



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 57618

C (45) Patenti myönnetty 10.02.1980

Patenttihallitus

(51) Kv.lk./Int.Cl. C 22 B 7/00

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	1171/73
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	13.04.73
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	13.04.73
(41) Tullut julkisaksi — Blivit offentlig	15.10.73
(44) Nähtävöksiäminen ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.05.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	14.04.72
USA(US) 244136	

(71) Union Carbide Corporation, 270 Park Avenue, New York, New York 10017,
USA(US)

(72) Joseph Solomon Fox, Lewiston, New York, John Edward Litz, Lake-
wood, Colorado, USA(US)

(74) Oy Borenius & Co. Ab

(54) Menetelmä arvokkaiden metallien talteenottamiseksi hydraavan rikin-
poiston loppuunkäytetystä katalysaattorista - Förfarande för tillvara-
tagande av värdefulla ämnen från katalysatorrester som använts vid
hydrerande avsvavling

Tämä keksintö kohdistuu vanadiinin, molybdeenin, aluminiumoksidin
sekä koboltin ja/tai nikkelin talteenottamismenetelmään loppuun-
käytetystä hydraavan rikinpoiston katalysaattorista.

Öllyteollisuus on myynyt raakaöljyjä, jotka sisältävät vaihtelevia
määriä rikkiä, kaupallisille ja yksityisille yrittäjille teollisesta
vallankumouksesta alkaen. Savupilviä, jotka nousivat taivaalle
erilaisista ja erikokoisista savupiipuista, pidettiin aikoinaan
edistyksen merkkeinä, ts. ihmisen taidonnäytteenä luonnonvarojen
hyväksikäytöstä koneiden käyttövoimana, lämmönlähteenä jne. Savun
laskeutumisen jälkeen ympäristötieteilijät kuitenkin oivalsivat,
että tiettyjen luonnonlähteiden, kuten raakaöljyn, aiheuttamat haitat
olivat suuremmat kuin niistä saatu hyöty. Esim. raakaöljyn rikki-
pitoisuus lisäsi ilman saastumista ja vaikutti siten elävien olentojen
terveyteen ja elottomien esineiden hyötyikään. Korkean rikkipitoi-
suuden omaavien öljyjen vahingolliset vaikutukset ovat viime aikoina
tulleet selvemmin polttopisteeseen ja ympäristönsuojelijoiden on
onnistunut saada monet paikallis- ja valtakunnanhallitukset hyväksy-
mään ilmansaastutussäännöksiä, jotka kieltävät jyrkästi rikkipitoisten
raakaöljyjen käytön. Teollisuus on vastannut sisällyttämällä öljyn-
jalostustekniikkaansa rikinpoistomenetelmiä tuottaakseen öljyä, jonka

rikkipitoisuus on minimissään, ts. kevyen polttoöljyn rikkipitoisuus on alle 0,3% ja raskaan öljyn noin 1%.

Erään tällaisen rikinpoistomenetelmän mukaan on välttämätöntä, että raakaöljyn läpi johdetaan vetyä sopivassa lämpötilassa ja paineessa katalysaattorin läsnäollessa pyörrekerrossysteemissä. Öljyn rikki reagoi vedyn kanssa ja muodostaa kaasumaista rikkivetyä, joka poistuu. Eniten käytetty katalysaattori on aluminiumoksidipohjainen aine, joka sisältää aktiivisina aineina kobolttia ja molybdeeniä. Rikinpoiston aikana katalysaattoriin kerääntyy vanadiinia ja nikkeliä öljystä, kunnes nämä epäpuhtaudet vähentävät sen katalyyttistä tehoa tasolle, missä se ei enää tehokkaasti auta vedyn reaktiota öljyn rikin kanssa. Tässä vaiheessa poistetaan loppuunkäytetty katalysaattori ja korvataan uudella.

Käytetty katalysaattori sisältää vanadiinia, molybdeeniä, aluminiumoksidia, kobolttia ja nikkeliä, joita kaikkia voidaan käyttää erilaisissa muissa prosesseissa, jos ne saadaan talteen. Aluminiumoksidia, kobolttia ja molybdeeniä tarvitaan tuoreen katalysaattorin valmistukseen ja niiden talteenottoa loppuunkäytetystä katalysaattorista voitaisiin erinomaisesti käyttää hyväksi regeneroitavan katalysaattorin valmistamiseksi raakaöljyn rikinpoistomenetelmää varten.

Käytetyn katalysaattorin vanadiini ja nikkeli ovat arvokkaita öljyn sivutuotteita ja jos ne voidaan erottaa taloudellisesti, niitä voitaisiin käyttää teollisuudessa eri tarkoituksiin.

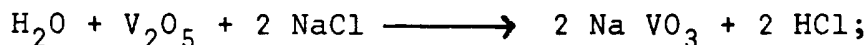
Tämä keksintö kohdistuu tapaan erottaa alumiinia, kobolttia ja molybdeeniä sisältävästä loppuunkäytetystä hydrausrikinpoistokatalysaattorista sen sisältämät vanadiini, aluminiumoksidi, koboltti, molybdeeni ja nikkeli. Erotetut aluminiumoksidi, koboltti ja molybdeeni voidaan tehokkaasti käyttää tuoreen rikinpoistokatalysaattorin täydennyksen tuottamiseen, kun taas vanadiini ja nikkeli voidaan käyttää teollisuudessa erilaisissa sovellutuksissa. Silloin kun käytetään alumiini-nikkeli-molybdeeni-pitoisia katalysaattoreita, ovat talteen saadut aineet vanadiini, aluminiumoksidi, molybdeeni ja nikkeli.

