by the fact that the resulting slag can be in demand in the production of fluxes for the electroslag remelting process.

Keywords: catalyst, lime, fluorspar, slag, arc furnace, ferronickel.

Demidov A.I. — Dr. Sci. (Chem.), professor of the Higher School of Physics and Technology of Materials (HSPTM), Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (SPbPU) (195251, Russia, St.-Petersburg, Politekhnikeskaya str., 29). E-mail: demidov1902@gmail.com.

Kalmykov A.V. — lead engineer of HSPTM, SPbPU. E-mail: alexkalmyk@mail.ru.

Matveev I.A. — Cand. Sci. (Eng.), associate professor of HSPTM, SPbPU. E-mail: matvia@mail.ru.

Shevchuk V.K. — Cand. Sci. (Eng.), senior lecturer of HSPTM, SPbPU. E-mail: vk05@bk.ru.

For citation: Demidov A.I., Kalmykov A.V., Matveev I.A., Shevchuk V.K. Pyrometallurgical processing of deactivated nickel catalysts on Al_2O_3 carrier. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 6. P. 4–11 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-6-4-11.

Введение

Катализаторы, содержащие никель, на Al_2O_3 -носителе применяются для паровой конверсии газообразных углеводородов с целью получения водорода, технологических газов и гидроочистки нефтепродуктов. Содержание никеля (в пересчете на оксид) в исходном (не эксплуатируемом) катализаторе находится в пределах 6–12 %. Катализаторы, используемые при производстве аммиака, могут содержать более 30 % NiO [1, 2].

В процессе работы катализатор теряет активность (деактивируется). Поверхность его гранул блокируется плотной коркой коксовых отложений, нередко происходит спекание гранул. Наличие серы в продуктах-реагентах является основной причиной снижения активности катализаторов (сератипичный каталитический яд). Кроме того, отработанные катализаторы гидропроцессов нефтепереработки содержат значительные количества соединений железа, причиной чего служит коррозия оборудования [3–5].

В некоторых случаях за счет высокотемпературной обработки катализатор удается активировать. Такая операция обычно однократная, кроме того, она требует специального оборудования, и в большинстве случаев отработанный катализатор просто заменяют на новый.

Цель данной работы состояла в совершенствовании известного пирометаллургического метода

выделения содержащегося в катализаторах металла за счет организации практически безотходного процесса, предполагающего использование побочного продукта — шлака.

Особенности использования дезактивированных катализаторов как источника вторичных цветных металлов

Отработанные катализаторы на Al_2O_3 -носителе «накапливаются» вблизи нефтехимических производств, и чаще всего условия для их переработки на местах использования отсутствуют. Организованный сбор таких отходов не происходит в определенной степени вследствие отсутствия надежного контроля качества. Возникает проблема ритмичности поставок, препятствующая разработке и эксплуатации эффективных специализированных производств по выделению вторичных цветных металлов. В силу волатильности цен на металлы такое сырье иногда выступает в роли предмета спекуляции.

Катализаторы, содержащие никель, являются богатым, широко распространенным вторичным сырьем. Тем не менее задача разработки способа утилизации такого сорта отходов, удовлетворяющего современным технико-экономическим и

экологическим требованиям, до сих пор не решена. В настоящее время под понятием оптимизации технологии переработки отходов принято понимать набор действий, обеспечивающих комплексное использование сырья при условии минимума экологической нагрузки на окружающую среду.

Переработка дезактивированных катализаторов включает ряд подготовительных операций, направленных на очистку сырья от серы и углерода [6]. Операции прокаливания или высокотемпературного окислительного обжига используют в зависимости от дальнейших процедур. Избежать переход активного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в трудно-растворимое α -состояние позволяет относительно низкая (около 500 °С) температура прокаливания, что обеспечивает возможность разрушения основы и последующее химическое растворение металла в кислотных средах, как основу гидрометаллургических технологий переработки дезактивированных катализаторов на основе Al_2O_3 [7, 8]. Выщелачивание катализатора, подвергнутого обжигу при $t = 900\div 950$ °С, аммиачно-карбонатным способом предусматривает дополнительные стадии, направленные на выделение оксида алюминия [9, 10]. Химические методы отличают необходимость мокрого измельчения прокаленного материала, а также низкая степень использования реактивов и невысокая производительность. Все эти способы требуют значительных затрат на водоочистку.

