

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA CHEMII NIEORGANICZNEJ, ANALITYCZNEJ I ELEKTROCHEMII



Politechnika
Śląska

mgr inż. Ewa Szydłowska – Braszak

Inżynieria Chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Opracowanie innowacyjnej technologii odzysku molibdenu
i innych metali ze zużytych katalizatorów
przemysłu petrochemicznego**

Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Piotr Dydo

Opiekun pomocniczy: dr hab. inż. Katarzyna Leszczyńska-Sejda

Gliwice 2025



Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Praca realizowana w ramach Doktoratu Wdrożeniowego

V Edycji programu MNiSW



Łukasiewicz

Instytut Metali Nieżelaznych

Praca była współfinansowana ze środków subwencyjnych podmiotu zatrudniającego doktoranta Sieć
Badawczą Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych

Z całego serca dziękuję prof. dr hab. inż. Piotrowi Dydo
oraz dr hab. inż. Katarzynie Leszczyńskiej-Sejda
za pomoc, życzliwość i cierpliwość podczas realizacji tej pracy

Wyrazy wdzięczności kieruję także
do Dyrekcji Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych
za możliwość realizacji doktoratu wdrożeniowego
oraz do wszystkich, którzy mnie wspierali

Spis treści

1. WSTĘP
2. ANALIZA LITERATURY
 - 2.1 Metody odzysku metali ze zużytych katalizatorów przemysłu petrochemicznego
 - 2.2 Metody odzysku molibdenu
 - 2.2.1 Sposoby odzysku molibdenu z zastosowaniem procesów pirometalurgicznych
 - 2.2.1.1 Spiekanie z węglanem sodu
 - 2.2.1.2 Wytapianie
 - 2.2.1.3 Prażenie utleniające
 - 2.2.1.4 Prażenie z chlorowaniem
 - 2.2.2 Metody hydrometalurgiczne
 - 2.2.2.1 Ługowanie roztworami wodorotlenku sodu
 - 2.2.2.2 Ługowanie roztworami wodorotlenku potasu
 - 2.2.2.3 Ługowanie roztworami węglanu sodu
 - 2.2.2.4 Ługowanie kwasem chlorowodorowym
 - 2.2.2.5 Ługowanie kwasem siarkowym(VI)
 - 2.2.2.6 Ługowanie kwasem azotowym(V)
 - 2.2.2.7 Ługowanie mieszaniną kwasów
 - 2.2.2.8 Wymiana jonowa
 - 2.2.2.9 Ekstrakcja rozpuszczalnikowa
 - 2.2.2.10 Sorpcja z zastosowaniem węgla aktywnego
 - 2.2.3 Sposoby odzysku molibdenu z wykorzystaniem procesów bioługowania
 - 2.2.3.1 Bioługowanie molibdenu z wykorzystaniem grzybów
 - 2.2.3.2 Bioługowanie molibdenu z wykorzystaniem bakterii
 - 2.3 Podsumowanie metod odzysku molibdenu
 - 2.4 Metody odzysku niklu
 - 2.4.1 Ługowanie niklu kwasami mineralnymi
 - 2.4.2 Odzysk niklu z zastosowaniem procesu wymiany jonowej
 - 2.4.3 Odzysk niklu z zastosowaniem procesu ekstrakcji rozpuszczalnikowej
 - 2.5 Metody odzysku kobaltu
 - 2.5.1 Ekstrakcja rozpuszczalnikowa kobaltu z roztworów powstałych po ługowaniu odpadowego katalizatora
 - 2.6 Podsumowanie metod odzysku niklu i kobaltu

- 2.7 Gospodarka metalami odzyskiwanymi ze zużytych katalizatorów przemysłu petrochemicznego w aspekcie zasobów naturalnych, recyklingu, produkcji i zastosowań przemysłowych.
 - 2.7.1 Analiza rynku molibden
 - 2.7.2 Analiza rynku niklu
 - 2.7.3 Analiza rynku kobaltu
- 3. TEZY, CELE I ZAKRES PRACY
 - 3.1 Tezy pracy
 - 3.2 Cel i zakres pracy
- 4. METODYKA BADAŃ
 - 4.1 Metodyka badań nad procesem prażenia zużytych katalizatorów petrochemicznych
 - 4.2 Metodyka badań nad alkalicznym ługowaniem molibdenu(VI) z wyprażonego katalizatora
 - 4.3 Metodyka badań nad wytrącaniem kwasu molibdenowego(VI) z roztworów po alkalicznym ługowaniu
 - 4.4 Metodyka badań ługowania kobaltu i niklu z pozostałości stałej po uprzednim ługowaniu molibdenu
 - 4.5 Metodyka badań nad wydzieleniem związków niklu i kobaltu z roztworów po ługowaniu kwasowym
 - 4.5.1 Badania nad zastosowaniem ekstrakcji rozpuszczalnikowej jako metody wstępnego usuwania zanieczyszczeń z roztworów procesowych
 - 4.5.2 Wytrącanie koncentratów niklu i kobaltu
- 5. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ
 - 5.1 Charakterystyka surowca stosowanego w badaniach
 - 5.2 Omówienie wyników prażenia zużytych katalizatorów petrochemicznych
 - 5.2.1 Wyniki badań prób prażenia zużytych katalizatorów petrochemicznych przeprowadzonych w skali przemysłowej
 - 5.3 Omówienie wyników badań ługowania alkalicznego związków molibdenu z wyprażonego katalizatora
 - 5.3.1 Analiza wyników prób ługowania molibdenu w skali przemysłowej
 - 5.4 Omówienie wyników wydzielania H_2MoO_4 z ługu alkalicznego
 - 5.4.1 Omówienie wyników prób przemysłowych wytrącania kwasu molibdenowego(VI)
 - 5.5 Omówienie wyników badań ługowania niklu i kobaltu

- 5.6 wyników badań ługowania wybranych metali towarzyszących
 - 5.6.1 Analiza wyników ługowania niklu i kobaltu
- 5.6 Badania nad selektywnym odzyskiem niklu i kobaltu metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej
- 5.7 Wydzielanie koncentratu niklu i kobaltu
- 5.8 Analiza rezultatów projektu w aspekcie nowości proponowanych rozwiązań
- 5.9 Schemat technologiczny opracowanej technologii przemysłowej
- 6. WDROŻENIE OPRACOWANEJ TECHNOLOGII DO WARUNKÓW PRZEMYSŁOWYCH
- 7. WNIOSKI
 - 7.1 Odpowiedź na tezy pracy
 - 7.2 Wnioski poznawcze
 - 7.3 Wnioski uylitarne
- 8. SPIS TABEL
- 9. SPIS RYSUNKÓW
- 10. SPIS SYMBOLI I SKRÓTÓW
- 11. LITERATURA
- 12. WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO
 - 12.1 Artykuły naukowe
 - 12.2 Rozdziały w monografiach naukowych
 - 12.3 Konferencje naukowe
 - 12.4 Projekty badawcze
 - 12.5 Patenty udzielone
 - 12.6 Nagrody i wyróżnienia
 - 12.7 Szkolenia

1. WSTĘP

W ostatnich dekadach obserwuje się dynamiczny postęp cywilizacyjny, wynikający z intensywniej integracji nowoczesnych technologii oraz cyfryzacji. Współczesna rzeczywistość ulega rewolucyjnym przemianom dzięki możliwościom, jakie dają sztuczna inteligencja i uczenie maszynowe, umożliwiając m.in. analizę danych Big Data, szerokie zastosowanie algorytmicznych systemów generowania i przetwarzania tekstu (np. ChatGPT) oraz tworzenie wirtualnych walut przy wykorzystaniu kryptografii. Nowoczesne technologie manifestują się również poprzez rozwój pojazdów autonomicznych, elektromobilności, komputerów kwantowych oraz odnawialnych źródeł energii. Bezprecedensowa ewolucja XXI wieku niesie ze sobą liczne korzyści, ale również generuje nowe zagrożenia. Globalizacja i dobrobyt nowoczesnego społeczeństwa, wiążą się z ekspansją rynków, wzrostem konkurencyjności oraz rozwojem złożonych łańcuchów dostaw [1], opartych na ograniczonych zasobach surowców mineralnych [2]. W związku z ośmiokrotnym wzrostem światowej konsumpcji prognozuje się, że do 2050 roku zużycie zasobów mineralnych zwiększy się trzykrotnie [1]. Intensywny rozwój technologiczny implikuje konieczność ciągłego zabezpieczania surowców zawierających materiały strategiczne i krytyczne, a także równoważenia zmian klimatycznych, m.in. poprzez odzysk metali z surowców wtórnych z zastosowaniem technologii niskoemisyjnych. Wobec tych wyzwań kluczowe staje się wdrażanie nowatorskich strategii gospodarowania surowcami w modelu gospodarki o obiegu zamkniętym oraz zwiększenie efektywności procesów recyklingu.

Niniejsza rozprawa koncentruje się na problematyce odzysku molibdenu oraz metali towarzyszących, takich jak nikiel i kobalt, z odpadowych katalizatorów przemysłu petrochemicznego. Podejmowane zagadnienie wpisuje się w aktualne trendy rewolucji przemysłowej, gdyż dotyczy odzysku ww. materiałów strategicznych (Ni) i krytycznych (Co) dla UE z surowców wtórnych, co przyczynia się do ochrony środowiska naturalnego. Według dostępnych danych, rocznie powstaje od 150 do 200 tysięcy ton zużytych katalizatorów petrochemicznych [3-6]. Utylizacja tych odpadów jest konieczna, ponieważ zostały one sklasyfikowane jako niebezpieczne odpady przemysłowe [6-9], zawierające związki siarki, metale ciężkie oraz węglowodory [10-12] i przede wszystkim stanowią istotne wtórne źródło molibdenu i innych metali [13-15].

Kluczowe znaczenie dla rozwoju współczesnej gospodarki ma molibden, który z uwagi na odporność na wysokie temperatury i korozję, pełni istotną funkcję w technologii stopów specjalnych wykorzystywanych w energetyce jądrowej, przemyśle petrochemicznym

oraz w zaawansowanych konstrukcjach inżynierskich [16]. Dzięki swojej stabilności chemicznej oraz wysokiej wytrzymałości w ekstremalnych warunkach, molibden jest stosowany między innymi do produkcji rdzeni reaktorów jądrowych [16], stali, części samolotów, silników przemysłowych [17-18] czy katalizatorów stosowanych w procesach hydroodsiarczania produktów ropy naftowej [5, 19]. Odniesienie wydobycia molibdenu do jego zasobów geologicznych nieuchronnie prowadzi do wyczerpania rezerw tego pierwiastka w ciągu najbliższych 50 – 100 lat [17]. By zapewnić kolejnym pokoleniom dostęp do molibdenu należy zwiększyć recyklingu tego metalu z obecnych 20% do minimum 80% [17] i przede wszystkim radykalnie ograniczyć wydobycie [20, 21, 22].

Z kolei nikiel i kobalt ze względu na swoje unikalne właściwości fizykochemiczne, odgrywają fundamentalną rolę w procesach umożliwiających realizację celów zrównoważonego rozwoju, warunkując rozwój przemysłu elektronicznego, energetyki odnawialnej i transportu. Oba metale są czołowymi składnikami baterii i akumulatorów, przez co znajdują zastosowanie w elektromobilności i systemach magazynowania energii [23, 24]. Technologie te odgrywają kluczową rolę w redukcji emisji gazów cieplarnianych w sektorach transportu i energetyki [22].

W ramach projektu opracowano skuteczną metodę przetwarzania zużytych katalizatorów petrochemicznych, prowadzącą do odzysku molibdenu, niklu i kobaltu. Opracowana technologia koncentruje się na nowatorskiej efektywnej metodzie otrzymywania kwasu molibdenowego(VI), poprzez prażenie utleniające zużytego katalizatora petrochemicznego, jego ługowanie wodorotlenkiem sodu oraz odzyskiwanie molibdenu z ługu zasadowego. Nikiel i kobalt odzyskiwane są z pozostałości po ługowaniu molibdenu w procesie wymywania kwasem siarkowym(VI) oraz strącania osadów o charakterze tlenkowym.

Analiza przeprowadzonych badań wskazuje, że opracowana metoda pozwala na efektywny odzysk molibdenu, co może stanowić istotny krok w kierunku zwiększenia skali recyklingu tego metalu i ograniczenia konieczności jego pierwotnego wydobycia. Sposób, z uwagi na istotny potencjał komercjalizacji oraz bezkonkurencyjny charakter, został wdrożony do działalności gospodarczej Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Metali Nieżelaznych w Legnicy. Niniejszą pracę przygotowano w ramach programu Doktorat Wdrożeniowy, edycja nr 5, projekt nr DWD/5/0626/2021, w latach 2021 – 2025.

2. ANALIZA LITERATURY

2.1 Metody odzysku metali ze zużytych katalizatorów przemysłu petrochemicznego

Katalizatory stosowane w przemyśle petrochemicznym odgrywają kluczową rolę w procesach rafinacji ropy naftowej, umożliwiając produkcję paliw o niskiej zawartości siarki [7, 25]. Proces ten, znany jako hydro-odsiarczanie (HDS), prowadzony jest przy wykorzystaniu siarczkowych katalizatorów Co(Ni) – Mo(W) osadzonych na porowatej macierzy tlenku glinu, mieszaninie zeolitów lub węgla aktywnych [7, 25-26]. Kryształy MoS₂ w katalizatorach o wysokiej aktywności występują jako jednowarstwowe płytki S–Mo–S o średnim rozmiarze wynoszącym od 2 nm do 3 nm [25]. Dodatkowo, obecność Co lub Ni w MoS₂ zwiększa reaktywność katalizatora, a ze względu ilości Co lub Ni w stosunku do Mo, pierwiastki te są czasem uznawane za promotory, a nie niezależne katalizatory [25, 27].

W trakcie eksploatacji katalizatory ulegają różnorodnym przemianom prowadzącym do ich dezaktywacji, w tym spiekaniu fazy aktywnej, osadzaniu koksu wynikającemu z obecności asfaltenów oraz akumulacji zanieczyszczeń ropy naftowej [25, 28-32]. Okres eksploatacji katalizatorów w instalacji hydro-odsiarczania wynosi od 3 do 7 lat, po czym z powodu utraty właściwości katalitycznych stają się odpadami niebezpiecznym [28-30]. Zużyte katalizatory są najczęściej deponowane na składowiskach odpadów [6], gdzie – ze względu na obecność siarki – stwarzają ryzyko samozapłonu, pożaru oraz emisji toksycznych gazów [33]. Ponadto, ze względu na obecność niklu oraz związków policyklicznych aromatycznych, klasyfikowane są one również jako odpady o charakterze rakotwórczym [33]. Jednak z uwagi na skład chemiczny zużytych katalizatorów petrochemicznych, które oprócz tlenku glinu i siarki, zawierają znaczące ilości molibdenu, niklu i kobaltu, są one cennym źródłem wtórnym tych pierwiastków [14, 34].