Periaatteessaan keksintö koskee menetelmää vanadiinin, aluminiumoksidin ja molybdeenin sekä koboltin ja/tai nikkelin talteenottamiseksi.

hydraavaan rikinpoistoon käytetystä katalysaattorista, joka sisältää näitä aineita.

Keksintö tunnetaan siitä, että

- a) loppuunkäytetty hydraavan rikinpoiston katalysaattori, joka sisältää vanadiinia, molybdeenia, aluminiumoksidia sekä nikkeliä ja/tai kobolttia, kalsinoidaan sen mahdollisesti sisältämän hiilimäärän pienentämiseksi hiilipitoisuuteen, joka on alle n. 0,10%,
- b) kalsinoitu loppuunkäytetty katalysaattori pasutetaan NaCl:n kanssa lämpötilan ollessa 525 ja 925 °C:n välillä ja käsittelyajan ollessa 1 ja 4 tunnin välillä pääosan siinä olevan vanadiinin ja molybdeenin liuottamiseksi, jolloin mainittua NaCl:a lisätään määrässä, joka on 10 ja 60 paino-%:n välillä vaiheen a) mukaisesta kalsinoidusta loppuunkäytetystä katalysaattorista, ja sitä on läsnä 100...200% suuruinen määrä stökiometrisestä määrästä, joka tarvitaan molempiin seuraavista reaktioista:



- c) pasutettu, kalsinoitu, loppuunkäytetty katalysaattori uutetaan vedellä vanadiinin ja molybdeenin pääasialliseksi siirtämiseksi suodokseen ja aluminiumoksidin, nikkelin ja koboltin, mikäli niitä on läsnä, pysyttämiseksi jäännöksessä,
- d) erotetaan suodos jäännöksestä,
- e) uutetaan vanadiinin ja/tai molybdeenin suodoksesta,
- f) vedelläuuttamisjäännös saatetaan reagoimaan NaOH- liuoksen kanssa lämpötilan ollessa 200 ja 300 °C:n välillä yli 2 tunnin ajan ja ylipaineen ollessa 14...21 kg/cm² pääasiallisesti kaikkien jäännöksessä olevien liukenevien aluminiumsuolojen liuottamiseksi,
- g) suodatetaan NaOH-reaktiolla saatu liuos alumiinin siirtämiseksi suodokseen ja nikkelin ja/tai koboltin jättämiseksi jäännökseen,
- h) saatetaan alumiinia sisältävä suodos reagoimaan H₂SO₄:n kanssa pH:n ollessa välillä 4 ja n. 7 Al(OH)₃:n saostamiseksi ja
- i) erotetaan saostunut Al(OH)₃ suodoksesta.

Pääasiassa on öljyn rikinpoistokatalysaattorina käytetty joko alumiini-koboltti-molybdeeni-pitoisia tai alumiini-nikkeli-molybdeeni-pitoisia

katalysaattoreita. On havaittu, riippuen koostumuksesta, jossa katalysaattori tulee tehottomaksi edistämään reaktiota vedyn ja raakaöljyn rikin välillä siihen kerääntyneiden epäpuhtauksien vuoksi, tarvitaan NaCl:a noin 0,1...0,6 kg:n määrä kiloa kohti esikalsinoitua katalysaattoria tässä pasutusvaiheessa. NaCl-pasute uutetaan sitten vedellä liukoisten vanadiini- ja molybdeenin suolojen pääasiallisesti poistamiseksi siitä, kun taas aluminiumoksidi, nikkeli ja koboltti, jos niitä on läsnä, jäävät jäännökseen. NaCl-pasutusvaihe voidaan toistaa ainakin kerran vanadiinin liukenemisen lisäämiseksi, jos niin halutaan. Uutenesteen suodokseen vanadiini- ja molybdeenin suolat uutetaan sitten tertiäärisellä amiinilla ja erotetaan ravistamalla alkalisen liuoksen, kuten esim. Na_2CO_3 -liuoksen kanssa. Vanadiini voidaan sitten ottaa talteen eri menetelmillä kuten saostamalla ammoniummetavanadaattina käyttämällä ammoniumsulfaattia $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ pH:n ollessa noin 8. Puhdistettuun vesiliuokseen jäänyt molybdeeni voidaan ottaa talteen tertiäärisellä amiinilla ja ravistaa ammoniakilla, minkä jälkeen seuraa hapettaminen 80°C :ssa noin pH-arvoon 2,5 suolahapolla (HCl) niin, että muodostuu ammoniumtetramolybdaattisaostuma.

Jäännös NaCl-pasutteesta voidaan reagoittaa NaOH:lla autoklaavisessa sopivassa lämpötilassa ja riittävän pitkän aikaa liuoksessa olevien aluminiumoksidien kaikkien liukoisten suolojen pääasiallisesti liuottamiseksi. Autoklaavin sisältö laimennetaan sitten vedellä ja keitetään pääasiallisesti kaikkien alumiinin liukoisten suolojen (NaAlO_2) liuottamiseksi. Sen jälkeen seos suodatetaan, jolloin koboltti, mikäli sitä on läsnä ja nikkeli jäävät jäännökseen alumiinin väkevöityessä suodokseen. NaAlO_2 -suodos saatetaan reagoimaan hapon, kuten H_2SO_4 :n kanssa pH:n ollessa 4...7, jolloin $\text{Al}(\text{OH})_3$ saostuu, minkä jälkeen se voidaan erottaa tavanomaisilla suodattimilla. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -jäännös voidaan sitten pestä vedellä, jolloin muodostuu kosteata $\text{Al}(\text{OH})_3$, jota sitten voidaan käyttää uuden rikinpoistokatalysaattorin valmistamiseen. Jäännöksen sisältämät koboltti, mikäli sitä on läsnä, ja nikkeli voidaan myydä konsentraattina tai voidaan käsitellä edelleen koboltti- ja nikkelimetallien valmistamiseksi tavanomaisella tekniikalla. Koboltti ja nikkeli voitaisiin esimerkiksi erottaa hapetetun nikkeli-kobolttikonsentraatin nestemetallurgisella käsittelyllä, joka on kuvattu D. Marschmeyerin ja B. Bensonin artikkelissa "Canadian mining and metallurgical bullet" (Sheritt Gordon mines limited), Toronto maaliskuu 1965. Tämä menetelmä käsittää 1) metallin oksidin