Пирометаллургические технологии лишены многих указанных выше недостатков и в ряде случаев оказываются предпочтительнее. Их принципиальное отличие от гидрометаллургических способов состоит в том, что в результате плавки выделяются все восстанавливаемые металлы. Такие методы основаны на получении в восстановительной среде расплава шихты, состоящей из подготовленного сырья (катализатора) и флюсующих добавок. В ходе перемешивания и выдержки жидкого расплава происходят укрупнение и осаждение частиц металла. Процесс ликвационного разделения шлака и металла протекает при температуре, несколько превышающей температуру плавления металла. При этом шлак должен быть достаточно жидким (температура плавления шлака должна быть несколько ниже, а температура кипения — выше температуры процесса) [11, 12]. В результате образуется система из двух компонентов — шлака и

металла, вопрос использования которых и является определяющим при выборе пирометаллургической технологии.

Требования к шлаковой составляющей расплава как основы пирометаллургического способа переработки катализаторов

Шлак не имеет точных температур перехода из твердого состояния в жидкое. Границы, определяющие различные состояния его расплава, задаются значениями вязкости: жидкотекучее при $\eta < 1$ Па·с, вязкое — при $10\div 100$ Па·с. Принято считать шлак жидким при значении вязкости $\eta < 0,02$ Па·с и густым при $\eta > 0,2$ Па·с. Шлаковый расплав должен обладать определенными значениями поверхностного и межфазного натяжения, способствующими формированию устойчивой поверхности раздела на границах фаз, обеспечивая удаление неметаллических включений и защиту металла от взаимодействия с внешней средой.

Реализация пирометаллургического способа возможна при использовании индукционного нагрева в комбинации с графитовым тиглем [13, 14]. Порцию катализатора совместно с добавками подвергают плавлению с последующей выдержкой для разделения шлаковой и металлической фаз. Избыток шлака сливают и в тигель добавляют очередную порцию шихты. Накопленный металл сливают совместно с остаточным шлаком, а их разделение производят механически. Использование косвенного нагрева в индукционной печи зачастую является неприемлемым в силу взаимодействия металла с графитом. Такое ограничение не является принципиальным при проведении входного контроля: получения представительных образцов, позволяющих корректно определить содержание металлов в исходном сырье. В подобных опытах вполне допустимо использование шлаковых систем оптимального состава, обеспечивающих практически полное выделение металла, например включающих соединения натрия [15, 16].

Шлак, образуемый в процессе переработки катализаторов, занимает большую часть объема расплава. Плотность жидкого шлака находится в пределах $2,8\text{--}2,9$ г/см³, плотность жидкого металла значительно выше (для никеля при $t = 1500$ °С она составляет $7,5$ г/см³). Оценка шлака для широко используемого катализатора конверсии метана водяным паром ДКР-1 показывает, что 12 %-ное

содержание NiO соответствует по массе 9,5 % металла и 88 % носителя (Al_2O_3).

Даже без учета флюсовых добавок отношение объемов шлака и металла в расплаве составит $(88/9,5) \cdot (7,5/2,85) = 24,4$, а с их учетом оно увеличивается примерно вдвое. Получаемый в процессе переработки расплав, как и в случае рудной плавки в цветной металлургии, отличается превышением по массе шлаковой фазы над металлической. При реализации способа в промышленных масштабах предпочтительнее использование нагрева закрытой дугой аналогично применяемому в рудно-термических печах. Конкретный выбор металлургического агрегата в значительной степени определяется требуемой производительностью и содержанием металла в сырье. При использовании нагрева шлака дугой необходимо учитывать влияние состава и количества флюсовых добавок на его электропроводность.

Экономически целесообразно применение природного минерального сырья (плавикового шпата, известняка). При этом принципиальных изменений в процессе переработки не появляется.

