

УДК 546.7

*Н. Б. Бадирова**

ОПТИМИЗАЦИЯ ХЛОРИДОВОЗГОНКИ Ni, Co и Mo ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ПРОИЗВОДСТВА В ПРИСУТСТВИИ CaCl₂

Развитие нефтяной промышленности сопряжено с образованием отработанных катализаторов. Накопление подобного вторичного сырья обуславливает необходимость создания комплексной переработки техногенных источников никеля, кобальта, молибдена.

Для определения оптимальных параметров проведения процесса применен метод планирования эксперимента с использованием ротатального планирования второго порядка [1].

Хлоридовозгонка проводилась в вертикальной печи при температуре (от 832 до 1168 °С) – Z₁, выдержке (от 14,8 до 65,2 мин) – Z₂, количестве CaCl₂ (от 100 до 200% для теоретически необходимого) – Z₃. Постоянным параметром в процессе проведения опытов была скорость подачи воздуха в реакционное пространство 0,8...1,5 л/мин. Исходный катализатор содержал масс. %: Ni – 1,7%, Co – 0,9%, Mo – 2,35%, V – 0,4%, Fe – 0,73%. Опыты проводили в вертикальной трубчатой печи.

В таблице 1 приведены интервалы варьирования независимых переменных.

1. Интервалы варьирования независимых переменных

	Кодированный вид			Натуральный вид		
	x ₁	x ₂	x ₃	Z ₁ , °С	Z ₂ , мин.	Z ₃ , CaCl ₂
Нижний уровень	-1	-1	-1	900	25	120,2
Верхний уровень	+1	+1	+1	1100	55	179,8

* Работа выполнена под руководством д-ра техн. наук, профессора ФГБОУ ВПО «ГГТУ» Д. М. Мордасова.

Продолжение табл. 1

	Кодированный вид			Натуральный вид		
	x_1	x_2	x_3	$Z_1, ^\circ\text{C}$	$Z_2, \text{мин.}$	Z_3, CaCl_2
Нулевой уровень	0	0	0	1000	40	150
Интервал варьирования	Δ	Δ	Δ	100	15	59,5
Плечо $+\alpha$	+1,68	+1,68	+1,68	1168	65,2	200
Плечо $-\alpha$	-1,68	-1,68	-1,68	832	14,8	100

Матрица планирования экспериментов по хлоридовозгонке Ni, Co и Mo из отработанных катализаторов в присутствии CaCl_2 и их результаты приведены в табл. 2.

2. Матрица планирования и результаты эксперимента по хлоридовозгонке Ni, Co и Mo из отработанных катализаторов в присутствии CaCl_2

№ оп.	Безразмерные входы			$\alpha_{\text{хл}} \text{Ni}, \%$ (эксп.)	$\alpha_{\text{хл}} \text{Co}, \%$ (эксп.)	$\alpha_{\text{хл}} \text{Mo}, \%$ (эксп.)
	x_1	x_2	x_3			
1	1	1	1	95,5	96,3	77,7
2	-1	1	1	85,0	90	66,8
3	1	-1	1	86,0	86,7	71,0
4	-1	-1	1	72,4	72,3	62,6
5	1	1	-1	78,8	88	70,6
6	-1	1	-1	63,0	82	60,3
7	1	-1	-1	69,4	76,4	64,3
8	-1	-1	-1	50,5	67,6	53,8
9	1,681793	0	0	89,0	92	78,0
10	-1,681793	0	0	66,3	75,3	50,6
11	0	1,681793	0	85,1	89,8	71,8
12	0	-1,681793	0	65,3	70,9	49,6
13	0	0	1,681793	88,6	89,8	72,8
14	0	0	-1,681793	59,4	66,4	59,7

№ оп.	Безразмерные входы			$\alpha_{\text{хл}} \text{Ni}$, % (эксп.)	$\alpha_{\text{хл}} \text{Co}$, % (эксп.)	$\alpha_{\text{хл}} \text{Mo}$, % (эксп.)
	x_1	x_2	x_3			
15	0	0	0	83,4	87,3	66,6
16	0	0	0	80,8	86,6	65,6
17	0	0	0	81,8	85	66,0
18	0	0	0	82,5	84,7	64,0
19	0	0	0	83,5	83,8	65,3
20	0	0	0	82,8	86,4	65,0