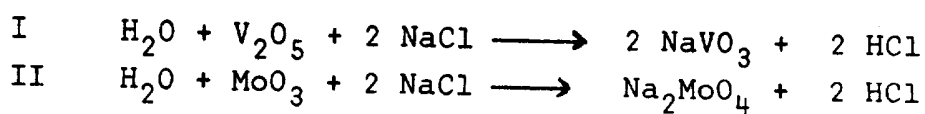
pelkistämisen vedyllä, 2) uuttamisen H_2SO_4 :llä, 3) koboltin erottamisen kobolttiamiini-vetypelkistysmenetelmällä ja sitten muuttamalla metalliksi vetypelkistyksen avulla.

Piirros esittää juoksukaaviota vanadiinin, molybdeenin, aluminiumoksidin, koboltin ja nikkelin talteenottamiseksi näitä sisältävästä loppuunkäytetystä hydrausrikinpoistokatalysaattorista.

Keksinnön paras sovellutus vaatii, kuten piirroksessa on kaaviollisesti esitetty, että käytetty hydrausrikinpoistokatalysaattori, joka sisältää vanadiinia, molybdeenia, aluminiumoksidia ja jompaakumpaa tai molempia aineista koboltti ja nikkeli, kalsinoidaan pääasiassa kaiken hiilen poistamiseksi katalysaattorista. Katalysaattorin hiilipitoisuus alle 0,10%, tai mieluummin alle 0,01%, on tyydyttävä.

Tämä vaihe suoritetaan, koska uskotaan, että katalysaattorissa oleva hiili häiritsee vanadiinin liukenemista menetelmän pasutusvaiheessa. Kalsinointi voidaan suorittaa millä tahansa tunnetulla tavalla, kuten sijoittamalla ohut katalysaattorikerros kvartsiastiaan ja sijoittamalla astia kuumennettuun muhveliuuniin, jossa ylimäärä kosteata ilmaa johdetaan sen yli. Noin 3,2 mm katalysaattorikerrokselle noin $725^{\circ}C$:een kuumennetussa muhveliuunissa on noin 1...4 tunnin aika riittävä tähän tarkoitukseen.

Käytettyä kalsinoitua katalysaattoria käsitellään sen jälkeen NaCl-pasutusvaiheessa kosteassa ilmakehässä sellaisessa lämpötilassa ja niin pitkän aikaa, että se riittää pääasiassa liuottamaan siinä olevat vanadiinin ja molybdeenin. Sopiva NaCl-määrä tähän pasutusvaiheeseen voi vaihdella noin 10 ja 60 paino-%:n välillä esikalsinoidusta käytetystä katalysaattorista ja mieluummin noin 40 paino-%. Jos käytetyn katalysaattorin vanadiini- ja molybdeenipitoisuudet tunnetaan, tulisi NaCl:n määrän olla riittävä ainakin varmistamaan seuraavat reaktiot:



NaCl:n määrä, joka on noin 100...200% molempiin yllä oleviin reaktioihin tarpeellisesta stökiometrisestä määrästä, on tyydyttävä.

Pasutuslämpötila ja aika voivat myös vaihdella noin 525 °C:n ja 925 °C:n välillä ja 1 ja 4 tunnin välillä. Mieluimmin tulisi lämpötilan olla 575 ja 825 °C:n välillä ja ajan tulisi olla noin yksi tunti. Pitempi pasutusaika kuin 4 tuntia ei lisää olennaisesti vanadiinin talteensaamista, se vain pidentää pasutusvaihetta.

Pasutettua, käytettyä katalysaattoria uutetaan sen jälkeen tavalliseen tapaan, jolloin sen sisältämät vanadiini ja molybdeeni siirtyvät vesiuutossuodokseen, kun taas aluminiuoksidi, koboltti, mikäli sitä on läsnä, ja nikkeli jäävät jäännökseen. Suodoksen erottamisen jälkeen voidaan vanadiini- ja molybdeenisuolat uuttaa tavalliseen tapaan kuten käyttämällä tertiääristä amiinia, minkä jälkeen seuraa alkaliseen liuokseen, kuten Na_2CO_3 -liuokseen, ravistamalla ottaminen.

Vanadiini voidaan sen jälkeen saostaa ammoniummetavanadaattina käyttämällä $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:a pH:n ollessa 8. Samoin voidaan molybdeeni saostaa ammoniumtetramolybdaattina käyttämällä HCl :a pH-arvossa noin 2,5.