Tematyka zagospodarowania zużytych katalizatorów petrochemicznych oraz odzysku pierwiastków Mo, Ni i Co doczekała się licznych publikacji [3, 6-10, 15, 18, 22, 33]. Metody odzysku pierwiastków zostały opracowane zarówno w ramach operacji pirometalurgicznych, jak i hydrometalurgicznych, które wzajemnie się uzupełniają. Szczegółowo opisano procesy przerobu ogniowego, ługowania, ekstrakcji oraz wymiany jonowej. Poniżej przedstawiono charakterystykę oraz ocenę omawianych metod.

2.2 Metody odzysku molibdenu

Metody odzysku molibdenu z zużytych katalizatorów przemysłu petrochemicznego można podzielić na pirometalurgiczne, hydrometalurgiczne oraz bioługowanie.

Metody pirometalurgiczne umożliwiają efektywną konwersję MoS_2 , obecnego w odpadzie, do bardziej reaktywnych związków, takich jak MoO_3 lub Na_2MoO_4 , które mogą być dalej poddawane reakcjom chemicznym. Procesy te wymagają jednak zastosowania dodatkowych operacji jednostkowych w celu separacji i oczyszczenia odzyskanego molibdenu.

Metody hydrometalurgiczne obejmują procesy ługowania molibdenu przy użyciu kwasów, zasad lub soli, a następnie stosowanie technik separacyjnych, takich jak adsorpcja, wymiana jonowa, ekstrakcja rozpuszczalnikowa oraz metoda strącania z roztworu, w celu uzyskania produktów o wysokiej czystości.

Metody bioługowania bazują na wykorzystaniu mikroorganizmów takich jak bakterie i grzyby, służących do selektywnego ługowania molibdenu z zużytych katalizatorów. Procesy te stanowią obiecującą alternatywę dla tradycyjnych metod chemicznych, oferując potencjalnie niższe koszty operacyjne oraz mniejszy negatywny wpływ na środowisko.

2.2.1 Sposoby odzysku molibdenu z zastosowaniem procesów pirometalurgicznych

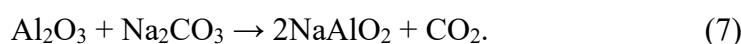
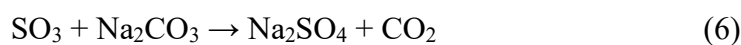
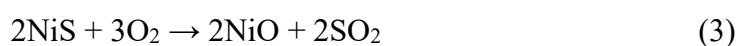
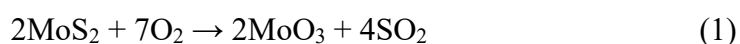
W procesach pirometalurgicznych stosowanych w recyklingu odpadowych katalizatorów petrochemicznych, takich jak prażenie, spiekanie z dodatkami, przetop czy utlenianie, dochodzi do istotnych przemian fazowych związków chemicznych zawartych w katalizatorach. W ich rezultacie otrzymywane są substancje chemiczne w bardziej reaktywnych formach takich jak tlenek molibdenu(VI) czy sole molibdeniany(VI), co ułatwia dalszą obróbkę w operacjach hydrometalurgicznych [6, 35-36]. Ponadto w efekcie zastosowania wysokich wartości temperatury możliwe jest skuteczne usuwanie zanieczyszczeń takich jak siarka i chlor oraz substancji organicznych [37].

2.2.1.1 Spiekanie z węglanem sodu

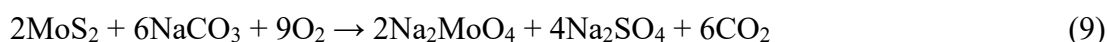
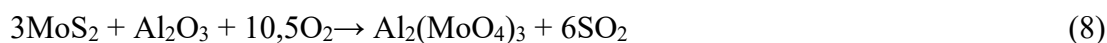
Spośród metod pirometalurgicznego odzysku molibdenu z zużytych katalizatorów przemysłu petrochemicznego, prażenie przy wykorzystaniu węglanu sodu uważane jest za jedną z najbardziej skutecznych sposobów [6, 35]. W literaturze opisano spiekanie zużytego katalizatora z węglanem sodu w zakresie temperatury wynoszącym od 450°C do 950°C,

w zależności od ilości Na_2CO_3 oraz czasu reakcji [6, 38-39]. Miarą efektywność procesu była wydajności ługowania molibdenu z otrzymanego spieku za pomocą wody [40] wynosząca do 99,1% Mo [41]. Separacja molibdenu przy użyciu Na_2CO_3 zależy od wartości temperatury oraz udziału masowego węglanu sodu [42-43]. W temperaturze 500°C , przy zastosowaniu 20% masowych Na_2CO_3 , uzyskano około 82% odzysku molibdenu [42]. Zmniejszenie zawartości sody do 10% masowych, przy jednoczesnym podwyższeniu temperatury do 575°C , pozwoliło na zwiększenie wydajności separacji molibdenu do 98% [42].

Przebieg procesu prażenia w temperaturze poniżej 600°C prowadzi początkowo do powstania tlenków metali, które następnie reagują z węglanem sodu, według następujących reakcji [44]:



W warunkach wyższych wartości temperatur wynoszących od 600°C do 700°C , możliwa jest reakcja pomiędzy siarczkiem molibdenu(VI) a tlenkiem glinu prowadząca do powstania $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ [41, 43, 45]. Powstały molibdenian(VI) glinu, poddany prażeniu w obecności sodu w temperaturze około 950°C , ulega następnie konwersji do Na_2MoO_4 , zgodnie z reakcjami [41, 43, 45]:



Proces prażenia katalizatorów w obecności węglanu sodu był badany z wykorzystaniem urządzenia mikrofalowego w aspekcie szybkość odwęglania i wiązania siarki oraz separacji molibdenu od glinu [44]. Określono skuteczność prażenia zużytego katalizatora petrochemicznego, przez ogrzewanie mikrofalowe w powietrzu z dodatkiem Na_2CO_3 w zakresie wartości temperatury od 450°C do 650°C [44]. Eksperymentalnie ustalono,

że prażenie mikrofalowe w temperaturze 650°C, w czasie 45 minut oraz przy użyciu węgla sodu odpowiadającego stosunkowi masowemu $\text{Na}_2\text{CO}_3/(\Sigma \text{ Mo, V, S})$ -1,25 pozwala otrzymać materiał, z którego odzysk Mo w procesie wmywania wodą wynosi 99%, przy jednoczesnym odzysku 8% Al [44].

2.2.1.2 Wytapianie

Bezpośrednie wytapianie molibdenu z odpadowych katalizatorów przemysłu petrochemicznego może być prowadzone w atmosferze redukcyjnej w zakresie wartości temperatury wynoszącej od 1500°C do 1700°C, przy udziale węgla oraz CaO [43]. W wyniku tego procesu wytwarzane stopy metali zbierają się w dolnej części pieca, podczas gdy tlenek glinu(III) tworzy nierozpuszczalną w stopionym metalu warstwę żużla [43]. Wydajność odzysku molibdenu w procesie redukcji wynosi około 93% [43].

Proces wytapiania stopów metali prowadzono także z katalizatorów petrochemicznych poddanych wcześniej kalcynacji w temperaturze od 760°C do 870°C [43]. Wyprażone katalizatory poddawano procesowi stapiania, w piecu łukowym w obecności złomu żelaza, w temperaturze od 1650°C do 2400°C [43]. Zarówno w procesie kalcynacji, jak i stapiania następowała kontrolowana sublimacja tlenku molibdenu(VI) który, po wychwyceniu z zastosowaniem filtratów tkaninowych, stanowił produkt handlowy [43]. Wydajność odzysku molibdenu wynosiła ponad 85% [43]. Jednocześnie uzyskiwano stop metaliczny niklu oraz kobaltu z odzyskiem rzędu około 99%, a także żużel zawierający Al_2O_3 [43].

2.2.1.3 Prażenie utleniające

Proces prażenia utleniającego zużytego katalizatora petrochemicznego stosowany był w celu utlenienia siarczków metali obecnych w katalizatorze do tlenków oraz wypalenie zanieczyszczeń organicznych. Zabieg ten był stosowany jako operacja przygotowawcza przed kolejnymi etapami odzysku molibdenu w procesach ługowania [43-44].

W wyniku przeprowadzonego prażenia molibden uzyskiwany był w formie MoO_3 , zgodnie z reakcją chemiczną [48]:



Dobór temperatury prażenia zużytych katalizatorów petrochemicznych był ściśle uzależniony od zakładanego celu procesu, w szczególności od optymalizacji wydajności odzysku molibdenu i glinu. Eksperymenty prażenia w atmosferze powietrza dowiodły, że MoS_2 zaczynał się stopniowo utleniać w temperaturze 400°C [49-50] i osiągał całkowite utlenienie w temperaturze 650°C [50]. Procesowi prażenia katalizatorów molibdenowych w temperaturze powyżej 400°C towarzyszyło tworzenie tlenków mieszanych (molibdenianów, glinianów i glinokrzemianów kobaltu(II) lub niklu(II)), które charakteryzowały się odpornością na działanie wysokich wartości temperatury [51-52]. W przypadku dążenia do maksymalizacji odzysku molibdenu, najbardziej efektywne okazały się wartości temperatury prażenia poniżej 600°C [22, 49, 51, 53] lub równe 600°C [22, 50, 54]. W tym zakresie temperatury następowała skuteczna konwersja MoS_2 do MoO_3 , przy jednoczesnym ograniczeniu strat molibdenu w postaci sublimującego tlenku molibdenu(VI) do akceptowalnego poziomu.

Niemniej jednak, we wskazanych powyżej wartościach temperatury prażenia Al_2O_3 , będący nośnikiem katalizatora, zachowywał swoją aktywną chemicznie formę ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), co skutkowało jego współługowaniem na przykład podczas kolejno prowadzonego etapu ekstrakcji molibdenu zasadami. Próby zwiększenia selektywności odzysku molibdenu względem glinu dowiodły, że najkorzystniejszą temperaturą prażenia zużytych katalizatorów petrochemicznych było 1000°C [50]. Wykazano, że podczas prażenia w tej temperaturze, matryca katalizatora ulega całkowitej przemianie z przejściowej fazy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ w stabilną chemicznie w warunkach zasadowych odmianę $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [50]. Jednakże wyższe temperatury wiązały się ze wzmożoną sublimacją MoO_3 , co prowadziło do strat molibdenu oraz konieczności zastosowania dodatkowych instalacji odpylania do odzysku sublimującego MoO_3 , co zwiększało zarówno złożoność, jak i koszty procesu technologicznego.

Eksperymentalne próby zastosowania sublimacji MoO_3 , jako docelowej metody odzysku molibdenu ze zużytych katalizatorów petrochemicznych prowadzono w zakresie wartości temperatury od 850°C do 1250°C , koncentrując się na mechanizmie zarodkowania i wzrostu ultra drobnych cząstek $\beta\text{-MoO}_3$, powstających w wyniku kondensacji ze stanu pary na powierzchni filtrów workowych [45].

2.2.1.4 Prażenie z chlorowaniem

Założeniem procesu chlorowania zużytych katalizatorów petrochemicznych było wykorzystanie różnic wartości temperatury wrzenia chlorków metali obecnych w odpadzie, pozwalających na selektywne odparowanie powstających związków chemicznych. Metoda

polegała na chlorowaniu uprzednio wyprażonego katalizatora w zakresie wartości temperatury od 200°C do 500°C, w efekcie czego uzyskiwano selektywne rozdzielenie chlorków lub tlenochlorków molibdenu, wanadu i glinu od chlorków niklu i kobaltu [43, 54]. Ze względu na wysokie wartości temperatury wrzenia NiCl_2 (973°C) oraz CuCl_2 (1049°C) obie substancje ulegały zatężeniu w stałej pozostałości po procesie [54].

2.2.2 Metody hydrometalurgiczne

Hydrometalurgiczne metody odzysku stanowią efektywną i selektywną strategię pozyskiwania molibdenu ze zużytych katalizatorów petrochemicznych. Zróżnicowanie dostępnych technik, a także możliwość ich wzajemnej integracji w ramach procesu technologicznego, stwarza warunki do opracowania wysokoefektywnych rozwiązań procesowych. Szczegółowa analiza właściwości fizykochemicznych pierwiastków obecnych w zużytych katalizatorach petrochemicznych umożliwia dobór optymalnych operacji jednostkowych, prowadzących do efektywnego ługowania molibdenu, a następnie jego wyodrębnienia w formie związku chemicznego o wartości przemysłowej. Ze względu na sposób wiązania molibdenu i innych metali z katalizatorem, gdzie często są to związki typu siarczku, a katalizator charakteryzuje się znaczną zawartością koksu, metody hydrometalurgiczne często poprzedzane są metodami pirometalurgicznymi, w szczególności prażeniu utleniającemu, w celu przekształcenia tych metali w związki o większej reaktywności.

2.2.2.1 Ługowanie roztworami wodorotlenku sodu

Ługowanie molibdenu z zużytych katalizatorów petrochemicznych z wykorzystaniem wodorotlenku sodu, analogicznie jak w procesie prowadzonym przy użyciu węgla sodu, prowadziło do otrzymania molibdenianu(VI) sodu, który w dalszych etapach przetwarzano zwykle do tlenku molibdenu (VI). Zastosowanie wodorotlenku sodu w procesie ługowania molibdenu było uzasadnione w przypadku katalizatorów poddanych prażeniu. Dla katalizatorów surowych, w których molibden występował głównie w postaci MoS_2 oraz w niewielkim stopniu jako MoO_3 , efektywność ługowania molibdenu wynosiła jedynie około 10% [50]. Proces chemiczny ługowania molibdenu przebiegał zgodnie z równaniem [39]:



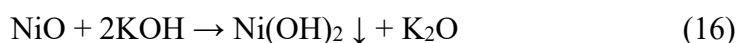
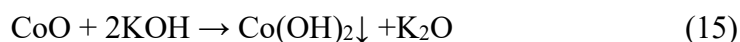
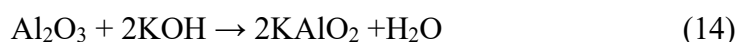
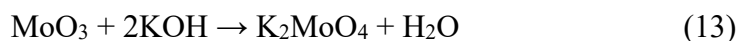
Proces ten powoduje równoczesne wmywanie glinu w postaci glinianów zgodnie ze schematyczną reakcją [57]:



Ługowanie molibdenu przy wykorzystaniu NaOH było selektywne względem niklu i kobaltu obecnych w zużytym katalizatorze, co wynikało ze znikomej rozpuszczalności NiO i CoO w roztworze wodorotlenku sodu [50]. Skuteczność procesu zależała od czasu ługowania, temperatury, stężenia NaOH oraz stosunku fazy ciekłej do stałej [8-6, 15, 57-58]. Efektywność ługowania prażonego katalizatora za pomocą wodorotlenku sodu badano w przedziale wartości temperatury od 20°C [7, 61] do 150°C [19], przy stosunku fazy ciekłej do stałej wynoszącym od 5 [7] do 20 [59], stężenia wodorotlenku sodu wynoszącym od 1% NaOH [10] do 35% NaOH [50] oraz czasie od 60 minut [19] do 5 godzin [50]. Według danych literaturowych wydajność wmywania molibdenu rośnie ze wzrostem wartości temperatury i stężeniem wodorotlenku sodu, osiągając 85% odzysku Mo w temperaturze 110°C i przy wykorzystaniu 35% roztworu NaOH [50] po czasie 5 godzin. Jednakże według innych autorów skrócenie czasu ługowania do 60 minut w temperaturze 100°C i obniżenie stężenia NaOH do 20% pozwoliło uzyskać lepszą efektywność ługowania molibdenu sięgającą nawet i 95% [7], co potwierdza tezę, że wydłużenie czasu procesu jest niekorzystne w aspekcie odzysku molibdenu, gdyż prowadzi do współługowania glinu przez konwersję Al_2O_3 do glinianów rozpuszczalnych w roztworach NaOH [50].