Описание экспериментов

В качестве объекта переработки использовались дезактивированные никельсодержащие катализаторы на Al_2O_3 цилиндрической формы диаметром 1,3 см и высотой 1,7 см. Вдоль оси цилиндра расположены 4 сквозных цилиндрических отверстия диаметром 3,3 мм каждое. Цвет изделия — светло-коричневый. Оценочное содержание никеля составляло 9,9 % (по оксиду — 12,5 %). Катализаторы предварительно подвергались окислительному обжигу при $t = 950^\circ\text{C}$ [17].

На предварительном этапе были проведены опыты с целью получения шлакового расплава, обладающего вязкостью примерно $0,04 \text{ Па}\cdot\text{с}$ при $t = 1500^\circ\text{C}$ и условии относительно небольшой доли используемых добавок к оксиду алюминия. Стандартным методом получения легкоплавкой системы является добавление к оксиду алюминия значительного количества плавикового шпата. Содержание CaF_2 на уровне 80—65 % в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2$ позволяет обеспечить значение температуры плавления в диапазоне 1360—1470 °C. Шлаки такого состава нашли применение в процессе электрошлакового переплава (ЭШП), и их свойства достаточно подробно изучены [18, 19].

В нашем случае малое относительное содержание оксида алюминия и низкая эффективность связывания серы являются существенным недостатком, не позволяющим использовать данный состав. Для улучшения рафинирующих свойств в двойную систему дополнительно вводится известь. Это позволяет снизить температуру перехода из вязкого состояния в жидкотекучее.

Как указывалось ранее, относительное содержание оксида алюминия в шлаках ЭШП невелико, что потребовало выполнить подбор флюсовых добавок опытным путем. За основу был взят состав $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2$ в соотношении 70:30, к которому порционно добавлялся оксид кальция. Использовались химически чистые реактивы. Нагрев проводился в графитовом тигле лабораторной индукционной печи мощностью 10 кВт. Выбор близкого к оптимальному соотношения компонентов производился сравнением вязкости полученных шлаковых расплавов в диапазоне $t = 1400\div 1550^\circ\text{C}$ с вязкостью контрольных образцов. Последние приготавливались на основе хорошо изученного флюса АНФ-6 состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2$ (70:30) при добавлении CaO в количестве 5, 10 и 15 % от массы флюса. Было установлено, что свойства системы, удовлетворяющие нашим требованиям ($t_{\text{пл}} = 1460\div 1500^\circ\text{C}$, $\eta \sim 0,04 \text{ Па}\cdot\text{с}$), реализуются при следующем соотношении компонентов, мас. %: Al_2O_3 — 53÷56, CaF_2 — 25÷27, CaO — 19÷20.

Таким образом, предпочтение было отдано трехкомпонентной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—CaO}$, что давало возможность использования побочного продукта (шлака) в качестве ценного сырья для производства флюсов ЭШП. Химические составы марочных флюсов приведены в таблице. В промышленности используются и композиции более сложного состава, включающего выбранные компоненты [20].

Пилотные эксперименты осуществляли с использованием индукционной печи ИСТ-006. В индуктор устанавливали тигель с внутренним диаметром 16 см и глубиной 30 см, выточенный из графитизированного электрода промышленной

Составы (мас. %) флюсов ЭШП

Contents (wt. %) of electroslag remelting fluxes

Марка	CaF_2	CaO	Al_2O_3
АНФ-8	60	20	20
АН-29	0—20	40—45	40—55

дуговой печи. Мощность печи при плавлении устанавливали на уровне 40 кВт, а при выдержке расплава — 15–25 кВт. В качестве добавки СаО использовали мраморный щебень Еленинского месторождения фракцией 3–5 мм. Примеси к кальциту не превышали 3 %, содержание активного компонента принималось равным теоретическому (56 %). Источником фторида служил флюорит кусковой сортированный марки ФК95А (содержание CaF_2 — 95 %), дробленый и просеянный до фракции 3–10 мм. Содержание основной примеси (SiO_2), по результатам анализа, не превышало 1 %. При приготовлении шихты на одну массовую часть обожженного катализатора добавляли 0,5 части флюорита и 0,55 части мрамора. В предположении, что в катализаторе содержится 10 % металла и 90 % основы, а флюорит состоит целиком из фторида, то шихта должна содержать, мас. %: Al_2O_3 — 50, CaF_2 — 27,5, СаО — 17, металл — 5,5. Соответствующее этому соотношению компонентов, мас. %: $53\text{Al}_2\text{O}_3$ — 29CaF_2 — 18СаО , незначительно отличается от полученного в опытах по определению состава шлака, близкого к оптимальному.