Kuten piirroksessa on osoitettu, käsitellään NaCl -pasutettua, vedellä uutettua, käytetyn katalysaattorin jäännöistä noin 200 °C:n ja 300 °C:n väliseen lämpötilaan lämmitettynä ainakin tunnin ajan, mieluimmin yli 2 tuntia alkalisella liuoksella, kuten NaOH :lla. Seuraavaksi laimennetaan vedellä ja sen jälkeen liuosta keitetään pääasiassa kaiken alumiinin liukoisen suolan liuottamiseksi (NaAlO_2). Tämä reaktiovaihe voitaisiin myös suorittaa ylipaineessa noin 14...21 kg/cm^2 , jolloin reaktioaikaa voitaisiin lyhentää. Seos suodatetaan sen jälkeen, jolloin alumiini siirtyy suodokseen ja koboltti, mikäli sitä on läsnä, ja nikkeli jäävät jäännökseen. Alumiinia sisältävästä suodoksesta saadaan reagoittamalla hapon kanssa, kuten esim. H_2SO_4 :n kanssa pH-välillä 4...7, mieluimmin noin 6,4, kosteata $\text{Al}(\text{OH})_3$:a, mikä on erittäin sopivaa uuden rikinpoistokatalysaattorin valmistukseen.

NaOH :lla uutettu jäännös, joka sisältää kobolttia, mikäli sitä oli läsnä ja nikkeliä, voidaan myydä sen enempää käsittelemättä tai, jos halutaan, koboltti- ja nikkelimetallit voidaan erottaa siitä tavalliseen tapaan.

On ymmärrettävää, että vanadiini tai mikä tahansa edellä todettu aine

voitaisiin ottaa talteen seuraamalla vain niitä vaiheita, jotka ovat tarpeen juuri tämän halutun aineen saamiseksi.

Seuraavien esimerkkien tarkoituksena on valaista keksintöä.

Neljä näytettä käytetystä hydrosulfurointikatalysaattorista, joista jokainen sisälsi eri aineita erilaisissa suhteissa, oli lähtöaineina keksinnön mukaisessa menetelmässä. Näytteet, joille annettiin numerot 1, 2 ja 3 olivat mustia pallosia, joista 95 paino-% meni läpi 50 meshin U.S. standardiseulasta. Näytteen 4 muodostivat mustat suulakepuristeet, joiden läpimitta oli noin 0,8 mm ja pituus noin 4,8 mm. Suulakepuristeet olivat paloöljyn kyllästämiä ja niitä täytyi kuivata 110 °C:n uunissa 48 tuntia.

Kaikki neljä näytettä tutkittiin sekä kemiallisesti että spektrograafisesti ja analyysitulokset on esitetty taulukossa 1. Taulukosta näkyy, että näytteet 1...3 sisälsivät vanadiinia 21...44%, kun taas näyte 4 sisälsi vain noin 6% vanadiinia.

Taulukko 1

Kemiallinen analyysi

Näyte	1	2	3	4
	%	%	%	%
V ₂ O ₅	20,7	35,3	43,8	5,93
MoO ₃	7,77	6,57	5,33	8,28
Co	0,99	1,18	0,88	2,64
Ni	1,10	1,95	1,98	1,61
Al ₂ O ₃	*	29,5	23,9	42,8
SiO ₂	*	0,68	*	*
C	13,6	16,1	15,1	18,6
S	8,5	15,7	26,0	7,50

Taul. 1 jatk.

Spektrograafinen analyysi

Näyte	1	2	3	4
	%	%	%	%
Al	runsaasti	katso edellistä	katso edellistä	katso edellistä
B	0,002-0,02	--	0,002-0,02	0,004-0,04
Ca	0,01-0,1	0,02-0,2	0,02-0,2	0,03-0,3
Co	katso edellistä	katso edellistä	katso edellistä	katso edellistä
Cr	0,08-0,8	0,04-0,4	0,004-0,04	0,002-0,02
Cu	0,01-0,1	0,08-0,8	0,03-0,3	0,008-0,08
Fe	0,08-0,8	0,2-2,0	0,08-0,8	0,03-0,3
Ga	--	0,04-0,4	--	--
Mg	0,08-0,8	0,2-2,0	0,08-0,8	0,03-0,3
Mn	0,02-0,2	0,008-0,08	0,002-0,02	ei todettu
Mo	katso edellistä	katso edellistä	katso edellistä	katso edellistä
Na	0,1-1,0	0,08-0,8	0,08-0,8	0,2-2,0
Ni	katso edellistä	katso edellistä	katso edellistä	katso edellistä
Pb	0,01-0,1	0,03-0,3	0,01-0,1	0,1-1,0
Si	0,08-0,8	0,1-1,0	0,2-2,0	0,08-0,8
Sn	0,03-0,3	0,008-0,08	0,03-0,3	ei todettu
Ti	0,008-0,08	0,02-0,2	0,02-0,2	0,004-0,04
V	katso edellistä	katso edellistä	katso edellistä	katso edellistä

* ei analysoitu

Esimerkki 1

Näytteen 1 käytetty katalysaattori sijoitettiin kvartsiastiaan noin 3,2 mm korkuiseksi kerrokseksi ja kalsinoitiin kosteassa ilmakehässä 750 °C:ssa muhveliuunissa 4 tuntia. Kosteaa ilmakehää saatiin aikaan johtamalla ylimäärä kosteaa ilmaa astiassa olevan käytetyn katalysaattorin yli. Kalsinointivaihe suoritettiin mahdollisen hiilen olennaiseksi poistamiseksi katalysaattorista ennen sen johtamista pasutusvaiheeseen, koska hiilen tiedetään häiritsevän vanadiinin liukenemista pasutuksessa. Kalsinoitu jäännös, joka painoi noin 75%