2.2.2.2 Ługowanie roztworami wodorotlenku potasu

Ługowanie molibdenu ze zużytego katalizatora petrochemicznego, poddanego wcześniej prażeniu, przy wykorzystaniu wodorotlenku potasu przebiega według następujących reakcji [52]:



Efektywność ekstrakcji molibdenu w procesie ługowania zbadano względem wpływu stężenia KOH w zakresie od 0,1 M do 1,0 M, wartości temperatury od 10°C do 100°C, przy stałym czasie wynoszącym 90 minut [52]. Największą skuteczność ługowania molibdenu wynoszącą około 94% uzyskano w procesie ługowania za pomocą 0,75 M KOH w temperaturze 70°C, przy stosunku objętościowym fazy ciekłej do stałej L/S=15/1 [52].

2.2.2.3 Ługowanie roztworami węglanu sodu

Odzysk molibdenu z zużytego katalizatora petrochemicznego w procesie ługowania z wykorzystaniem Na₂CO₃ był badany z zastosowaniem materiałów:

- po kalcynacji [45, 58];
- niepoddanych wstępnej kalcynacji natomiast przy użyciu utleniacza w postaci H₂O₂ [7, 10, 32, 59, 63]
- w warunkach wysokiego ciśnienia powietrza atmosferycznego [43].

Celem procesu było otrzymanie molibdenianu(VI) sodu, zgodnie z poniższymi, sumarycznymi równaniami reakcji [60-61]:



Ługowanie zużytego katalizatora przeprowadzone pod ciśnieniem powietrza atmosferycznego w zakresie od 54 atm do 170 atm pozwoliło na utlenienie siarki i związanie w reakcji z węglanem sodu [43]. Analogiczny mechanizm zaobserwowano podczas ługowania molibdenu przy użyciu Na₂CO₃ w obecności H₂O₂, przy czym wydajność procesu była zależna od stężeń obu reagentów [32, 61]. Zgodnie z raportowanymi danymi, podwyższenie stężenia H₂O₂ z 3% do 6% skutkowało wzrostem efektywności ługowania molibdenu z 50% do 80% [32, 61]. Natomiast zastąpienie nadtlenu wodoru innymi utleniaczami, takimi jak NaClO lub HNO₃, doprowadziło do wyraźnego zmniejszenia wydajności ługowania molibdenu, do wartości odpowiednio 42% i 41% [61]. Wykazano, że efektywność ługowania molibdenu rośnie ze stężeniem czynnika ługującego, wartością temperatury, gęstością zawiesiny oraz czasem ługowania [48, 60]. Z przeprowadzonych eksperymentów wynikało, że znaczną wydajność ługowania molibdenu, wynoszącą około 97% można było uzyskać przy stężeniu

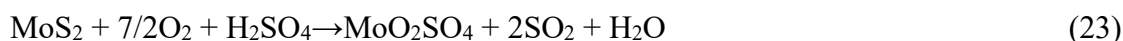
Na₂CO₃ równym 0,38 M, gęstości zawiesiny 100 g·dm⁻³, temperaturze 90°C już po czasie ługowania około 2 h [60].

2.2.2.4 Ługowanie kwasem chlorowodorowym

Właściwości fizykochemiczne molibdenu oraz jego związków pozwalają na zastosowanie warunków kwasowych do procesu ługowania Mo [13]. Badania ługowania zużytego katalizatora przy wykorzystaniu 3 M HCl, względem udziału masowego fazy stałej wynoszącej od 5% masowych do 25%, prowadzono przy stałej wartości temperatury 90°C i w czasie 60 minut [64]. Analiza przeprowadzonych eksperymentów wykazała wyraźną zależność pomiędzy wydajnością ługowania molibdenu od udziału fazy stałej. Wraz ze wzrostem udziału fazy stałej w układzie odnotowano systematyczny spadek efektywności procesu ługowania. Dla 5% udziału fazy stałej uzyskano maksymalny odzysk molibdenu na poziomie 97%, natomiast przy 25% wydajność ta obniżyła się do zaledwie 47,4% [64].

2.2.2.5 Ługowanie kwasem siarkowym(VI)

Ługowanie wybranych metali ze zużytego wypróżnionego katalizatora petrochemicznego za pomocą kwasu siarkowego(VI) przebiega zgodnie z następującymi reakcjami [43, 65]:



Proces ługowania molibdenu z katalizatora petrochemicznego w roztworze kwasu siarkowego(VI), zawierającego związki niklu, kobaltu i glinu, nie wykazuje selektywności względem molibdenu. Zjawisko to wynika z faktu, iż Ni, Co oraz Al ulegają rozpuszczaniu w środowisku kwasowym, co prowadzi do ich współekstrakcji z roztworu. Więcej informacji na temat ługowania Ni i Co w kwasie siarkowym(VI) przedstawiono w punkcie 2.4.1 niniejszej rozprawy.

W środowisku kwasu siarkowego(VI) molibden ulega ługowaniu w postaci MoO_2SO_4 , a wydajność ługowania zależy od stężenia kwasu siarkowego(VI), czasu trwania procesu, wartości temperatury oraz udziału fazy stałej [66]. W zależności od przyjętych parametrów procesu, efektywność ługowania molibdenu zmienia się w zakresie od zaledwie 20% [18] aż do 96% [43, 66]. W przypadku ługowania pozostałych składników wydajność wymywania wynosiła dla glinu od 8% do 31% oraz dla kobaltu od 46,72% do 55,73% [18]. Eksperymenty ługowania surowego katalizatora, bez uprzedniej obróbki termicznej, były mało skuteczne z uwagi na obecność warstwy siarki na powierzchni katalizatora oraz zanieczyszczeń ropopochodnych [67]. Z tego względu katalizatory przemycano wstępnie acetonem lub disiarczkiem węgla, osiągając wydajność ługowania molibdenu za pomocą 1 M H_2SO_4 sięgającą aż 98% [67]. Mimo znakomitych rezultatów ługowania molibdenu należy tutaj wspomnieć, że zarówno aceton, jak i dwusiarczki węgla są substancjami toksycznymi i rakotwórczymi [67]. Alternatywnie badano zastosowanie dodatku utleniaczy, takich jak H_2O_2 oraz HNO_3 , NaClO_3 , FeCl_3 i NaOCl [18, 43, 66]. W tych przypadkach najwyższą skuteczność ługowania molibdenu wynoszącą 90,24% osiągnięto przy dodatku pięciokrotnego nadmiaru H_2O_2 [18]. Dodatek utleniaczy do procesu ługowania powodował także istotny wzrost wydajności ługowania kobaltu oraz glinu, które wyniosły odpowiednio 84,95% Co (5 M H_2O_2) i 9,91% Al (2 M HNO_3) [18].

2.2.2.6 Ługowanie kwasem azotowym(V)

Kwas azotowy(V), ze względu na swoje właściwości utleniające, znalazł zastosowanie w procesach ługowania molibdenu występującego w formie MoS_2 , a więc bez wstępnego prażenia [45, 68]. Skuteczność ługowania molibdenu zależała od takich parametrów operacyjnych jak stężenie kwasu, gęstość zawiesiny, wartość temperatury oraz szybkość mieszania [68-69]. Badania wykazały, że zastosowanie 4% roztworu HNO_3 przy gęstości zawiesiny wynoszącej 100 g/dm³ roztworu ługującego umożliwiło uzyskanie około 85% wydajności odzysku molibdenu [68]. Pomimo, że cytowane publikacje nie odnosiły się do problemu jednoczesnego wymywania pozostałych pierwiastków (Ni, Co, Al), należy zakładać, że w silnie kwasowych warunkach reakcji ulegały one współługowaniu z molibdenem. Zjawisko to bezsprzecznie wskazuje na brak selektywności procesu względem molibdenu. Również problematyka emisji tlenków azotu, powstających w procesie utleniania kwasem siarkowym(VI) nie została poruszona.

2.2.2.7 Ługowanie mieszaniną kwasów

Wyniki badań opublikowane w licznych pracach naukowych [10, 18, 45, 70] potwierdziły zasadność stosowania mieszaniny kwasów, zamiast pojedynczej substancji chemicznej, w celu zwiększenia wydajności ługowania molibdenu ze zużytych katalizatorów petrochemicznych.

W jednym z badań wykazano, że zastosowanie mieszaniny 5% HNO_3 i 25% H_2SO_4 jako środka ługującego, w temperaturze 50°C i czasie ługowania wynoszącym 5 godzin, pozwoliło na uzyskanie wydajności ługowania molibdenu na poziomie 99,7% [18].

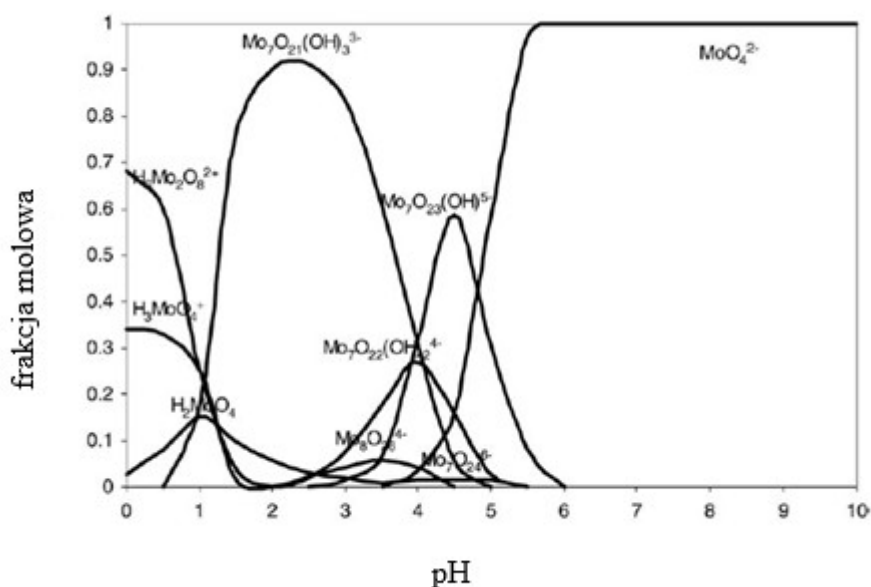
Stosowanie pojedynczych reagentów ługujących, takich jak kwas siarkowy(VI), rzadko umożliwiało osiągnięcie wydajności ekstrakcji metali przekraczającej 95% masy [71]. Ograniczenie to wynikało z obecności trudnorozpuszczalnych związków, takich jak krzemiany, które były chemicznie odporne i wymagały zastosowania innych reagentów, na przykład kwasu fluorowodorowego, w celu ich rozkładu [71]. W literaturze opisano badania, w których zużyty katalizator petrochemiczny poddawano roztwarzaniu w mieszaninie kwasów nieorganicznych, takich jak H_2SO_4 , HNO_3 i HCl , z dodatkiem 20 M HF oraz 36% H_2O_2 . Każdorazowo stosowano 15 cm^3 mieszaniny ługującej na 1 g katalizatora, przy wartości temperatury wynoszącej od 50°C do 60°C , mieszaniu zawiesiny z prędkością 400 1/min oraz czasie trwania procesu wynoszącym 1,5 godziny [71]. W każdym przypadku obserwowano duży stopień rozтворzenia katalizatora wynoszący od 95,4% do 99,9% [71].

2.2.2.8 Wymiana jonowa

Procesy wymiany jonowej, ze względu na wysoką selektywność oraz możliwość doboru szerokiej gamy żywic jonowymiennych i warunków procesowych były przedmiotem badań w kontekście selektywnej separacji molibdenu od pozostałych składników, z roztworów po ługowaniu, w szczególności po ługowaniu kwasami lub ich mieszaninami [72].

Według wielu doniesień, w przypadku roztworów po ługowaniu kwasowym metodą wymiany jonowej usuwane są różne, mniej lub bardziej złożone związki kompleksowe molibdenu. Na przykład np. z roztworów HCl usuwane są aniony $\text{MoO}_2\text{Cl}_3^-$ i $\text{MoO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ z roztworów H_2SO_4 usuwany jest jon $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, a z roztworów H_3PO_4 eliminowany jest jon $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ obecny w roztworze kwasu fosforowego(V) [72]. Tak różne mechanizmy sorpcji molibdenu z zastosowaniem jonitów wynikają z mnogości form specjacyjnych molibdenu(VI) w roztworach wodnych.

Najważniejsze jonowe formy molibdenu(VI) występujące w roztworach wodnych w zależności od pH przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1 Schemat dystrybucji molibdenu w fazie wodnej jako funkcja pH [70]

Z rysunku tego wynika, że w roztworach kwasowych (pH w zakresie od 1 do 5) dominującą formę molibdenu stanowią polijądrowe kompleksy anionowe, z reguły heptamolibdeniany, a w roztworach o $\text{pH} > 6$ podstawową formę molibdenu stanowi jon MoO_4^{2-} . Kationowe oskokeksy zaczynają dominować dopiero przy pH równym lub mniejszym niż 1. Ponieważ w roztworach kwasowych związki molibdenu występują zarówno w formie anionowej, jak i kationowej, w literaturze wykazano skuteczność zarówno żywic anionowych, jak i kationowych w usuwaniu molibdenu z roztworów po ługowaniu kwasowym odpadowych katalizatorów.