На первом этапе в задачу экспериментов входило определение длительности выдержки расплава, обеспечивающей практически полное выделение металла. Была проведена серия опытов с использованием графитового тигля меньшего диаметра. Значение глубины расплава составляло около 20 см, состав шихты не изменялся. Пробы шлака отбирались «намораживанием» на массивный стальной стержень после выдержки расплава в течение последовательных фиксированных временных интервалов для последующего анализа на содержание никеля. Критерием выбора рекомендуемой длительности выдержки считалось заметное снижение скорости изменения остаточного содержания металла в шлаке. Расчетные потери резко падали до уровня менее 5 % с увеличением времени выдержки до $\tau = 10$ мин и изменялись незначительно при $\tau = 15$ мин. Из соображений увеличения ресурса тигля была выбрана 10-минутная длительность выдержки.

По результатам проведенных опытов можно сделать вывод об эффективности процессов восстановления и укрупнения металла в достаточно большом объеме жидкого шлака в отличие от работы [21], в которой никельсодержащий катализатор совместно с выполняющей роль коллектора чугуной стружкой вводят на поверхность шлака в процессе выплавки никельсодержащего

чугуна. В этом случае возрастает роль диффузионных процессов переноса и повышается риск окисления никеля. При «прямом» введении никеля из катализаторов в расплав его потери превышают 20 %.

На следующем этапе исследования была проведена балансовая плавка с использованием той же индукционной печи для уточнения содержаний никеля и железа в партии дезактивированного катализатора. Для этого были подготовлены четыре порции предварительно перемешанного материала следующего состава: 4 кг катализатора, 2 кг флюорита и 2,2 кг мрамора.

Ход плавки предусматривал загрузку первой порции шихты, ее частичное расплавление, затем загрузку второй порции. Полное расплавление шихты, содержащей 8 кг катализатора, занимало около 1 ч. Мощность индукционного нагрева составляла 40 кВт. После 10 мин выдержки при понижении мощности вдвое шлак в количестве примерно половины от объема расплава сливали. Следующую порцию шихты загружали в тигель, мощность повышали и продолжали процессы нагрева, плавления и выдержки, занимающие 50 мин. Шлак сливали и загружали последнюю порцию, продолжая процесс переработки. Через 50 мин шлак был слит (аккуратно, не допуская выхода металла). Остаток в тигле подогревали и совместно со шлаком выпускали в нагретый графитсодержащий тигель, выполняющий роль изложницы. Общее время процесса составляло 2 ч 50 мин.

После охлаждения и очистки от шлака был получен слиток металла массой 1550 г. Еще 95 г металла были изъяты со стенок тигля вместе с остатком шлака. Таким образом, общая масса металла составляла 1645 г, или 10,3 % от массы катализатора, что в расчете на оксид никеля соответствует 13,1 %. По результатам анализа содержание никеля в полученном металле составило 95 %, основная примесь — железо (3,9 %). Расчетное содержание оксида никеля в катализаторе — 12,4 %, что с высокой точностью соответствует его заявленной величине (12,5 %). Содержание металла в объеме шлака было выявлено на уровне до 2 %. Однако отмечены технологические потери в виде заметных округлых включений металла в последней порции шлака. Причиной этого, скорее всего, служил недостаточный нагрев изложницы.

С целью получения результатов, позволяющих рекомендовать пирометаллургическую техноло-

гию в промышленном масштабе, была спроектирована и изготовлена гарнисажная дуговая печь, показанная на фотографии. Ее корпус представляет собой стальную трубу диаметром 377 мм с толщиной стенки 7,5 мм. Общая глубина печи составляет 420 мм, рабочая — 280 мм, полезный объем — около 28 л. Внешняя поверхность корпуса охлаждается водой посредством припаянных медных трубок. Для слива расплава предусмотрен поворот печи. Нижний электрод диаметром 250 мм и высотой 100 мм выполнен из графита и изолирован от корпуса. Его хвостовик диаметром 150 мм служит токоподводом; верхний электрод — графитовый, диаметром 100 мм. Подключение электродов печи к источнику — сварочному трансформатору ТДФЖ-1002, осуществляется с использованием водоохлаждаемых контактов. Рабочее перемещение электрода обеспечивается с помощью электропривода.