katalysaattorin alkuperäisestä painosta, pasutettiin sen jälkeen 825 °C:ssa noin tunnin ajan NaCl:lla, jota oli 40% esikalsinoidun katalysaattorin painosta. Pasutus tapahtui muhveliuunissa, jossa ylimäärä kosteaa ilmaa johdettiin katalysaattorikerroksen yli. Pasutettu katalysaattori poistettiin uunista, jäähdytettiin ilmassa ympäristön lämpötilaan ja uutettiin sen jälkeen kiehuvalle vedelle. Tätä seurasi suodatus- ja pesuvaihe, minkä jälkeen lopullinen jäännös uunikuivattiin ja punnittiin ja suodos ja pesuvedet yhdistettiin ja mitattiin. Jäännöksen ja suodoksen analyysi osoitti, että 96,7% vanadiinista saatiin talteen melkein kaiken vanadiinin ja molybdeenin löytyessä vesiuutteesta, kun taas koboltti, nikkeli ja alumiini jäivät jäännökseen. Vesiuutteen ja suodatusjäännöksen spektrograafiset analyysit on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2

Uuttoliuos		Jäännös	
Aineet	Vaihteluarvo g/l	Aineet	Vaihteluarvo %:ina
Al	0,01-0,1	Al	runsaasti
Cr	0,02-0,2	Ba	0,001-0,01
Fe	0,002-0,02	Be	0,0004-0,004
Mo	0,4-4,0	Ca	0,01-0,1
Na	runsaasti	Co	1-10
Si	0,002-0,02	Cr	0,08-0,8
Sn	0,01-0,1	Fe	0,08-0,8
V ₂ O ₅ *	12,5	Mg	0,1-1,0
		Mn	0,02-0,2
		Mo	0,04-0,4
		Na	0,2-2,0
		Ni	1-10
		Pb	0,008-0,08
		Si	0,8-8,0
		Sn	0,008-0,08
		Ti	0,01-0,1
		V ₂ O ₅ *	1,46

* Kemiallinen analyysi

Muita epäpuhtauksia ei löytynyt
emissiospektrograafilla

Taulukon 2 tiedot osoittavat, että keksinnön mukaisella menetelmällä saatiin erinomaisesti erotetuksi koboltti, nikkeli ja alumiini vanadiinista ja molybdeenista, jotka sisältyivät käytettyyn katalyysaattoriin. Koska uuttoliuos sisälsi vain jälkiä muista metalli-ioneista, voidaan vanadiinin ja molybdeenin talteenottoon käyttää tavanomaisia menetelmiä.

Esimerkki 2

Viisiannosta näytteen 2 mukaisesta, taulukossa 1 esitetystä käytetystä katalyysaattorista, jotka painoivat kukin noin 32 g, kalsinoitiin samoin kuin esimerkissä 1, paitsi että lämpötila vaihteli 525 ja 725 °C:n välillä. Havaittiin, että lämpötila ei ollut kriittillinen, sen tuli vain olla riittävän korkea, koska kalsinoinnin tehtävänä oli vähentää olennaisesti katalyysaattorin hiilipitoisuutta. Kalsinoidun käytetyn katalyysaattorin analyysi osoitti, että vain noin 0,01% hiiltä oli läsnä kalsinoidussa aineessa.

Kalsinoitu, käytetty katalyysaattori pasutettiin käyttämällä NaCl:a niin kuin esimerkissä 1 on kuvattu paitsi, että lämpötilaa vaihdeltiin lämpötilan vaikutuksen määrittämiseksi vanadiinin liukenemiseen ja myös katalyysaattorin aluminiumoksidifaasiin. Vesiuutteen vanadiinipitoisuus analysoitiin ja jäännös analysoitiin alumiinioksidin suhteen. Tulokset on koottu taulukkoon 3.

Taulukko 3

Lämpötila °C	% NaCl *	V ₂ O ₅ % uutteessa	Al ₂ O ₃ :n muoto
525	60%	74	gamma
575	60%	85	gamma
625	60%	92	gamma
675	60%	95	gamma
725	60%	91	alfa

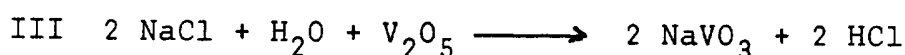
* laskettuna esikalsinoidun käytetyn katalyysaattorin painosta

Kuten taulukossa 3 on osoitettu, voidaan 95% vanadiinista saada liukenemaan 675 °C:ssa 60%:isella NaCl-pasutuksella aluminiumoksidin

pysyessä gammafaasissa, gammafaasin ollessa katalysaattoriin sopivin, koska Al_2O_3 :n alfafaasilla ei saada luonteenomaisia katalyyttisiä ominaisuuksia, jotka vaaditaan öljyn rikinpoistokatalysaattorilta. Pasutetun katalysaattorin jäännös pasutettiin uudelleen käyttämällä 25% NaCl 675 °C:n lämpötilassa kahden tunnin ajan, jolloin liukeni 3% lisää vanadiinia. Siten aikaansaatii riittävä vanadiinin liukeneminen 675 °C pasutuslämpötilassa ilman, että taulukon 1 näytteen 2 aluminiumoksidi muuttui alfa-muotoon.

Esimerkki 3

Kolme annosta taulukon 1 käytetyn katalysaattorin näytteestä 2, joista jokainen painoi noin 32 g, kalsinoitiin samoin kuin esimerkissä 1. Kalsinoitu katalysaattori pasutettiin sitten erisuuruisten NaCl-määrien kanssa, jotka vaihtelivat välillä 110...200% stökiometrisestä määrästä NaCl, joka tarvitaan muodostamaan NaVO_3 :a katalysaattorissa olevan V_2O_5 :n kanssa seuraavan reaktion mukaan:



NaCl-pasutus suoritettiin samoin kuin esimerkissä 1 ja vanadiinin uuttotulokset laskettiin myös niin kuin on kuvattu esimerkissä 1. Tulokset on esitetty taulukossa 4 ja osoittavat, että 96% vanadiinista saadaan liukenemaan yksinkertaisessa pasutuksessa käyttämällä 110% stökiometrisestä määrästä, joka tarvitaan yllä olevaan reaktioon.