Wykazano na przykład, że skuteczność usuwania molibdenu z zastosowaniem silnie zasadowych żywic poliakrylowych lub polistyrenowych (AN-85, AN-108TP, AN-108P, AN-160P, produkowanych przez m.in. Takamatsu Oil & Fat Co., Ltd, Japonia) zależy od stężenia kwasu siarkowego(VI) i pH eluentu i najkorzystniej przebiega w zakresie pH eluatu od 2,0 do 2,5 [72] w warunkach, w których w roztworze dominuje anionowy heptamolibdenian ($\text{Mo}_7\text{O}_{21}(\text{OH})_3^{3-}$). Związany molibden desorbowano wodnymi roztworami amoniaku w postaci soli molibdenianowej (MoO_4^{2-}). Jak wykazali Ngueyen i in. silnie zasadowa żywica AG1-x8 (Bio-Rad, USA) może znaleźć także zastosowanie do selektywnego oddzielania molibdenu od wanadu i innych metali z roztworów po kwasowym ługowaniu tych metali z odpadowych katalizatorów kwasem siarkowym(VI). Autorzy wykazali, że przy pH eluatu

nieprzekraczającym 0,5, badana żywica sorbuje około 80% molibdenu z eluentu przy praktycznie zerowym stopniu adsorpcji wanadu(V), niklu(II), kobaltu(II) i żelaza(II) argumentując, że nawet i przy tak niskim pH molibden występuje w eluacie częściowo w postaci anionowej, podczas gdy wanad i inne metale tworzą proste kationy (nikiel, kobalt, żelazo) lub oksokationy (wanad) [74]. Badano również skuteczność sorpcji molibdenu z roztworów po kwasowym ługowaniu przy użyciu kationowej żywicy chelatującej Diphonix, zawierającej grupy fosfonianowe i sulfonowe, nadające też żywicy właściwości poliprotyczne [68]. Wykazano, że sorpcja molibdenu przebiegała najskuteczniej w roztworach zawierających około 1 M HCl lub 1 M H₂SO₄, przy pH równym 0 a więc w warunkach, w których w roztworze dominują kationowe związki molibdenu. Efektywność sorpcji molibdenu malała ze wzrostem stężenia kwasów – zapewne ze względu na efekt sorpcji jonów H⁺, jak i ze zmniejszeniem stężenia kwasów, co zapewne spowodowane było przejściem w formy anioniowe (molibdeniany) dominujące przy pH ≥ 1.

2.2.2.9 Ekstrakcja rozpuszczalnikowa

Ekstrakcja rozpuszczalnikowa, jako jedna z najskuteczniejszych technik hydrometalurgicznych, znalazła szerokie zastosowanie w procesach odzysku Mo(VI). W literaturze najczęściej omawiano wydajność ekstrakcji molibdenu z roztworów kwasowych przy użyciu ekstrahentów aminowych, obojętnych, chelatujących lub kompleksujących [75], a z roztworów zasadowych głównie przy użyciu amin (trifenyloaminy, trioktyloaminy lub chlorku trikaprylometyloaminy). Ekstrakcja molibdenu z roztworów zasadowych, w których dominuje molibdenian (MoO₄²⁻) zachodzi stosunkowo łatwo, przykładowo z zastosowaniem aminy o handlowej nazwie Aliquat 336, prod. Sigma-Aldrich (chlorek trikaprylometyloaminowy) można bez większych problemów wyekstrahować, w postaci molibdenianu, nawet i 98,5% molibdenu z roztworów po ługowaniu katalizatora 8% NaOH [75]. Natomiast analiza badań odzysku molibdenu z roztworów po ługowaniu kwasowym metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej, za pomocą trioktyloaminy (preparat alamine 208, BASF), wykazała, że wydajność ekstrakcji molibdenu zależy w istotny sposób od pH fazy wodnej [76]. Autorzy tej pracy wskazali, że stopień ekstrakcji molibdenu maleje od niemalże 100% przy pH fazy wodnej około 1,5 do około 80% przy pH równym 2,0 i 40% przy równym pH 2,5 [76]. Analogiczne wyniki przedyskutowano w publikacjach [33, 77-79], wskazując że ekstrakcja rozpuszczalnikowa molibdenu za pomocą amin z roztworów kwasowych powinna być prowadzona w zakresie pH między 1,5 a 2,0, gdyż w tych warunkach zachodzi

ona z największą wydajnością. W większości z wymienionych wyżej publikacji autorzy sugerują, że z badanych roztworów molibden usuwany jest w postaci prostego jonu MoO_4^{2-} , co wydaje się nie być tak oczywistym biorąc pod uwagę, że jak omówiono wcześniej, przy tak niskich wartościach pH w roztworach wodnych dominuje forma heptamolibdenianu. Badano również ekstrakcję rozpuszczalnikową z roztworów kwasowych za pomocą organicznych ekstrahentów kompleksujących, takich jak: kwas di(2-etyloheksylo)fosforowy (D2EHPA), kwas bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinowy (Cyanex-272), kwas bis(2,4,4-trimetylopentylo)ditiiofosfinowy (Cyanex-301) oraz ekstrahent chelatujący LIX 84-I (prod. BASF) [75, 80-82]. Eksperymentalnie wykazano, że ekstrakcja molibdenu zachodzi z największą wydajnością jedynie w obecności znaczących ilości kwasu mineralnego, w zakresie pH od 0,4 do 1,0. Pomimo uzyskiwania dobrych rezultatów ekstrakcji, w literaturze naukowej odnotowano krytyczne uwagi dotyczące przebiegu procesu ekstrakcji rozpuszczalnikowej molibdenu, związane z tworzeniem trwałych emulsji lub tworzeniem trzeciej, przypuszczalnie stałej fazy, podczas etapu wymywania reekstrakcji molibdenu(VI) z załadowanej fazy organicznej za pomocą wodnego roztworu amoniaku. Zjawiska te są najczęściej wynikiem przesycenia fazy organicznej molibdenem(VI) lub zastosowania zbyt wysokiego stężenia ekstrahenta [75, 79]. W badaniach ekstrakcji rozpuszczalnikowej molibdenu oceniono możliwość wykorzystania cieczy jonowych jako rozpuszczalników w procesie ekstrakcji za pomocą D2EHPA [83]. Doświadczalnie potwierdzono większą wydajność ekstrakcji oraz możliwość aż czterokrotnego zmniejszenia objętości fazy organicznej w porównaniu z klasycznie stosowanym rozpuszczalnikiem – naftą [83]. W literaturze wykazano również skuteczność ekstrakcji Mo(VI) z roztworów kwasowych z zastosowaniem jonowej cieczy o nazwie handlowej Cyphos 104 IL (MERCK) rozpuszczonej w toluenie [84]. Autorzy wykazali, że w roztworach siarczanowych(VI) i azotanowych(V) o stężeniu w zakresie 0,01 M do 0,1 M ekstrakcji ulega około 95% molibdenu co świadczy o dużej atrakcyjności tej cieczy jonowej.

2.2.2.10 Sorpcja z zastosowaniem węgla aktywnego

Również sorpcja z zastosowaniem węgla aktywnego może stanowić alternatywną metodą usuwania molibdenu z kwasowych lub zasadowych roztworów powstałych po ługowaniu zużytych katalizatorów [61, 85-88]. Uważa się, że z roztworów o pH w zakresie od 1 do 5 molibden wiązany jest przez węgiel aktywny w postaci wspomnianego wcześniej (HMo_2O_7^-) [88]. Przyjmuje się również, że węgle aktywne osiągają maksimum pojemności sorpcyjnej przy

niskich wartościach pH [86]. Również z roztworów po ługowaniu zasadowym molibden może być efektywnie i selektywnie usuwany za pomocą węgla aktywnego [61]. W każdym przypadku przewidywany sposób desorpcji molibdenu z węgla aktywnego zakładał ługowanie alkaliczne, np. roztworami amoniaku, w postaci molibdenianu(VI) amonu.

2.2.3 Sposoby odzysku molibdenu z wykorzystaniem procesów bioługowania

Procesy bioługowania stanowią ekologiczną alternatywę wobec konwencjonalnych metod wymywania metali z odpadowych katalizatorów petrochemicznych, prowadzonych w warunkach kwasowych, zasadowych, utleniających lub mieszanych. Technologie te cechuje niski koszt eksploatacji oraz minimalny negatywny wpływ na środowisko, wynikający z braku generowania odpadów i emisji szkodliwych substancji [43, 45, 89]. Kluczowy potencjał bioługowania wynika ze zdolności bakterii i grzybów do wytwarzania kwasów organicznych lub nieorganicznych, które selektywnie rozpuszczają i modyfikują związki w przedmiotowych odpadach, umożliwiając ich dalszy efektywny odzysk [90]. Według doniesień literatury koszty surowców chemicznych stosowanych w bioługowaniu stanowią jedynie około 20% wydatków charakterystycznych dla tradycyjnych, chemicznych procesów hydrometalurgicznych. Z drugiej strony, znaczne nakłady mogą wiązać się z budową i utrzymaniem reaktorów retencyjnych, przede wszystkim ze względu na koszty energii elektrycznej, napowietrzania oraz mieszania [91].

2.2.3.1 Bioługowanie molibdenu z wykorzystaniem grzybów

Mechanizm bioługowania molibdenu z odpadowych katalizatorów petrochemicznych, najczęściej przy udziale grzybów z grupy *Aspergillus* i *Penicillium*, polegał na reakcji acydolizy i kompleksowaniu pierwiastków w grzybni lub w produktach metabolizmu grzybów, takich jak aminokwasy lub kwasy organiczne [45, 90]. Proces ten zachodzi dzięki zdolności grzybów do wytwarzania kwasów cytrynowego, szczawiowego i glukonowego, za pomocą których następowało przekształcanie odzyskiwanego składnika w formy rozpuszczalne [92]. Szybkość syntezy ww. kwasów organicznych zależy od rodzaju pożywki dla grzybów i koreluje z szybkością ługowania metali z odpadowych katalizatorów [93]. Przykładowo katalizator zawierający 13,72% Mo, rozdrobniony do frakcji mniejszej niż 40µm ługowano poprzez *Aspergillus Niger* w czasie 60 dni, odzyskując około 82% molibdenu z odpadu [92].

2.2.3.2 Bioługowanie molibdenu z wykorzystaniem bakterii

Badania bioługowania molibdenu z odpadowych katalizatorów przemysłu petrochemicznego za pomocą bakterii były przedmiotem licznych badań [89, 90, 92, 94]. Z reguły autorzy wykorzystywali autotroficzne bakterie z grupy *Acidithiobacillus*, które cechuje odporność na duże stężenia metali ciężkich oraz sposób pozyskiwania energii z procesu utleniania związków siarki lub siarczków [95]. Istotną grupę bakterii stanowiły *Acidithiobacillus ferrooxidans* i *Acidithiobacillus thiooxidans* – mezofilowe mikroorganizmy utleniające siarkę do kwasu siarkowego(VI) i Fe(II) do Fe(III) [92]. Bakterie te bytują w środowisku kwasowym w pH 2,0 w warunkach, w których mogą tworzyć się rozpuszczalne i stabilne związki chemiczne molibdenu(VI), np. heptamolibdeniany. Według doniesień literaturowych wydajność bioługowania molibdenu może przekraczać 80%, aczkolwiek wraz z molibdenem częściowemu wyługowaniu ulegają również metale towarzyszące takie jak glin, kobalt czy nikiel [92]. Wymaga to jednakże prowadzenia procesu bioługowania w długim czasie, np. przez 30 dni [38, 94].

2.3 Podsumowanie metod odzysku molibdenu

Przedstawione w pracy metody przetwarzania zużytych katalizatorów petrochemicznych obrazują szerokie spektrum technologii odzysku molibdenu do stosowanych do zróżnicowanych celów, takich jak kompleksowość procesu, efektywność odzysku czy czystość uzyskanego produktu finalnego.

Zadaniem procesów pirometalurgicznych jest usunięcie zanieczyszczeń organicznych oraz siarki poprzez ich utlenienie, co pozwala efektywne przeprowadzenie kolejnych etapów przerobu hydrometalurgicznego, w tym wyługowania molibdenu, a następnie wytrącenia w postaci metalu lub związku molibdenu o wysokiej czystości. Do odzysku molibdenu ze zużytych katalizatorów petrochemicznych opisano różne metody pirometalurgiczne, z których każda charakteryzowała się zarówno określoną wydajnością, jak i ograniczeniami technologicznymi, z reguły związanymi z wysoką temperaturą procesu i dużym zużyciem energii. Spiekanie z węglanem sodu, które co prawda pozwala na konwersję molibdenu w dobrze rozpuszczalny molibdenian(VI) sodu, który może być następnie ługowany wodą z wysoką wydajnością (92 – 96%), wymaga jednakże stosowania wysokich wartości temperatury, znacznie przekraczających 600°C, sprzyjających sublimacji MoO_3 , odpowiadającej za straty i potencjalne zanieczyszczenie środowiska. Bezpośrednie wytopienie

molibdenu w warunkach redukujących wymaga zastosowania jeszcze wyższych wartości temperatury, bliskich 1500°C i wymusza potrzebę dalszej rafinacji metalu. Prażenie utleniające z chlorowaniem sprzyja separacji molibdenu od niklu i kobaltu, ale obok wysokiej temperatury procesu, przebiega w silnie korozyjnych warunkach i wymaga stosowania skomplikowanej aparatury, jak również powoduje emisję toksycznych gazów. Natomiast najkorzystniejszym rozwiązaniem wydaje się być prażenie utleniające zużytego katalizatora, dla otrzymania MoO_3 , które w obecności tlenu może być prowadzone w niższych wartościach temperatury niż wszystkie wymienione wcześniej metody.

W większości technologii opisywanych w literaturze odpadowy katalizator, po etapie przeróbki pirometalurgicznej, poddawany jest obróbce hydrometalurgicznej (ługowaniu) w celu odzysku molibdenu. Ługowanie to może zachodzić za pomocą wody w przypadku porcji katalizatora prażonego w wysokiej temperaturze z alkaliami, np. z węglanem sodu. W tym przypadku ługowaniu ulegnie molibdenian(VI) sodu, nadmiarowe alkalia (wodorotlenek lub węglan) oraz częściowo tlenek glin stanowiący suport katalizatora HDS. W pozostałych przypadkach, molibden obecny w strukturze wyprażonego katalizatora jako MoO_3 może być ługowany za pomocą roztworów kwasów lub alkaliów. Metody ługowania zużytych katalizatorów w warunkach kwasowych, z wykorzystaniem kwasu siarkowego(VI), chlorowodorowego lub azotowego(V), często wspomagane utleniaczami, wysokim ciśnieniem lub podwyższoną wartością temperatury były przedmiotem licznych badań i publikacji [13, 15, 31, 33, 66]. Chociaż metody te charakteryzuje duża skuteczność ługowania molibdenu z wyprażonego katalizatora, przekraczająca 95%, istotnym ograniczeniem stosowania tych metod jest mała selektywność względem metali towarzyszących, takich jak żelazo, glin, nikiel czy kobalt, których obecność w roztworze znacznie utrudnia wydzielenie czystych związków molibdenu i wymusza stosownie dodatkowych i często skomplikowanych, wieloetapowych operacji oczyszczania. Atrakcyjną alternatywą dla ługowania kwasowego są metody ługowania alkalicznego z wykorzystaniem wodnych roztworów ługów lub sody kalcynowanej. W metodach tych molibden ulega wyługowaniu w postaci molibdenianu(VI) sodu, czemu może towarzyszyć ługowanie glinu w postaci glinianu, aczkolwiek związki pozostałych metali potencjalnie towarzyszących molibdenowi, np. niklu, kobaltu czy żelaza, nie ulegają wyługowaniu ze względu na brak amfoterycznego charakteru ich wodorotlenków. Z roztworów takich można wykrystalizować sól molibdenu (molibdenian(VI) sodu) lub po zakwaszeniu wytrącić kwas molibdenowy(VI) lub tlenek molibdenu(VI).