Печь, оборудованная приборами контроля электрических параметров и температуры, запускается касанием электродов, после чего в область горения дуги насыпался стартовый флюс (мы использовали АНФ-6). Затем электрод приподнимался, и начиналась загрузка печи шихтой, состоящей из предварительно перемешанных порций катализатора, флюсующих добавок и восстановителя. После заполнения объема печи жидким шлаковым расплавом и последующим его сливом на боковых стенках и на периферии дна оставался слой затвердевшего шлака — так называемый гарнисаж. При последующих циклах плавление — слив при загрузке печи «рабочей шихтой» эта мас-



Дуговая гарнисажная печь
Vacuum arc skull furnace

са несколько снижалась за счет образующегося металла и оставшегося в печи шлакового расплава (полностью слив производился по окончании плавки). Устройство управления позволяло обеспечить вкладываемую мощность в диапазоне 40—50 кВт в режиме омического нагрева.

Эксперименты проводили с шихтой состава, мас. %: катализатор — 48, ФК95А — 37, мраморная крошка — 15. Для восстановления оксидов в нее добавляли графит в количестве 5 % от массы катализатора. Средняя мощность составляла 40 кВт. Длительность процесса переработки 30 кг катализатора, включая выдержку перед сливом шлака (15 мин), составляла 4 ч. Удельный расход электроэнергии в расчете на 1 кг катализатора: $Q = (40 \cdot 4) / 30 = 5,33$ кВт·ч/кг превышал значение $Q = 4,8$ кВт·ч/кг, полученное для индукционной печи. Наблюдался значительный выброс материала и его осаждение в виде «воротника» в верхней части печного пространства. Количество одновременно расплавляемого катализатора не превышало 10 кг.

Энергозатраты и вынос материала при плавлении удалось снизить за счет замены мрамора на известь фракцией до 1 см. В экспериментах использовали измельченную твердообожженную известь, полученную в результате обжига известняка фракцией 60—80 мм в течение 30 ч. По результатам анализа известняк имел следующий состав, мас. %: CaO — 54, MgO — 2, SiO₂ — 1, S — 0,1, Fe₂O₃ — 1,2.

Проведенные эксперименты по оптимизации электрического режима позволили сделать вывод, что массовое отношение CaO/CaF₂ может находиться в пределах от 0,1 до 0,4. При использовании шихты состава, мас. %: катализатор — 51, ФК95А — 41, известь — 8, с добавкой графита в количестве 5 % от массы катализатора объем одновременно расплавляемого катализатора вырос до 30 кг. Примерно столько же составляла масса гарнисажа. Оценка массового соотношения оксида и фторида кальция указывала на его значение в пределах 0,15—0,25. Удельный расход электроэнергии в расчете на 1 кг катализатора снизился до $Q \sim 2,8$ кВт·ч/кг. Примерная производительность печи по катализатору составила около 12 кг/ч при 15-минутной выдержке расплава. Катализатор массой 120 кг был переработан в 3 этапа.

Расчетный уровень потерь металла, определяемый по результатам усредненного анализа массы шлака, составлял менее 2 %. Количество извлеченного из печи металла, а также полученного отдель-

ной переработкой оставшегося в печи гарнисажного шлака в индукционной печи превысило 13 кг. Содержание в нем серы не превышало долей процента. Содержание железа в исследуемых образцах примерно соответствовало ранее полученным значениям, находясь в пределах 2—5 %. Извлекаемый в процессе работы печи шлак был прочным и светлым, что указывает на низкий уровень содержания в нем углерода.

Заключение

В представленной технологии переработки деактивированных никельсодержащих катализаторов на основе Al_2O_3 металлическим продуктом является высокопроцентный сплав никеля с железом, вполне пригодный для дальнейшего применения, в частности для производства ферроникеля. Химический состав сплавов ферроникеля, согласно ТУ 48-3-59-79, допускает содержание углерода не более 0,1 % при содержании никеля (в зависимости от марки) в пределах 3,5—25,0 мас.%. Концентрация серы по отношению к никелю может находиться в диапазоне 0,4—2,9 %. Такие значения примесей в металле обеспечиваются в результате проведенного процесса переработки.