После обработки данных на ЭВМ было получены следующие уравнения регрессии степени хлоридовозгонки Ni, Co и Mo ($\alpha_{\text{хл}} \text{Ni}$, %, $\alpha_{\text{хл}} \text{Co}$, %, $\alpha_{\text{хл}} \text{Mo}$, %) в кодированном виде:

$$\alpha_{\text{хл}} \text{Ni} = 82,384 + 7,099x_1 + 5,658x_2 + 9,246x_3 - 1,711x_1^2 - 2,577x_2^2 - 3,002x_3^2 - 0,775x_1x_2 - 1,325x_1x_3 + 0,025x_2x_3;$$

$$\alpha_{\text{хл}} \text{Co} = 85,475 + 4,654x_1 + 6,228x_2 + 5,172x_3 - 0,256x_1^2 - 1,423x_2^2 - 2,219x_3^2 - 1,363x_1x_2 + 0,738x_1x_3 + 0,163x_2x_3;$$

$$\alpha_{\text{хл}} \text{Mo} = 65,271 + 6,308x_1 + 4,468x_2 + 3,743x_3 + 0,094x_1^2 - 1,179x_2^2 + 0,783x_3^2 + 0,288x_1x_2 - 0,188x_1x_3 - 0,238x_2x_3.$$

Проверка значимости по критерию Стьюдента показала, что все коэффициенты оказались значимы. Полученные уравнения адекватно описывают процесс, так как расчетный критерий Фишера меньше табличного (5,1) [2, 3]. На основе полученного уравнения с использованием системы Mathcad-12 построены графики зависимостей степени хлоридовозгонки Ni, Co и Mo от независимых переменных.

На рисунке 1 приведено сечение формы поверхностей отклика $\alpha_{\text{хл}} \text{Ni}$. Для достижения >90% извлечения никеля хлоридовозгонку необходимо проводить при $T = 960 \dots 1168$ °C, $\tau = 32 \dots 55$ мин и $\text{CaCl}_2 = 200\%$.

Для достижения >95% извлечения кобальта хлоридовозгонку необходимо проводить при $T = 1010 \dots 1168$ °C, $\tau = 35 \dots 65$ мин и $\text{CaCl}_2 = 200\%$ (рис. 2).

Сечение формы поверхности отклика $\alpha_{\text{хл}} \text{Mo}$, % показано на рис. 3. Чтобы извлечь >85% молибдена, хлоридовозгонку необходимо проводить при $T = 1125 \dots 1168$ °C, $\tau = 45 \dots 65$ мин и $\text{CaCl}_2 = 200\%$.

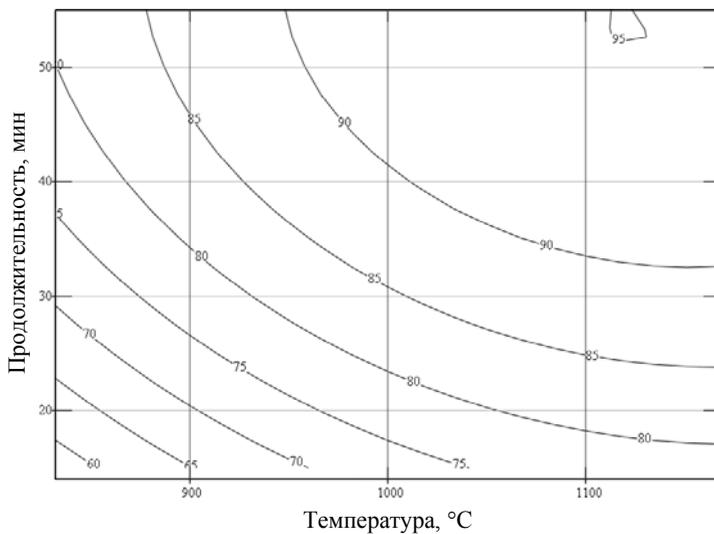


Рис. 1. Влияние температуры и продолжительности опытов на степень хлоридовозгонки Ni при содержании CaCl₂ 200%