Prezentowane w literaturze procesy odzysku molibdenu polegające na bioługowaniu, realizowanym z zaangażowaniem bakterii i grzybów, są ekologiczną alternatywą dla

technologii wykorzystujących procesy piro- i hydrometalurgiczne. Bioługowanie, z punktu widzenia oddziaływania na środowisko, cechuje się niską emisją zanieczyszczeń i ograniczoną ilością niepożądanych produktów ubocznych. Należy jednak zaznaczyć, że przemysłowa użyteczność tej technologii ograniczana jest przez długi czas procesu – pojedynczy cykl może trwać nawet kilka tygodni – oraz konieczność utrzymywania optymalnych warunków dla aktywności mikroorganizmów. W związku z powyższym, mimo wysokiego potencjału środowiskowego, bioługowanie należy traktować jako technologię wspierającą – promującą zrównoważony rozwój i innowacyjne wykorzystanie mikroorganizmów – lecz o ograniczonym zastosowaniu w skali przemysłowej, gdzie dominują wymagania związane z dynamiką procesu, jego skutecznością oraz opłacalnością ekonomiczną.

W ramach niniejszej pracy zaproponowano technologię odzysku molibdenu z odpadowych katalizatorów hydroodsiarczania polegający na:

- prażeniu utleniającym w niskiej temperaturze, w celu utlenienia związków molibdenu do MoO_3 ,
- ługowaniu molibdenu z wyprażonego katalizatora wodnym roztworem NaOH ,
- krystalizacji H_2MoO_4 z uprzednio otrzymanego roztworu po zakwaszeniu kwasem chlorowodorowym.

W rozwiązaniu powyższym przyjęto, że dzięki łagodnym warunkom procesu prażenia, powstanie technologia bezpieczniejsza, bardziej ekonomiczna i łatwiejsza do wdrożenia w warunkach przemysłowych, wpływając jednocześnie na dobór mniej skomplikowanych urządzeń i niższe koszty eksploatacyjne. Dodatkowo, dzięki zastosowaniu metody ługowania alkalicznego molibdenu z wyprażonego katalizatora, ograniczono możliwość współwymywania metali towarzyszących takich jak: żelazo, nikiel czy kobalt. Metale te mogą być wówczas odzyskane niezależnie od molibdenu np. w procesach ługowania kwasowego. Zaś dzięki wytrąceniu kwasu molibdenowego(VI) z ługów, przez neutralizację kwasem chlorowodorowym, ograniczono możliwość zanieczyszczenia produktu wodorotlenkiem glinu lub innymi zasadowymi związkami tego metalu, co umożliwiło otrzymanie H_2MoO_4 o dużej czystości, nie mniejszej niż 95%. Przeprowadzona analiza danych literaturowych wykazała istotną lukę badawczą w zakresie prażenia utleniającego, ługowania alkalicznego oraz krystalizacji kwasu molibdenowego(VI).

2.4 Metody odzysku niklu

W zużytych katalizatorach petrochemicznych nikiel występuje głównie w postaci metalicznej, aczkolwiek także w postaci tlenku, siarczku oraz glinianu, którym często towarzyszą zanieczyszczenia organiczne [95]. Z katalizatorów poddanych wcześniej prażeniu, nikiel może być ługowany za pomocą wodnych roztworów kwasów [69, 70, 96, 97], korzystnie po wstępnym wyługowaniu molibdenu, np. metodą alkaliczną. Odzysk niklu z tak otrzymanych roztworów może przebiegać dwojako:

- poprzez selektywną ekstrakcję lub sorpcję niklu z następczą reekstrakcją/ desorpcją niklu i wytrąceniem jego związków; lub
- w wyniku mniej lub bardziej selektywnego strącenia tego metalu np. w postaci wodorotlenku lub trudnorozpuszczalnej soli.

Zarówno selektywna sorpcja, jak i ekstrakcja mogą zachodzić dzięki temu, że jony niklu(II) tworzą trwałe kompleksy jonu z aminami, oksymami i ligandami fosforowymi [98].

2.4.1 Ługowanie niklu kwasami mineralnymi

Eksperymenty ługownia niklu z odpadowych katalizatorów przemysłu petrochemicznego przy wykorzystaniu kwasu siarkowego(VI) były przedmiotem licznych badań z uwagi na możliwości komercyjnego zagospodarowania otrzymanego siarczanu(VI) niklu(II) w galwanizerniach lub w kolejnych operacjach hydrometalurgicznych [99]. Według opisanych wyników badań wydajność ługowania niklu z wyprażonego katalizatora zależy od stężenia H_2SO_4 , czasu reakcji, temperatury procesu oraz szybkości mieszania [99-102], przy czym największy uzysk niklu obserwowano dla roztworów o dużym stężeniu kwasu, sięgającym nawet i 50%, czyli w warunkach dużego nadmiaru H_2SO_4 oraz w procesach ługowania prowadzonych w wysokiej temperaturze sięgającej $100^{\circ}C$. Analogiczne zależności obserwowano dla roztworów kwasu chlorowodorowego [95, 103, 104].

2.4.2 Odzysk niklu z zastosowaniem procesu wymiany jonowej

Wymiana jonowa stanowiła jedną z efektywnych metod odzysku niklu z roztworów uzyskanych w wyniku ługowania kwasowego zużytych katalizatorów petrochemicznych. Ze względu na polimetaliczny charakter tych odpadów, w ługach kwasowych obok jonów niklu(II) występują również jony kobaltu(II), molibdenu(VI), glinu czy żelaza(II) lub

żelaza(III). Zastosowanie żywic jonowymiennych umożliwia selektywne wyodrębnienie poszczególnych składników, co może stanowić kluczowy etap oczyszczania i koncentracji niklu przed dalszymi procesami rafinacji tego metalu. Według doniesień literatury odzysk niklu w procesie wymiany jonowej jest możliwy z zastosowaniem żywic chelatujących, a do zalet tego procesu zalicza się trwałość żywic i ich dużą pojemność sorpcyjną [105-107]. Jak wykazano, nikiel można odzyskiwać z zastosowaniem następujących wymieniaczy jonowych [105]:

- Dowex HCR W2 (DuPont Water Solutions, USA), żywicy mocno kwaśnej, zawierającej grupy sulfonowe,
- Amberlite IRA 958 (DuPont, USA) – żywicy mocno zasadowej z grupą funkcyjną w postaci aminy czwartorzędowej,
- żywicy słabo kwaśnej z grupą funkcyjną w postaci grupy karboksylowej, o handlowej nazwie Lewatit CNP 80 (Lanxess AG, Niemcy) ,
- żywicy słabo zasadowej o nazwie Amberlit IR-67RF, z grupą funkcyjną w postaci aminy trzeciorzędowej,
- żywic z grupą w postaci kwasu imino-di-acetowego: Amberlite IRC748, Lewatit TP 207, Lewatit TP 208, Lewatit TP 207, Monoplus, Purolite S 930 (Purolite, USA).

Na wydajność i selektywność sorpcji niklu największy wpływ miało pH roztworu z którego usuwano ten metal [105], które powinno się znajdować korzystnie w przedziale między 4 a 7. Przykładowo dla żywicy Purolite S930 najwyższą wydajność sorpcji osiągnięto przy pH równym 4,4, dla Amberlite IRC748 przy pH równym 5,0, a dla żywicy Lewatit TP207 przy pH równym 6,5 [89].

2.4.3 Odzysk niklu z zastosowaniem procesu ekstrakcji rozpuszczalnikowej

Ekstrakcja rozpuszczalnikowa stanowi jedną z potencjalnych metod selektywnego odzysku metali z roztworów powstałych w wyniku zużytych katalizatorów przemysłu petrochemicznego. Metoda ta jest szczególnie często proponowana do odzysku niklu z roztworów wieloskładnikowych, zwłaszcza zanieczyszczonych kobaltom, żelazem i glinem, które ulegają współroztwarzaniu w procesach ługowania kwasowego zużytych katalizatorów.

Najczęściej ekstrakcję rozpuszczalnikową prowadzono z wykorzystaniem ekstrahentów: fosforanowych takich jak kwas 2-etyloheksylofosforowy (D2EHPA) [108], kwas 2-etyloheksylofosfonowy mono-2-etyloheksyloowy (PC 88A), kwas 2,4,4-trimetylo-

pentyloofosfinowy (Cyanex-272); ekstrahentów aminowych np. trioctyloamina (Alamina 336) czy ekstrahentów ketoksymowych (LIX 84-I) lub substancji pomocniczych w postaci cieczy jonowych [24, 34, 109-113]. Powyższe ekstrahenty rozpuszczano w rozpuszczalnikach niepolarnych, np. w naftcie. Ponieważ nikiel(II) jest jonem który ulega ekstrakcji rozpuszczalnikowej jedynie przy bardzo wysokich wartościach pH, technika ta znajduje zastosowanie raczej jako metoda usuwania zanieczyszczeń metalicznych z roztworów po kwasowym ługowaniu. Zanieczyszczenia te stanowią głównie glin, żelazo, czy kobalt [117]. W każdym przypadku ekstrakcji zanieczyszczeń towarzyszy współekstrakcja głównego składnika, co wiąże się ze stratami tego metalu [112].

2.5 Metody odzysku kobaltu

Kobalt, obok molibdenu i niklu, stanowi jeden z kluczowych składników aktywnych w katalizatorach petrochemicznych. Typowy układ katalityczny, oparty na tlenku glinu jako nośnika, zawiera kobalt i molibden w postaci związków, stanowiących warstwę aktywną. Tego typu katalizatory wykorzystywane są między innymi w procesach reformingu parowego oraz hydroodsiarczania ropy naftowej [22, 115]. Metodyka odzysku kobaltu z zużytych katalizatorów tego typu jest bardzo podobna do metodyki odzysku niklu i obejmuje ługowanie, zwykle roztworami wodnymi kwasu siarkowego(VI), które może być poprzedzone prażeniem, na przykład w celu utlenienia siarczków do tlenków [63]. Następnie postuluje się możliwość wydzielenia kobaltu z roztworu po ługowaniu na drodze elektrolitycznego wydzielenia tego metalu [115] lub z zastosowaniem ekstrakcji rozpuszczalnikowej [56, 115-117].

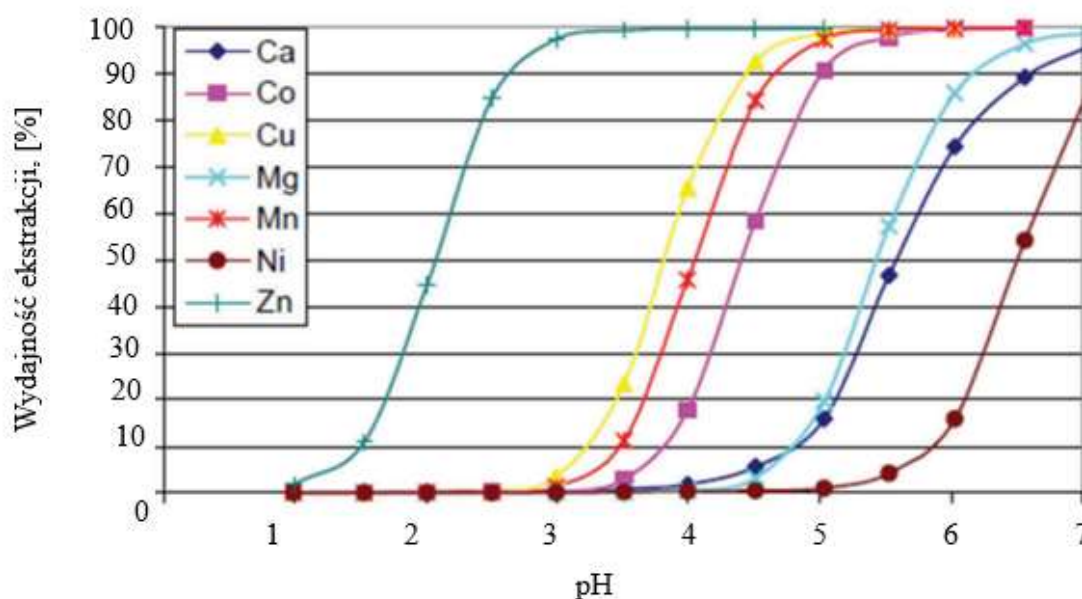
2.5.1 Ekstrakcja rozpuszczalnikowa kobaltu z roztworów powstałych po ługowaniu odpadowego katalizatora

Badano metody odzysku kobaltu z polimetalicznych ługów, powstałych w rezultacie kwasowego ługowania katalizatorów petrochemicznych, za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikowej przy użyciu 2-etyloheksyloвого estru kwasu fosforowego (D2EHPA, PC-88A) [50,118] lub kwasu bis(2,4,4-trimetylo-pentylo)fosfinowego (Cyanex-272) [119]. W tym przypadku szczególnie istotna jest selektywność badanego procesu względem jonów metali ulegających ekstrakcji przy znacznie niższym pH niż kobalt (np. żelazo(II), żelazo(III) czy glin) a w szczególności względem jonów niklu(II). Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że Cyanex-272 charakteryzuje się największą selektywnością (tabela1).

Tabela 1 Skuteczność separacji Co / Ni w procesie ekstrakcji rozpuszczalnikowej, w zależności od rodzaju ekstrahenta, wyrażona współczynnikiem separacji Co / Ni (stosunek współczynników ekstrakcji kobaltu i niklu) [119]

Ekstrahent	Współczynnik separacji Co / Ni
D2EHPA	14
PC 88A	280
Cyanex-272	7000

Dalsze badania ekstrakcji kobaltu z zastosowaniem Cyanex-272 dowiodły, że selektywność substancji ściśle zależy od wartości pH (rysunek 2 [120]), co powinno pozwolić na efektywne oddzielenie metali ekstrahujących się przy pH znacznie niższym od kobaltu (< 3) oraz kobaltu od niklu w zakresie pH między 4,5 a 5,0, przez ekstrakcję większości kobaltu, np. w układzie dwustopniowym, przy niewielkim stopniu współekstrakcji niklu.