Использование шлака системы Al_2O_3 — CaF_2 — CaO , образуемого в результате переработки катализаторов, является существенной составляющей повышения рентабельности предложенного способа. Такой шлак возможно рассматривать в качестве добавки к шихте, используемой для получения марочных флюсов, в частности для процесса ЭШП, отличающихся высокой стоимостью [22], при условии тщательной подготовки исходного сырья.

Основой металлургического агрегата может быть трехфазная печь, обеспечивающая высокую стойкость при работе с жидкими окисно-фторидными расплавами за счет охлаждаемой графитсодержащей футеровки, например подобная рудно-восстановительным печам, используемым в производстве ферроникеля из окисленных руд. Не исключено, что такая печь будет работать в режиме омического нагрева, отличающемся меньшей экологической нагрузкой на окружающую среду в сравнении с режимом, использующим «закрытую дугу».

Применение печей с подовым электродом может быть оправданно при небольших объемах расплава. Для подготовки представительных образ-

цов металла, содержащегося в отдельных партиях никельсодержащего катализатора, удобно использовать индукционную печь с графитовым тиглем.

Авторы выражают признательность старейшему ученому-политехнику В.П. Карасеву и ушедшему от нас в 2016 г. С.Г. Бодрову за активное участие в данной работе.

Acknowledgments: *The authors thank V.P. Karasev, the senior engineering scientist, and S.G. Bodrov, who passed away in 2016, for active participation in this research.*

Литература/References

1. *Голосман Е.З., Ефремов В.Н.* Промышленные катализаторы гидрирования оксидов углерода. *Катализ в промышленности*. 2012. No. 5. С. 36—55.
Golosman E.Z., Efremov V.N. Industrial catalysts for the carbon oxides hydrogenation. *Kataliz v promyshlennosti*. 2012. No. 5. P. 36—55 (In Russ.).
2. *Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М.* Никель. Развитие никелевой промышленности в СССР. Подготовка руд и концентратов к металлургическому переделу. Т. 1. Обогащение окисленных никелевых руд. М.: Наука и технологии, 2000.
Reznick I.D., Ermakov G.P., Shneerson Y.M. Nickel. Development of the nickel industry in the USSR. Preparation of ores and concentrates for metallurgical processing. Vol. 1. Enrichment of oxidized nickel ores. Moscow: Nauka i tekhnologii. 2000 (In Russ.).
3. *Бурлов В.В., Алцыбеева А.И., Парпуц И.В.* Защита от коррозии оборудования НПЗ. СПб.: Химиздат, 2005.
Burlov V.V., Alcybeeva A.I., Parpuc I.V. Corrosion protection of equipment NPZ. Sankt-Peterburg: Khimizdat, 2005 (In Russ.).
4. *Мечев В.В., Быстров В.П., Тарасов А.В., Гречко А.В., Мазурчук Э.Н.* Автогенные процессы в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1991.
Mechev V.V., Bystrov V.P., Tarasov A.V., Grechko A.V., Mazurchuk E.N. Autogenic processes in non-ferrous metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1991 (In Russ.).
5. *Цымбулов Л.Б., Князев М.В., Цемехман Л.Ш., Кудабаяев Е.А., Головлев Ю.И.* Анализ различных вариантов технологической схемы переработки окисленных никелевых руд на ферроникель с применением двухзонной печи Ванюкова. *Цветные металлы*. 2010. No. 10. С. 15—21.
Tsybulov L.B., Knyazev M.V., Tsemekhman L.Sh., Kudabaev E.A., Golovlev Yu.I. The analysis of various variants of the technological scheme of processing of oxidized nickel ores on ferronickel with application of dual chamber