Taulukko 4

NaCl *	Stökiometrisyys-%	V_2O_5 :sta uutteessa %
33	110	96
40	133	96
60	200	95

* laskettuna esikalsinoidun käytetyn katalysaattorin painosta

Alle 110% määrää NaCl stökiometrisestä määrästä, joka tarvitaan reaktioon III, voitaisiin käyttää, mutta saattaa olla, että silloin ei ole riittävästi NaCl muodostamaan Na_2MoO_4 :a katalysaattorin MoO_3 :sta. Noin 100% stökiometrisestä määrästä, joka tarvitaan edellä oleviin

reaktioihin I ja II, näyttäisi olevan alaraja, kun taas yli 200% stökiometrisestä määrästä näyttää olevan vailla vaikutusta vanadiinin ja molybdeenin erottumisen parantamisessa.

Esimerkki 4

Annos taulukon 1 käytetyn katalysaattorin näytteestä 2, joka painoi noin 31,8 g, kalsinoitiin ja pasutettiin sitten 33%:n kanssa NaCl (laskettuna esikalsinoidun katalysaattorin painosta) 725 °C:ssa yksi tunti.

Analyysi osoitti, että 95% vanadiinista oli liuennut tunnin aikana. Toinen näyte samasta käytetystä katalysaattorista kalsinoitiin samalla tavalla ja pasutettiin samoin kuin ensimmäinen annos, paitsi että pasutusaika pidennettiin kahdeksi tunniksi. Tämän kaksi tuntia pasutetun katalysaattorin analyysi osoitti, että 96% vanadiinista oli liuennut. Siten yhden tunnin pasutus 33 %:lla NaCl riittää liuottamaan vanadiinin tästä katalysaattorista pasutusajan pidennyksen lisätessä vanadiinin liukenemista heikosti. Pasutusaikaa voidaan vaihdella riippuen halutusta vanadiinin liukenemismäärästä.

Esimerkki 5

Käytettäessä taulukon 1 käytetyn katalysaattorin näytettä 3 ja seuraamalla esimerkin 1 suoritustapaa, voidaan saada 92% katalysaattorin vanadiinista liukenemaan yksinkertaisella pasutuksella 60%:n kanssa NaCl 625 °C:ssa kahden tunnin ajan. Jäännöksen uudelleen pasuttaminen niin kuin esimerkissä 2 on kuvattu käyttäen 25% NaCl voi lisätä vanadiinin kokonaisliukenemisen 98%:ksi.

Esimerkki 6

Neljä annosta taulukon 1 käytetyn katalysaattorin näytteestä 4, joista kukin painoi noin 32 g, kalsinoitiin ja pasutettiin kuten esimerkissä 1 on kuvattu paitsi, että pasutuslämpötila ja NaCl:n lisäys olivat taulukon 5 mukaiset. Taulukossa 5 on myös näytetty vanadiinin liukene- mistulokset ensimmäisestä pasutuksesta sekä vanadiinin liukeneminen toisesta pasutuksesta, joka on suoritettu siten kuin esimerkissä 2 on kuvattu. Luvut osoittavat, että 99% vanadiinista saadaan liukene- maan käytetystä katalysaattorista, joka sisältää vain 5,95% V_2O_5 . Kuitenkin korkeampi pasutuslämpötila on suositeltava silloin, kun kataly- saattorin V_2O_5 -pitoisuus laskee.

Taulukko 5

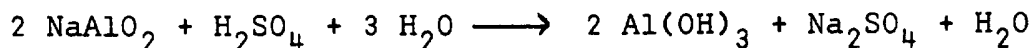
Lämpötila Kalsinointi- vaiheessa θ_C	NaCl-pasu- tuksessa θ_C	1. Pasutus - 2 t			2. Pasutus			Kaikkiaan V_2O_5 uutteessa %
		NaCl lisäys %	V_2O_5 jäännök- sessä %	V_2O_5 uutteessa %	NaCl lisäys %	V_2O_5 jäännök- sessä %	V_2O_3 uutteessa %	
575	575	60	3,60	66	25	2,00	52	84
625	625	60	2,90	73	25	1,18	64	90
675	675	60	1,50	86	25	0,75	5,4	94
825	825	60	0,69	94	25	< 0,05	> 99	> 99

Esimerkki 7

Kolme annosta NaCl-pasutetusta, vedellä uutetusta esimerkin 6 käytetystä katalysaattorin jäännöksestä (pasutettu 625 °C:ssa ja vastaten toista näytettä taulukossa 5, missä 90% V₂O₅:sta on uutettu) sekoitettiin vaihtelevien NaOH-määrien kanssa ja pidettiin yön yli 220 °C:n uunissa. Kovaksi kuivunut jäännös jauhettiin sitten ja uutettiin kiehuvalle vedelle tunnin ajan, minkä jälkeen se suodatettiin. Uunissa kuivattu jäännös ja suodos analysoitiin sitten Al₂O₃:n suhteen. Tulokset on esitetty taulukossa 6 ja osoittavat, että 88% aluminiumoksidista voidaan liuottaa NaAlO₂:ksi käyttämällä 0,9 kg NaOH/kg jäännöstä tai 1,4 kg NaOH/kg liuennutta Al₂O₃:a. Suodos ei sisältänyt kobolttia tai nikkeliä, kuten on osoitettu spektrograafianalyysin avulla.