Rysunek 2 Wydajność ekstrakcji pierwiastków z zastosowaniem Cyanex-272 w zależności od pH nadawy [117]

2.6 Podsumowanie metod odzysku niklu i kobaltu

Odzysk niklu i kobaltu z zużytych katalizatorów petrochemicznych, zwykle wstępnie wyprażonych, stanowi istotny element gospodarki o obiegu zamkniętym, odpowiadając na ograniczenia geopolityczne i ekologiczne związane z pozyskiwaniem tych metali. W praktyce dominują metody hydrometalurgiczne, które umożliwiają wyługowanie metali w środowisku wodnym i uzyskanie produktów o wysokiej czystości. W pierwszym etapie

najczęściej stosuje się kwasowe ługowanie z wydajnością sięgającą w optymalnych warunkach nawet 99 %. Główne atuty tej techniki to prostota aparatury i krótki czas reakcji, natomiast jej zasadniczą słabością jest generacja ścieków o dużym stężeniu nadmiarowych kwasów oraz ewentualnie soli, co wymusza kosztowne procesy neutralizacji i rekultywacji odpadów. Mieszaniny te w dodatku stanowią roztwory polimetaliczne i obok niklu lub kobaltu zawierają zanieczyszczenia w postaci żelaza i glinu.

Otrzymane w efekcie ługowania katalizatorów roztwory zawierającą między innymi nikiel i kobalt wymagają wdrożenia dalszych procedur hydrometalurgicznych w celu odzysku tych cennych metali. Jedną z nich jest selektywna wymiana jonowa, prowadzona przy wykorzystaniu żywic o grupach sulfonowych, karboksylowych lub chelatujących, wykazujących wysoką pojemność sorpcyjną oraz selektywność wobec jonów Ni^{2+} . Zaletą metody wymiany jonowej jest możliwość wielokrotnej regeneracji sorbentu, niemniej odporność żywic na silnie zasolone i kwasowe roztwory nie jest długotrwała, a koszty ich wymiany stanowią istotne bariery dla szerokiej implementacji.

Alternatywę stanowi ekstrakcja rozpuszczalnikowa, która przy starannej kontroli pH i stosunku faz powinna pozwolić na oddzielenie niklu i kobaltu od zanieczyszczeń w postaci soli glinu czy żelaza, a także na oddzielenie tych metali od siebie. Ze względu na straty fazy organicznej, w tym ekstrahenta oraz ich toksyczność, metoda to stwarza znaczne problemy operacyjne i w zakresie ochrony środowiska.

Technicznie i praktycznie atrakcyjną alternatywę względem ww. metod może stanowić wyługowanie kwasowe ww. metali, a następne ich wytrącenie w postaci koncentratu niklu i kobaltu. Taki materiał, po kalcynacji, może stanowić wartościowy wsad do pieca hutniczego, o charakterze wysokoprocentowej rudy, w klasycznych metodach wytapiania metali lub ich stopów.

2.7 Gospodarka metalami odzyskiwanymi ze zużytych katalizatorów przemysłu petrochemicznego w aspekcie zasobów naturalnych, recyklingu, produkcji i zastosowań przemysłowych

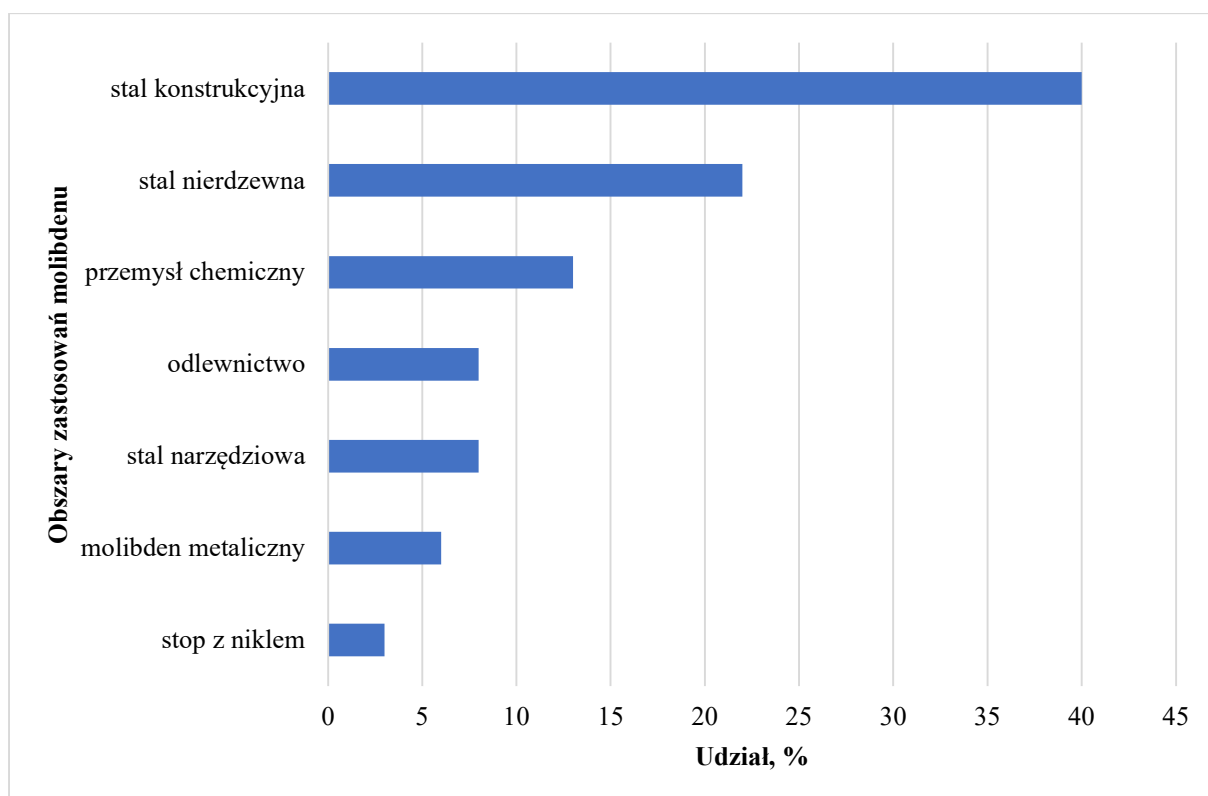
Według prognoz, rozwój gospodarki XXI wieku, zorientowany na wdrażanie technologii niskoemisyjnych opartych na czystych źródłach energii, wiąże się z narastającym ryzykiem niedoborów metali cennych, strategicznych i krytycznych, takich jak odpowiednio molibden, nikiel i kobalt [45]. Wysokie ceny tych surowców oraz rosnący popyt ze strony kluczowych sektorów przemysłu, w połączeniu z coraz bardziej rygorystycznymi regulacjami

środowiskowymi, stwarzają pilną potrzebę opracowywania bardziej efektywnych technologii pozyskiwania ww. metali i ich związków. W szczególności dotyczy to rozwiązań opartych na wykorzystaniu surowców wtórnych. Poniżej przedstawiono charakterystykę wspomnianych metali w kontekście ich zastosowań przemysłowych, dostępności zasobów geologicznych oraz potencjału produkcyjnego.

2.7.1 Analiza rynku molibdenu

Molibden jest pierwiastkiem chemicznym zaliczanym do metali przejściowych, usytuowanym w grupie 6 układu okresowego, pomiędzy chromem a wolframem. Z uwagi na swoje właściwości fizykochemiczne, w szczególności wysoką temperaturę topnienia wynoszącą 2623°C, klasyfikowany jest jako metal trudnotopliwy [121]. W przemyśle ceniony jest przede wszystkim za odporność na wysokie wartości temperatury oraz właściwości mechaniczne, które czynią go istotnym dodatkiem stopowym w produkcji zaawansowanych materiałów konstrukcyjnych. Dodatek molibdenu do stali przyczynia się do zwiększenia jej hartowności, wytrzymałości mechanicznej, odporności na korozję, spawalności oraz wydajności pracy w warunkach podwyższonej temperatury [122]. Zgodnie z danymi International Molybdenum Association, globalna produkcja molibdenu wykorzystywana jest przede wszystkim do zastosowań przedstawionych na rysunku 3 [122].

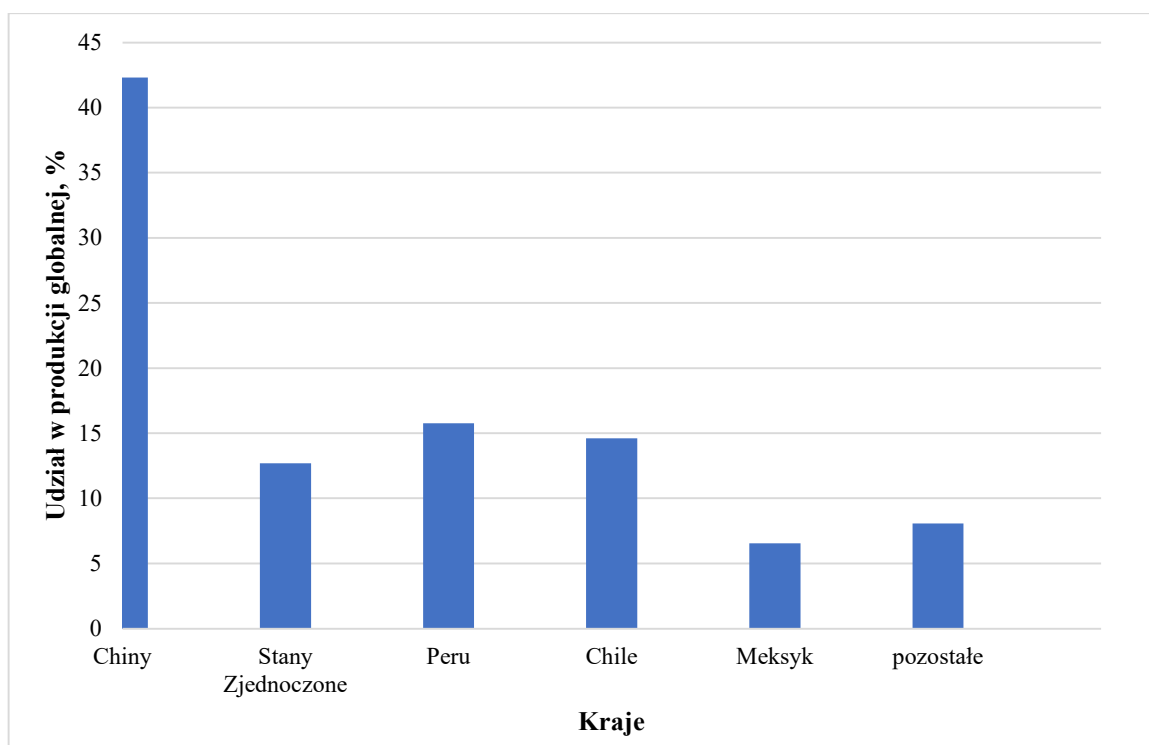
Molibden jako komponent stopowy wykorzystywany jest do wytwarzania narzędzi tnących, wiertel, frezów, pił, noży, form odlewniczych oraz płyt formierskich [122]. W formie tlenku molibdenu(VI) znajduje zastosowanie m.in. w katalizatorach, środkach smarnych o wysokiej wydajności, inhibitorach korozji, mikroelementach stosowanych w nawozach oraz w pigmentach barwnych. W ostatnich latach odnotowano także rozwój innowacyjnych zastosowań radioizotopów molibdenu w medycynie nuklearnej jako radioznacznik w diagnostyce obrazowej w onkologii [122].



Rysunek 3 Struktura globalnego zużycia molibdenu według głównych obszarów zastosowań, na podstawie danych International Molybdenum Association, 2021 [122]

Molibden odgrywa również istotną rolę biologiczną, jako mikroelement niezbędny dla roślin, uczestnicząc w produkcji enzymów umożliwiających asymilację azotu z powietrza i wody [122].

Według danych United States Geological Survey (USGS) z 2021 roku, światowe zasoby molibdenu oszacowano na około 18 milionów ton [122]. Zestawienie najbardziej znaczących krajów produkujących molibden przedstawiono na rysunku 4.



Rysunek 4 Udział poszczególnych krajów w globalnej produkcji molibdenu według danych z 2021 roku [122]

W 2024 roku globalna produkcja molibdenu wyniosła około 260 000 ton, z czego 1/3 pochodziła z kopalń, w których molibden stanowił główny surowiec, natomiast pozostałe 2/3 były produktem ubocznym eksploatacji rud miedzi [122]. W złożach molibden występuje głównie w formie siarczku molibdenu(IV), przy czym ekonomicznie opłacalne stężenie molibdenu w rudzie mieści się w przedziale od 0,01% do 0,25% [122]. Wydobyta ruda poddawana jest procesom wzbogacania, w celu uzyskania koncentratu o zawartości od 85 do 92% MoS_2 (ok. 50% Mo). Następnie koncentrat ten kierowany jest do dalszego przetwarzania, które obejmuje prażenie do postaci MoO_3 lub hydrometalurgiczne ługowanie [122].

Istotnym aspektem gospodarki molibdenem jest również jego recykling. Zgodnie z szacunkami [122], blisko 80% światowej produkcji stali nierdzewnej podlega recyklingowi.

Zgodnie z szacunkami, zasoby molibdenu mogą zostać wyczerpane w ciągu najbliższych 50–100 lat [17, 20]. W obliczu wykładniczo rosnącego popytu na ten składnik konieczne jest zatem zwiększenie wskaźnika odzysku z obecnych 20% do około 80%, co stanowi warunek utrzymania ciągłości jego dostaw oraz minimalizacji negatywnych skutków niedoboru dla przemysłu [17, 20].

2.8 Analiza rynku niklu

Nikiel, uznawany za metal o strategicznym znaczeniu, zajmuje piąte miejsce pod względem obfitości w skorupie ziemskiej i występuje głównie w rudach siarczkowych (40% zasobów) oraz laterytowych (60%) [24]. Główne złoża tego pierwiastka zlokalizowane są w Australii, Indonezji, Republice Południowej Afryki, Rosji i Kanadzie, a ich łączna wielkość oceniana jest na około 350 mln ton [123, 124]. Według prognoz globalny popyt na nikiel wzrośnie do 2050 r. co najmniej trzykrotnie, przy czym około 30% tego zapotrzebowania zostanie pokryte dzięki recyklingowi [24, 125].