- vanukov furnace. *Tsvetnye metally*. 2010. No. 10. P. 15–21 (In Russ.).
6. *Matinde E., Simate G.S., Ndlovu S.* Mining and metallurgical wastes: a review of recycling and re-use practices. *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.* 2018. Vol. 118. No. 8. P. 825–844.
 7. *Чукин Г.Д.* Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, 2010.
Chukin G.D. The structure of aluminum oxide and hydrodesulfurization catalysts. Mechanisms of reactions. Moscow: Tipografiya Paladin, 2010 (In Russ.).
 8. *Fittok J.* QNI limited cobalt refinery — process development, installation and operation. In: *Proc. 36-th Conference of metallurgists of CIM (Nickel-Cobalt 97)*. Vol. 1. Hydrometallurgy and refining of nickel and cobalt. Québec City, Canada, 1997. P. 329–338.
 9. *Букин В.И., Игумнов М.С., Сафонов В.В., Сафонов Вл.В.* Переработка производственных отходов и вторичных сырьевых ресурсов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы. М.: Издательский дом «Деловая столица», 2002.
Bukin V.I., Igumnov M.S., Safonov V.V., Safonov V.I.V. Processing of industrial waste and secondary raw materials containing rare, precious and non-ferrous metals. Moscow: Izdatel'skii dom «Delovaya stolitsa», 2002 (In Russ.).
 10. *Hidayat T., Rhamdhani M.A., Jak E., Hayes P.C.* Mechanisms and kinetics of nickel oxide reduction in hydrogen and implications for industrial practice. *Met. Soc. Pyrometallurgy of Nickel and Cobalt*. 2009. P. 591–600.
 11. *Вольский А.Н., Сергеевская Е.М.* Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1978.
Volsky A.N., Sergievskaya E.M. Theory of metallurgical processes. Moscow: Metallurgiya, 1978 (In Russ.).
 12. *Goodall G.* Nickel recovery from reject laterite. Montreal. Canada: Department of Metals and Materials Engineering McGill University, 2007.
 13. *Калмыков А.В., Карасев В.П.* Способ разделения многокомпонентного материала, содержащего металлические компоненты: Пат. 2201978 (РФ). 2003.
Kalmykov A.V., Karasev V.P. Method of separation of multicomponent material containing metal components. Pat. 2201978 (RF). 2003 (In Russ.).
 14. *Plascencia G., Utigard T., Vahed A.* Effect of morphology on the reducibility of commercial nickel oxides. *Met. Soc. Pyrometallurgy of Nickel and Cobalt*. 2009. P. 533–542.
 15. *Pakhomov R.A., Starykh R.V.* Preliminary reduction of oxidized nickel ores. *Russ. Metall. (Metally)*. 2014. No. 11. P. 853–860.
 16. *Pakhomov R.A., Starykh R.V.* Melting of oxidized nickel ores in a barbotage unit: I. Thermodynamic analysis of melting. *Russ. Metall. (Metally)*. 2015. No. 9. P. 675–684.
 17. *Zevgolis E.N., Zografidis C.* Phase transformations of nickeliferous laterites during preheating and reduction with carbon monoxide. *J. Therm. Anal. Calorimetry*. 2009. P. 133–139.
 18. *Mills C., Keene B.J.* Physicochemical properties of molten CaF_2 — based slags. *Inter. Met. Rev.* 1981. Vol. 26. No. 1. P. 21–69.
 19. *King M.G.* Nickel laterite technology — finally a new dawn? *JOM*. 2005. Vol. 57. P. 35–39.
 20. *Lis T., Nowacki K., Elichowska M., Kania H.* Innovation in metallurgical waste management. *Metalurgiya*. 2015. Vol. 54. No. 1. P. 283–285.
 21. *Проворова И.Б., Комаров О.С., Барановский К.Э., Волосатилов В.И.* Технологии легирования чугунов через шлаковую фазу с использованием отработанных никель- и медьсодержащих катализаторов. *Литье и металлургия*. 2015. No. 2. С. 58–63.
Provorova I.B., Komarov O.S., Baranovskii K.E., Volosatnikov V.I. Technologies of doping of cast iron through the slag phase with using of the spent nickel- and copper-containing catalysts. *Litiyo i metallurgiya*. 2015. No. 2. P. 58–63 (In Russ.).
 22. ГОСТ 30756-2001. Флюсы для электрошлаковых технологий: Общие технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов, 2001.
GOST 30756-2001. Fluxes for electroslag technologies: General technical conditions. Moscow: Izdatelstvo Standartov, 2001 (In Russ.).