Taulukon 6 kokeen 3 suodoksen pH säädettiin H₂SO₄:n avulla 6,4:ksi ja keitettiin sen jälkeen 15 minuuttia. Liuos suodatettiin sen jälkeen ja jäännös pestiin vedellä, minkä jälkeen jäännöksessä oli 3% Na.

Reaktiossa:



saatu kostea Al(OH)₃ lietetettiin uudelleen, keitettiin ja suodatettiin jälleen. Kemiallisella analyysillä todettiin 0,02% Na kun taas spektrograafinen analyysi osoitti alumiinin lisäksi 0,03...0,3% Ga, 0,2...2,0% Mo; 0,02...0,2% Pb; 0,04...0,4% Si ja 0,4...4,0% V. Märkä Al(OH)₃, joka vastaa noin 9% kuivaa Al₂O₃, todettiin oikein sopivaksi alumiinilähteeksi uuden rikinpoistokatalysaattorin valmistuksessa.

Taulukko 6

Koe no	kg/kg Al_2O_3 jäännöksessä	kg/kg Al_2O_3 liuenneena	% Al_2O_3 liuennut $\text{NaAl}/_2$:ksi	Jäännöksen spektro- graafinen analyysi
1	0,60	1,4	58	runsaasti Al, 0,8-8,0 % Ni, 0,8-8,0 % Co
2	0,90	1,4	88	2-20% A, 0,8-8,0 % Ni 0,8-8,0 % Co
3	1,20	2,0	81	40,6% Al_2O_3 * 7,2% Ni * 7,9% Co *

* kemiallisella analyysillä

Esimerkki 8

Seitsemän annoksen NaCl-pasutettua, vedellä uutettua esimerkin 6 mukaisen käytetyn katalysaattorin jätettä, jotka sisälsivät erilaisia määriä Al_2O_3 , annettiin reagoida NaOH-liuosten kanssa, joilla oli erilaiset väkevyydet, NaAlO_2 :n muodostamiseksi Parrin 2 litran vetoisessa sekoitetussa autoklaavissa 123°C :n ja 250°C :n välillä olevissa lämpötiloissa ylipaineen ollessa jopa 21 kg/cm^2 . Halutun reaktioajan autoklaavissa kuluttua sisältö laimennettiin vedellä, jota käytettiin 750 ml alkuperäisen jätteen 100 g kohti, ja keitettiin tunti ennen suodatusta. Jäännös pestiin 500 ml:lla vettä alkuperäisen jätteen 100 g kohti. Näiden kokeiden tulokset on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7

Koe no	Aika tuntia	Lämpö- tila °C	Paine	NaOH käytetty g/l	g/g Al_2O_3 nesteesä	% Al_2O_3 muutettu NaAlO_2 :ksi
1	5	123	0	540	2,4	35
2	6	250	300	540	2,4	95
3	2	250	300	540	2,4	96
4	2	250	300	540	1,8	81
5	2	250	300	540	1,4	72
6	2	220	200	540	1,2	66
7	2	250	300	450	1,8	81

Koe osoittaa, että säädetyissä olosuhteissa voidaan 96% jätteiden Al_2O_3 :sta muuttaa NaAlO_2 :ksi.

Taulukon 7 kokeiden 2...6 suodosten spektrograafiset tulokset on esitetty taulukossa 8. Nämä tulokset osoittavat havainnollisesti, että nikkeliä ei ole liuennut lainkaan ja kobolttia vain mitätön määrä. Jäännöksen koboltti ja nikkeli voitaisiin myydä konsentraattina tai voidaan käsitellä edelleen tavallisilla menetelmillä nikkeli- ja kobolttimetallin valmistamiseksi.

Taulukko 8

Suodokset taulukon 7 kokeista, no	Vaihtelurajat grammoina litraa kohti					
	2	3	4	5	6	
Al	64 **	65 **	55 **	52 *	40,6*	
Be	0,0002-0,002	0,0002-0,002	0,0002-0,002	0,0002-0,002	ei ole	
Ca	0,002-0,02	ei ole	0,002-0,02	0,006-0,06	0,002-0,02	
Cu	ei ole	0,006-0,06	ei ole	0,002-0,02	ei ole	
Co	0,004-0,04	ei ole	ei ole	0,002-0,02	0,006-0,06	
Fe	0,004-0,04	ei ole	ei ole	0,02-0,2	0,002-0,02	
Mo	0,6-6,0	0,6-6,0	1-10	1-10	1-10	
Na	runsaasti	runsaasti	runsaasti	runsaasti	runsaasti	
Ni	ei ole	ei ole	ei ole	ei ole	ei ole	
Pb	0,002-0,02	0,1-1,0	0,01-0,1	0,1-1,0	0,01-0,1	
Si	1-10	0,1-1,0	0,04-0,4	0,06-0,6	0,06-0,6	
Sn	0,001-0,01	0,001-0,01	0,002-0,02	0,004-0,04	0,001-0,01	
Ti	0,0006-0,006	0,001-0,01	ei ole	ei ole	0,0006-0,006	
V	1-10	2-20	0,4-4,0	1-10	2-20	

* Kemiallisella analyysillä

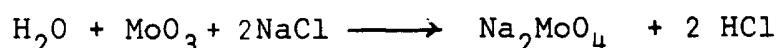
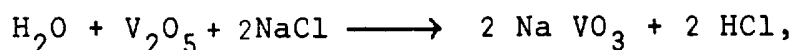
** kalsinoitu arvo laskettuna jännöksen Al_2O_3 :sta