Dzięki wyjątkowym właściwościom fizykochemicznym — w tym wysokiej temperaturze topnienia (1453 °C), plastyczności, odporności na korozję oraz zdolności do wielokrotnego przetwarzania — nikiel odgrywa kluczową rolę w transformacji energetycznej i gospodarce niskoemisyjnej [126, 127]. Roczna produkcja pierwotnego niklu wynosi obecnie około 2 mln ton, z czego 72% wykorzystuje się do wytwarzania stali nierdzewnej, a po 7% trafia do galwanotechniki, produkcji akumulatorów i stopów specjalnych; 6% stanowią stopy miedziowo-niklowe, a pozostały 1% przypada na inne zastosowania chemiczne [126]. Pod względem sektorowym największe zużycie przypada na inżynierię (33%), wyroby metalowe (23%), transport (16%), budownictwo (14%) oraz elektronikę (9%) [126]. W obszarze mobilności nikiel jest niezbędny w ogniwach litowo-jonowych — stanowi 88% masy katody w bateriach typu Ni-Co-Al oraz 33% w systemach Ni-Co-Mn — a także w elementach turbin odrzutowych i systemach elektrycznych pojazdów szynowych, gdzie zwiększa wydajność i trwałość instalacji [126].

Zapotrzebowanie na nikiel gwałtownie rośnie: między rokiem 2000 a 2020 popyt na nikiel zwiększył się z 1,123 mln do 2,385 mln ton, co odpowiada średniemu rocznemu wskaźnikowi wzrostu na poziomie 3,8% [128]. Niemal 82% światowego popytu generuje rynek azjatycki, co dodatkowo podkreśla potrzebę rozwoju technologii recyklingu i dywersyfikacji źródeł surowca w celu zabezpieczenia stabilnych dostaw niklu w UE.

2.9 Analiza rynku kobaltu

Kobalt, znany już w starożytnym Egipcie około 2000 r. p.n.e. jako barwnik nadający porcelanie i szkłu intensywnie niebieską barwę [120] uznawany jest dziś za materiał krytyczny o strategicznym znaczeniu w przemyśle [115]. Jego głównym zastosowaniem są nadstopy zawierające ok. 45% Co, wykorzystywane do wytwarzania łopatek turbin samolotów

odrzutowych, gdzie odporność na wysokie temperatury i ścieranie jest kluczowa [129]. Metaliczny kobalt pełni ponadto rolę spoiwa w produkcji węglików wolframu, stosowanych jako super wytrzymałe narzędzia skrawające oraz jest podstawowym składnikiem silnych magnesów stałych [129]. Zakres zastosowań obejmuje również implanty medyczne, ceramikę, chemię specjalistyczną, elektronikę i elektromobilność [129].

Dynamiczny rozwój technologii cyfrowych i elektrycznych sprawił, że już w 2017 r. połowa światowej populacji miała dostęp do urządzeń mobilnych, telefonii komórkowej i szybkiego Internetu; liczba abonentów komórkowych sięgała 7,7 mld, a 48% gospodarstw domowych posiadało komputer [130]. Wartość globalnego rynku elektroniki oceniono wówczas na 22 bln USD, przy czym rosnące zastosowanie kobaltu w pojazdach elektrycznych, turbinach wiatrowych, panelach słonecznych i ogniwach paliwowych podkreśla jego kluczową rolę w gospodarce niskoemisyjnej [130].

Analizy rynkowe przewidują, że liczba pojazdów elektrycznych wzrośnie do 2030 r. niemal pięćdziesięciokrotnie, co w 2025 r. przełoży się na pięciokrotny wzrost popytu na kobalt [130]. Już w latach 2010–2015 zapotrzebowanie wzrosło z 65 tys. ton do 90 tys. ton, a w 2020 r. przekroczyło 120 tys. ton [130]. Obecnie ponad połowa wydobywanego kobaltu trafia do sektora elektromobilności i elektroniki, stąd nazywa się go często „ropą” gospodarki niskoemisyjnej [130]. Zasoby kobaltu koncentrują się przede wszystkim w Demokratycznej Republice Konga (60%), gdzie gwałtowny rozwój wydobywania — prowadzonego często z naruszeniem praw człowieka, przez pracę małoletnich oraz przy rażącym zaniedbaniu standardów BHP — przyczynia się do konfliktów zbrojnych i degradacji środowiska naturalnego [130]. Według najnowszych danych globalna produkcja kobaltu przekroczyła w 2024 r. 300 tys. ton, co oznacza wzrost o ponad 30% w porównaniu z rokiem poprzednim, przy czym Demokratyczna Republika Konga odpowiada za ponad 80% światowej podaży [131].

3. TEZY, CELE I ZAKRES PRACY

3.1 Tezy pracy

Tematyka niniejszej rozprawy doktorskiej dotyczy zagadnień odzysku metali nieżelaznych w tym głównie molibdenu i niklu i kobaltu z zużytych katalizatorów petrochemicznych z wykorzystaniem zaawansowanych, zintegrowanych procesów pirometalurgicznych i hydrometalurgicznych. Przedmiot badań wpisuje się w aktualne światowe tendencje dotyczące zrównoważonego gospodarowania surowcami, recyklingu odpadów przemysłowych oraz wdrażania innowacyjnych, niskoemisyjnych technologii odzysku metali strategicznych, krytycznych i cennych. Rozprawa została oparta na wieloletnim doświadczeniu badawczo-rozwojowym doktorantki w zakresie przetwarzania polimetalicznych surowców wolframowych, zdobytym w Łukasiewicz – Instytucie Metali Nieżelaznych, Oddział w Legnicy. W jednostce tej doktorantka uczestniczyła także w realizacji projektów zakończonych opracowaniem oraz wdrożeniem do praktyki przemysłowej nowoczesnych technologii hydrometalurgicznego odzysku wolframu, renu czy miedzi. Kontynuacją tej ścieżki badawczej było podjęcie tematyki odzysku molibdenu, składnika o szerokim zastosowaniu przemysłowym, szczególnie w sektorze petrochemicznym, stalowniczym i chemicznym.

Główną tezą rozprawy było założenie, że możliwe jest opracowanie innowacyjnej zaawansowanej utylitarnie technologii selektywnego odzysku głównie molibdenu oraz niklu i kobaltu z zużytych katalizatorów petrochemicznych, przy zastosowaniu odpowiednio dobranych i zoptymalizowanych procesów jednostkowych, co ważne mogących znaleźć zastosowaniem w przemyśle. Zgodnie z hipotezami badawczymi, wysokowydajne procesy alkalicznego ługowania oraz wytrącania pozwolą na odzyskanie co najmniej 85% molibdenu z odpadowego katalizatora w postaci kwasu molibdenowego(VI) o czystości >95%. Jednocześnie założono, że procesy hydrometalurgiczne, odpowiednio zintegrowane z etapami prażenia utleniającego, pozwolą na efektywny odzysk metali takich jak nikiel i kobalt w formie handlowych koncentratów lub związków chemicznych, z wydajnością wynoszącą co najmniej 70%. Kluczowym etapem opracowywanej technologii będzie prażenie utleniające, które umożliwi efektywną konwersję siarczków molibdenu do formy tlenkowej (MoO_3), przy jednoczesnym ograniczeniu emisji związków siarki oraz utrzymaniu stosunkowo niskiej temperatury prowadzenia procesu. Prażenie takie powinno umożliwić efektywne wyługowanie molibdenu z katalizatora w postaci dobrze rozpuszczalnego molibdenianu(VI) sodu, a następnie z konwersją do kwasu molibdenowego(VI) jako cennego związku o wysokiej wartości

handlowej. Etapem pobocznym będzie odzysk niklu lub kobaltu z zastosowaniem ługowania kwasowego i kolejno wytrącania koncentratów tych metali.

3.2 Cel i zakres pracy

Na podstawie sformułowanych tez wyznaczone zostały konkretne cele badawcze, których realizacja miała prowadzić do potwierdzenia założeń teoretycznych oraz praktycznego opracowania efektywnej i zrównoważonej środowisko, technologicznie i ekonomicznie technologii. Cele te stanowiły bezpośrednią odpowiedź na wyzwania zidentyfikowane w kontekście dostępnych metod odzysku molibdenu oraz przemysłowych potrzeb związanych z gospodarką zużytymi katalizatorami.

Głównym celem rozprawy było opracowanie zaawansowanej, innowacyjnej i kompleksowej technologii umożliwiającej selektywny odzysk molibdenu, niklu i kobaltu, z uwzględnieniem efektywności procesowej, jakości produktów końcowych oraz wpływu środowiskowego. Zakres zrealizowanych badań obejmował:

- dobranie parametrów prażenia utleniającego mającego przede wszystkim na celu utlenienie MoS_2 do MoO_3 , który następnie będzie ługowany z katalizatora oraz zmniejszenie siarki w prażonce;
- zaprojektowanie skutecznego procesu ługowania alkalicznego umożliwiającego przeniesienie molibdenu do roztworu w formie molibdenianu(VI) sodu;
- opracowanie efektywnej metody konwersji molibdenianu(VI) sodu do kwasu molibdenowego(VI) o wysokiej czystości;
- przebadanie i wdrożenie rozwiązań pozwalających na odzysk niklu i kobaltu w formie zdatnej do dalszego wykorzystania przemysłowego.

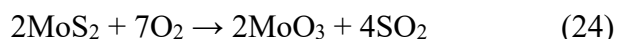
Celem pośrednim było również przeprowadzenie walidacji opracowanej technologii w skali pilotażowej, umożliwiającej jej praktyczne wdrożenie w warunkach przemysłowych.

Realizacja badań była związana z projektem nr POIR.01.01.01-00-1306/20, współfinansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach Konkursu 6/1.1.1/2020 Szybka Ścieżka co umożliwiło przeprowadzenie testów w warunkach rzeczywistych oraz przygotowanie dokumentacji niezbędnej do potencjalnego wdrożenia technologii w skali przemysłowej.

4. METODYKA BADAŃ

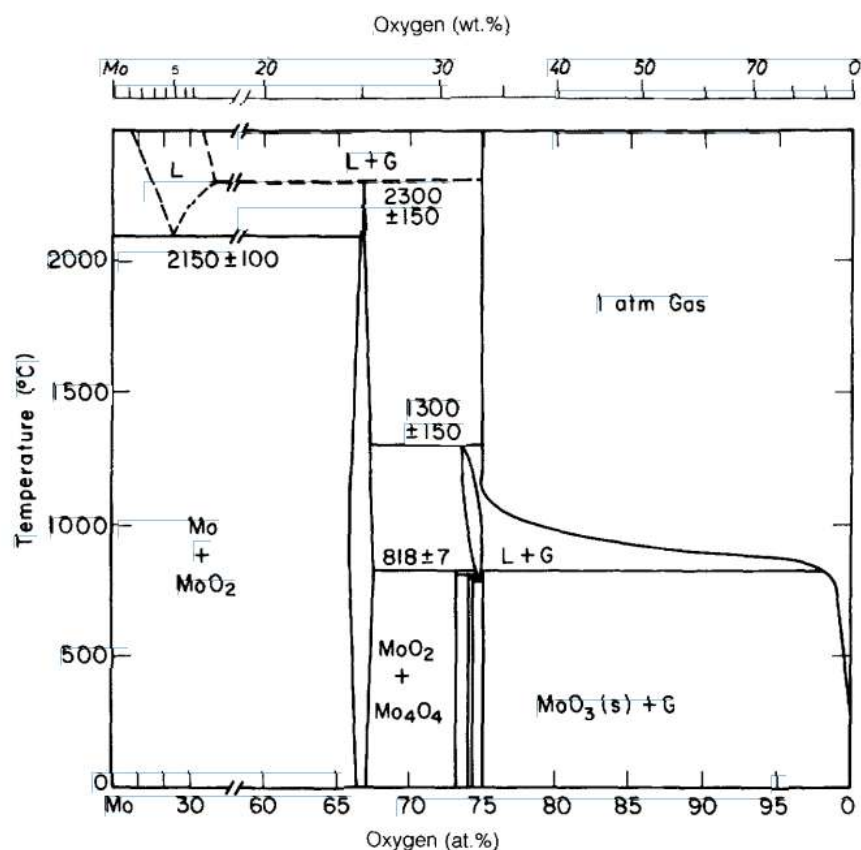
4.1. Metodyka badań nad procesem prażenia zużytych katalizatorów petrochemicznych

Zużyte katalizatory z przemysłu petrochemicznego poddano procesowi prażenia, którego celem było przede wszystkim utlenienie siarczku molibdenu(IV) do tlenku molibdenu(VI), zgodnie z reakcją:



Jak wynika z wykresu fazowego przedstawionego na rysunku 5 wydajność tlenku molibdenu(VI), silnie zależny od wartości temperatury i udziału tlenu w mieszaninie reakcyjnej [33]. Tlenek molibdenu(VI) jest związkiem o charakterze kowalencyjnym i charakteryzuje się względnie niską temperaturą topnienia (ok. 800°C), jak i wrzenia (ok. 1150°C). Tak niskie wartości temperatury przemian fazowych ograniczają zakres wartości temperatury prażenia do około 700°C. Co więcej, w procesach prażenia prowadzonych w zbyt wysokiej temperaturze, stały tlenek molibdenu(VI), może ulegać parowaniu lub sublimacji, np. prażenie odpadowego katalizatora molibdenowo - wolframowego w ciągu 2 godzin w temperaturze 650°C skutkowało znaczną, około 6% stratą molibdenu na drodze sublimacji [34]. Temperatura kalcynacji wpływa również na strukturę tworzących się faz tlenkowych molibdenu(VI) oraz tlenków innych metali tj. niklu i kobaltu, co ma wpływ na efektywność ich późniejszego odzysku w procesach hydrometalurgicznych [35].

Eksperymenty laboratoryjne prowadzono na próbkach zużytych katalizatorów dostarczonych przez PKN Orlen S.A., pozyskanych przy współudziale firmy Remondis Sp. z o.o. z Warszawy. Analizę składu chemicznego materiału odpadowego na zawartość siarki i molibdenu przeprowadzono metodą wagową w Laboratorium Analitycznym Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Metali Nieżelaznych, Oddział w Legnicy. Wstępnie wykonano analizę składu fazowego próbek badanego katalizatora metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) przy użyciu aparatu Seifert 3003 TT z lampą Cu.



Rysunek 5 Diagram Mo-O [33]

Biorąc pod uwagę powyższe rozważania dotyczące warunków tworzenia MoO₃, dobór warunków prażenia w skali laboratoryjnej polegał na wykonaniu serii prób prażenia próbek odpadowego katalizatora o masie 10 g, w muflowo-płytowym piecu elektrycznym NEOTERM KXP 4, w zadanej temperaturze i czasie. Zaobserwowano, że eksperymenty prażenia powinny być prowadzone w temperaturze $\leq 700^{\circ}\text{C}$, ze względu na potencjalne straty molibdenu w wyższej temperaturze. Do badań laboratoryjnych przyjęto więc zakres wartości temperatury mieszczący się w przedziale od 400°C do 700°C oraz zakres czasów prażenia od 2 do 10 godzin (tabela nr 2). Szczegółowe warunki poszczególnych prób prażenia dobrano metodą planowego eksperymentu (ang. Design of Experiments, DOE) z zastosowaniem metody d-optymalnej, pozwalającej na skonstruowanie trójwymiarowych powierzchni odpowiedzi, a tym samym przewidywanie i optymalizację badanego procesu. Parametry poszczególnych eksperymentów obliczonych przy użyciu programu Design of Experiments (StatEase) i zestawiono w tabeli 3. Na tym etapie badań optymalizowano zawartość siarki w wyprażonym katalizatorze, która nie powinna przekraczać 3%, oraz wydajność odsiarczenia i odzysk molibdenu, które powinny być jak najwyższe, w celu maksymalizacji konwersji siarczku molibdenu(IV) do tlenku molibdenu(VI), przy minimalizacji strat molibdenu na drodze sublimacji MoO₃.