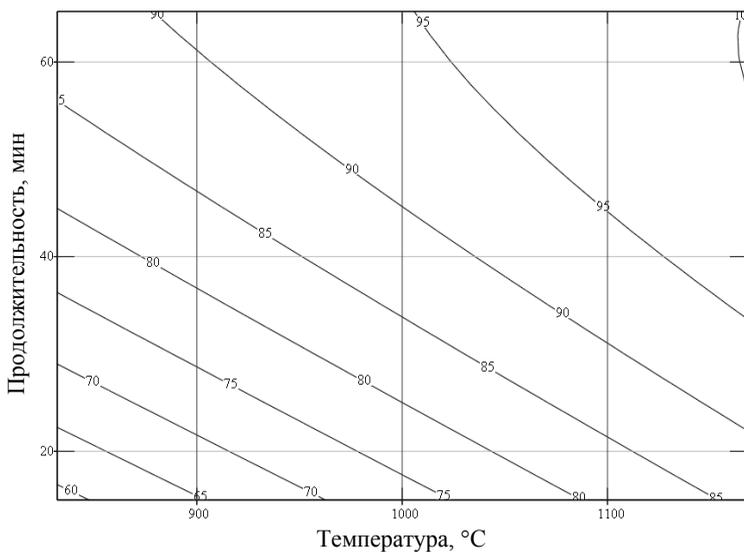


Рис. 2. Влияние температуры и продолжительности опытов на степень хлоридовозгонки Co при содержании CaCl₂ 200%

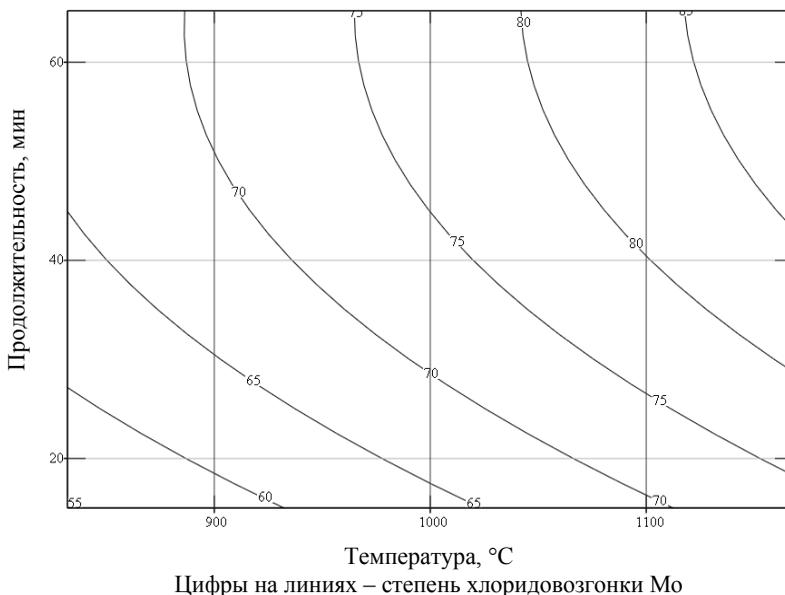


Рис. 3. Влияние температуры и продолжительности опытов на степень хлоридовозгонки Mo при содержании CaCl_2 200%

Таким образом, для полного селективного извлечения Ni, Co и Mo из отработанных катализаторов хлоридовозгонку в присутствии 200% CaCl_2 необходимо проводить в температурной области 960...1168 °C в течение 32...65 мин.

Список литературы

- 1 *Ахназарова, С. Л.* Методы оптимизации эксперимента в химической технологии : учебное пособие для вузов / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Высшая школа, 1985. – 327 с.
- 2 *Рузинов, Л. П.* Планирование эксперимента в химии и химической технологии / Л. П. Рузинов, Р. И. Слободчикова. – Москва : Химия, 1980.

*Кафедра «Материалы и технология»
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»*