Muita epäpuhtauksia ei todettu emissiospektrograafilla.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä vanadiinin, molybdeenin, aluminiumoksidin sekä koboltin ja/tai nikkelin talteenottamiseksi loppuunkäytetystä hydraavan rikinpoiston katalysaattorista, t u n n e t t u siitä, että

- a) loppuunkäytetty hydraavan rikinpoiston katalysaattori, joka sisältää vanadiinia, molybdeenia, aluminiumoksidia sekä nikkeliä ja/tai kobolttia, kalsinoidaan sen mahdollisesti sisältämän hiilimäärän pienentämiseksi hiilipitoisuuteen, joka on alle n. 0,10%,
- b) kalsinoitu loppuunkäytetty katalysaattori pasutetaan NaCl:n kanssa lämpötilan ollessa 525 ja 925 °C:n välillä ja käsittelyajan ollessa välillä 1 ja 4 tuntia pääosan siinä olevan vanadiinin ja molybdeenin liuottamiseksi, jolloin mainittua NaCl:a lisätään määrässä, joka on 10 ja 60 paino-% välillä vaiheen a) mukaisesta kalsinoidusta loppuunkäytetystä katalysaattorista, ja sitä on läsnä 100...200% suuruinen määrä stökiometrisestä määrästä, joka tarvitaan molempiin seuraavista reaktioista:



- c) pasutettu, kalsinoitu, loppuunkäytetty katalysaattori uutetaan vedellä vanadiinin ja molybdeenin pääosalliseksi siirtämiseksi suodokseen ja aluminiumoksidin, nikkelin ja koboltin, mikäli niitä on läsnä, pysyttämiseksi jäännöksessä,
- d) erotetaan suodos jäännöksestä,
- e) uutetaan vanadiinin ja/tai molybdeenin suodoksesta,
- f) vedelläuuttamisjäännös saatetaan reagoimaan NaOH-liuoksen kanssa lämpötilan ollessa 200 ja 300 °C välillä yli 2 tunnin ajan ja ylipaineen ollessa 14...21 kg/cm² pääasiallisesti kaikkien jäännöksessä olevien liukenevien aluminiumsuolojen liuottamiseksi,
- g) suodatetaan NaOH-reaktiolla saatu liuos alumiinin siirtämiseksi suodokseen ja nikkelin ja/tai koboltin jättämiseksi jäännökseen,
- h) saatetaan alumiinia sisältävä suodos reagoimaan H₂SO₄:n kanssa pH:n ollessa 4 ja n. 7 välillä Al(OH)₃:n saostamiseksi ja
- i) erotetaan saostunut Al(OH)₃ suodoksesta.

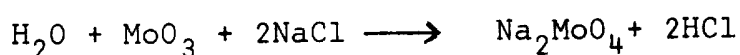
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheen d) jälkeen toistetaan vaiheet b)...d) ainakin kerran vaiheen d) jäännökselle.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vanadiini ja molybdeenin uutetaan vaiheessa e) käyttämällä tertiääristä amiinia ja sen jälkeen otetaan talteen alkaliliuokseen ravistamalla sen kanssa.

Patentkrav

1. Förfarande för utvinning av vanadin, molybden, aluminiumoxid och åtminstone en av kobolt och nickel, från en förbrukad hydrodesulfureringskatalysator, k ä n n e t e c k n a t av att man:

- a) kalcinerar en förbrukad hydrodesulfureringskatalysator innehållande vanadin, molybden, aluminiumoxid och åtminstone en av nickel och kobolt, för att reducera kolmängden däri till en kolhalt mindre än ca 0,10%,
- b) rostar den kalcinerade förbrukade katalysatorn med NaCl vid en temperatur mellan 525 och 925 °C under en tidsperiod mellan 1 och 4 timmar för att i huvudsak lösliggöra vanadin och molybden däri, varvid nämnda NaCl tillsättes i en mängd mellan 10 och 60 vikt-% av den kalcinerade förbrukade katalysatorn enligt steg a) och är närvarande i en mängd mellan 100 och 200 % av den stökiometriskas mängd som är nödvändig för båda av följande reaktioner:



- c) med vatten lakar den rostade kalcinerade förbrukade katalysatorn för att i huvudsak överföra vanadin och molybden till filtratet under kvarhållande av aluminiumoxid, nickel och kobolt, om närvarande, i återstoden,
- d) separerar filtratet från återstoden,
- e) extraherar åtminstone en av vanadin och molybden från filtratet,
- f) omsätter återstoden från vattenlakningen med en lösning av NaOH vid en temperatur mellan 200 och 300 °C under en tidsperiod av mer än ca 2 timmar och under ett övertryck mellan 14 och 21 kg/cm² för att i huvudsak upplösa alla lösliga salter av aluminium i nämnda återstod,
- g) filtrerar den genom NaOH-reaktionen erhållna lösningen för att överföra aluminiumet till filtratet under bibehållande av åtminstone en av nickel och kobolt i återstoden,

- h) omsätter det aluminiumhaltiga filtratet med en H_2SO_4 vid ett pH av mellan 4 och ca 7 för att utfälla $Al(OH)_3$ och
i) separerar utfälld $Al(OH)_3$ från filtratet.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att efter steg d) stegen b) t.o.m. d) upprepas åtminstone en gång på återstoden från steg d).

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att extraheringen av vanadin och/eller molybden enligt steg e) genomföres med användning av en tertiär amin följt av tillvaratagning i en alkalisk lösning medelst omskakning därmed.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Itävalta-Österrike(AT) 281 436.
USA(US) 3 539 290.