Tabela 2 Czynniki i ich wartości brzegowe w doświadczeniach prażenia zużytego katalizatora petrochemicznego według planu D-optymalnego

Zmienna niezależna	Oznaczenie	Min.	Maks.
Czas, t, h	t	2	10
Temperatura, T, °C	T	400	700

Tabela 3 Parametry jednostkowych eksperymentów prażenia zużytych katalizatorów petrochemicznych według planu D-optymalnego

Numer eksperymentu	t (czas, h)	T (temperatura, °C)
1	10	550
2	2	400
3	6	400
4	10	700
5	2	700
6	10	400
7	2	550
8	10	400
9	6	550
10	2	400
11	6	700
12	2	700

4.2 Metodyka badań nad alkalicznym ługowaniem molibdenu(VI) z wyprażonego katalizatora

Proces ługowania molibdenu z wyprażonego katalizatora petrochemicznego stanowił kluczowy etap technologii, determinujący efektywność odzysku tego składnika. Celem prowadzonych badań było określenie warunków jednostopniowego wymywania molibdenu, umożliwiających jego selektywny odzysk w postaci roztworu Na_2MoO_4 , przy minimalnym uzysku molibdenu wynoszącym 85%.

W opublikowanych pracach wykazano, że efektywność ługowania molibdenu przy użyciu roztworu wodorotlenku sodu zależy od takich parametrów jak: stężenie NaOH, temperatura i czas trwania procesu, stosunek fazy ciekłej do stałej (L/S) oraz intensywność mieszania [8-9, 15, 54-56]. Ze względu na wieloparametrowy charakter procesu oraz możliwość występowania istotnych interakcji między zmiennymi, przyjęto statystyczne podejście do optymalizacji warunków ługowania molibdenu, na podstawie empirycznie wyznaczonych modeli matematycznych opisujących efektywności ługowania molibdenu w myśl reakcji:



Podobnie jak w przypadku eksperymentów prażenia, dobrano plan eksperymentów w oparciu o model d-optymalny zaimplementowany w oprogramowaniu Design Expert. Jako zmienne niezależne w badaniu przyjęto: czas trwania procesu, stężenie roztworu wodorotlenku sodu, temperaturę procesu oraz stosunek fazy ciekłej do stałej (L/S), a zakresy badanych parametrów zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4 Parametry eksperymentów ługowania molibdenu z wyprążonych katalizatorów petrochemicznych przy użyciu NaOH

Zmienna	Oznaczenie	Min.	Maks.
Czas, h	t	1	8
Stężenie NaOH, %	Cp NaOH	5	20
Temperatura, °C	T	20	80
Stosunek fazy ciekłej (L) do stałej (S)	L/S	3	7

Zasadniczym celem opisanych tutaj eksperymentów było określenie wpływu wybranych czynników na efektywność ługowania molibdenu z wyprążonego katalizatora petrochemicznego. Podstawowym mierzonym parametrem była wydajność ługowania molibdenu, oznaczana jako zmienna zależna R_{Mo} , a obliczona jako stosunek masy molibdenu zawartego w roztworze po ługowaniu do masy zawartej w naważce katalizatora. W warunkach alkalicznych obserwowano równoległe, niepożądane ługowanie tlenku glinu, którego wydajność oznaczano jako zmienną R_{Al} .

W każdym eksperymencie ługowano stałą masę 50 g wyprążonego katalizatora. Roztwór wodorotlenku sodu o zadanym stężeniu przygotowywano i ogrzewano na płycie grzewczej do temperatury wynikającej z warunków danego eksperymentu. Objętość roztworu,

zgodna z ustalonym stosunkiem fazy ciekłej do stałej (L/S), była odmierzana cylindrem miarowym i przelewana do zlewki o pojemności 500 cm³, następnie umieszczanej na płycie grzewczej w celu utrzymania ustalonej wartości temperatury. Po wprowadzeniu mieszała magnetycznego, roztwór mieszano ze stałą prędkością wynoszącą 160 1/min. Po osiągnięciu zadanej temperatury, do zlewki dozowano dokładnie odważoną próbkę katalizatora, po czym rozpoczynano odmierzenie czasu ługowania. W wyższych wartościach temperatury (50°C i 80°C) następowało parowanie roztworu, dlatego okresowo uzupełniano jego objętość niewielkimi porcjami wody dejonizowanej, celem utrzymania początkowej objętości. Po upływie ustalonego czasu ługowania wyłączano grzanie i mieszanie. Zawartość zlewki filtrowano próżniowo przez sączek bibułowy średni, umieszczony na lejku Büchnera. Osad po filtracji płukano porcjami zimnej wody dejonizowanej do odebrania całkowitego przesączu o objętości ok. 500 cm³. Zabieg ten miał na celu maksymalne usunięcie pozostałości Na₂MoO₄ z osadu i zwiększenie efektywności odzysku molibdenu. Jednocześnie standaryzowana objętość przesączu dla każdej próby pozwalała ograniczyć błąd pomiarowy. Osady po filtracji, wraz z bibułą, przenoszono do szklanych naczyń i suszono w suszarce laboratoryjnej.

Zebrane próbki przesączy oraz pozostałości po ługowaniu z poszczególnych eksperymentów były następnie analizowane pod kątem składu chemicznego, a wyniki uśredniano. Stężenia glinu i molibdenu w roztworze oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (aparat iCE 3300 AA Spectrometer, Thermo Fischer Scientific, USA). Na podstawie wyników oznaczeń obliczano wydajności (uzyski) ługowania molibdenu (R_{Mo}) oraz glinu (R_{Al}), które posłużyły do dalszej analizy statystycznej procesu.

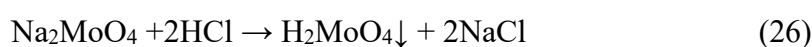
4.3 Metodyka badań wytrącania kwasu molibdenowego(VI) z roztworów po alkalicznym ługowaniu

Badania nad odzyskiem molibdenu z odpadowych katalizatorów petrochemicznych ukierunkowano na otrzymanie kwasu molibdenowego(VI), wytrącanego z roztworu molibdenianu(VI) sodu, poprzez zakwaszenie kwasem chlorowodorowym. Proces wytrącania H₂MoO₄ silnie zależy od wartości pH roztworu oraz mocy jonowej roztworu, co wynikało ze wspomnianej wcześniej obecności licznych form molibdenu w roztworach wodnych. Przy czym warto podkreślić, że jak wynika z rysunku 1 umieszczonym w rozdziale 2.2.2.8, obojętny kwas molibdenowy(VI) występuje w roztworach wodnych jedynie w niewielkich ilościach, głównie przy pH równym 1. Przy wartościach pH mniejszych niż 1 dominują mono- lub dimolibdenowe formy kationowe, a przy pH wyższym niż 1, głównie anionowa forma

heptamolibdenianowa, obecna w szerokim zakresie pH, praktycznie do wartości około 5,0. Natomiast w roztworach obojętnych lub alkalicznych forma anionowa - molibdenian(VI).

Zgodnie z rysunkiem 1, prezentowanym w punkcie 2.2.2.8, najistotniejsze znaczenie miały związki zawierające molibden na VI stopniu utlenienia, takie jak MoO_3 oraz H_2MoO_4 , które dominowały w środowisku utleniającym [43]. Natomiast w warunkach redukujących przeważają formy molibdenu na IV stopniu utlenienia [43].

Niniejszy etap badań miał na celu określenie wpływu pH na proces wytrącania kwasu molibdenowego(VI) z roztworów po alkalicznym ługowaniu, za pomocą roztworów kwasu chlorowodorowego, zgodnie z poniższą, schematyczną reakcją:



W związku z powyższym przeprowadzono serię eksperymentów, której celem było określenie wydajności wytrącania kwasu molibdenowego(VI) z badanych roztworów, przy użyciu kwasu chlorowodorowego, w zależności od pH roztworu. Eksperymenty związane z wytrącaniem kwasu molibdenowego(VI) przeprowadzono w szklanych zlewkach o pojemności 800 cm^3 . W pierwszym etapie za pomocą cylindra miarowego odmierzone odpowiednią objętość roztworu po alkalicznym ługowaniu wyprążonego katalizatora do zlewki, w której umieszczono łopatkę mieszadła elektrycznego pracującego z częstotliwością obrotów około 250 1/min . Następnie do zlewki dozowano 36% roztwór HCl do uzyskania założonego pH. Całość mieszano przez około 4 godziny, co zapewniło warunki sprzyjające wydajnej precypitacji kwasu molibdenowego(VI). Po zakończeniu etapu mieszania zawartość zlewki poddano filtracji próżniowej przy użyciu lejka Büchnera i sączków bibułowych o średniej porowatości. W uzyskanym przesączu oznaczono stężenie molibdenu i glinu.

4.4. Metodyka badań ługowania kobaltu i niklu z pozostałości stałej po uprzednim ługowaniu molibdenu

Zbadano możliwość odzysku niklu i kobaltu z pozostałości po uprzednim alkalicznym ługowaniu molibdenu. Przyjęta metodologia badawcza zakładała dobranie warunków ługowania tych metali za pomocą kwasu siarkowego(VI), na podstawie eksperymentów przeprowadzonych w zmiennych warunkach czasu, temperatury oraz zawartości H_2SO_4 . Eksperymenty ługowania niklu i kobaltu zostały zaplanowane z wykorzystaniem oprogramowania DOE, przy uwzględnieniu zmiennych parametrów procesowych: czasu, temperatury oraz stosunku liczby moli kwasu siarkowego(VI) do sumy liczby moli ługowanych

pierwiastków (Ni i Co) w badanej próbce. Zakresy wartości tych zmiennych przedstawiono w tabeli 4. W każdym przypadku ługowano 50 g katalizatora w 150 cm³ roztworu kwasu siarkowego(VI), ze względu na oczekiwany stały i względnie duży udział substancji stałej. Badania wydajności ługowania odniesiono do wyżej wspomnianego stosunku molowego, który ograniczono do wartości 4, w celu racjonalizacji zużycia kwasu siarkowego(VI) w opracowywanym procesie. Jak wykazał przegląd literatury ługowanie niklu lub kobaltu z podobnych odpadów zachodzi najbardziej wydajnie do stężonych roztworów kwasu siarkowego oraz przy dużym nadmiarze fazy ciekłej nad stałą. W tych warunkach stopień wykorzystania kwasu jest niewielki i może nie przekroczyć 10%, co niesłoby za sobą znaczne nakłady finansowe na zakup, a co ważniejsze na utylizację nadmiarowego kwasu. Po zakończeniu eksperymentu ługowania, pozostałości stałe odsączano na sączku średnim, a roztwór analizowano na zawartość przede wszystkim niklu i kobaltu, metodą atomowej spektrometrii emisyjnej.

Tabela 5 Badane parametry procesu ługowania niklu i kobaltu roztworem kwasu siarkowego(VI) według planu d-optimalnego DOE

Zmienna zależna	Oznaczenie, j.m.	Min.	Maks.
Czas	t, h	2	56
Temperatura	T, °C	20	60
Stosunek molowy n H ₂ SO ₄ /n Ni,Co	MR	1	4

4.5 Metodyka badań nad wydzieleniem związków niklu i kobaltu z roztworów po ługowaniu kwasowym

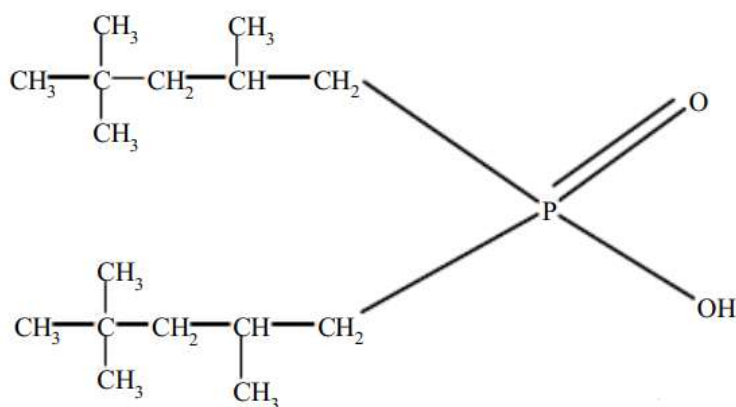
Badano możliwość selektywnego wydzielenia związków niklu i kobaltu z roztworów po ługowaniu kwasowym. W projekcie założono, że w praktyce przemysłowej konieczne będzie odzyskanie co najmniej 70% Ni i Co w postaci komponentów o wartości handlowej. Na potrzeby badań przygotowano porcję roztworu, otrzymanego w wyniku ługowania kwasem siarkowym(VI) pozostałości po uprzednim ługowaniu alkalicznym molibdenu. Zgodnie z przyjętą wcześniej procedurą technologiczną, polegającą na recyrkulacji ługu uzyskanego z pojedynczego cyklu, roztwór ten otrzymano przez ługowanie kolejno dwóch świeżych porcji osadów. Działanie to było uzasadnione zarówno koniecznością ograniczenia zużycia wody

procesowej, jak i dążeniem do zwiększenia stężenia badanych metali w roztworze poreakcyjnym.

Przyjęto, że nikiel lub kobalt będą wydzielane z roztworów procesowych w postaci koncentratów, przez wytrącenie wodorotlenkiem sodu, z ewentualnym następczym prażeniem do tlenków. Ponieważ roztwory po ługowaniu kwasowym zawierały inne zanieczyszczenia metaliczne, np. glin, które potencjalnie mogły ulec współstrąceniu wraz z nikiem(II) lub kobaltem(II), przebadano możliwość zastosowania ekstrakcji rozpuszczalnikowej jako metody wstępnego usuwania zanieczyszczeń z roztworów procesowych oraz rozdziału związków tych metali, przed etapem wytrącania wodorotlenków. Taka rafinacja roztworów niklu i kobaltu stanowi istotne wyzwanie technologiczne ze względu na bardzo podobne właściwości fizykochemiczne obydwóch składników, utrudniające ich skuteczny rozdział [132-134]. Celem prowadzonych badań było uzyskanie stałych produktów o parametrach odpowiadających wymaganiom wyrobów handlowych, np. surowców metalurgicznych, z wydajnością materiałową przekraczającą 70%.

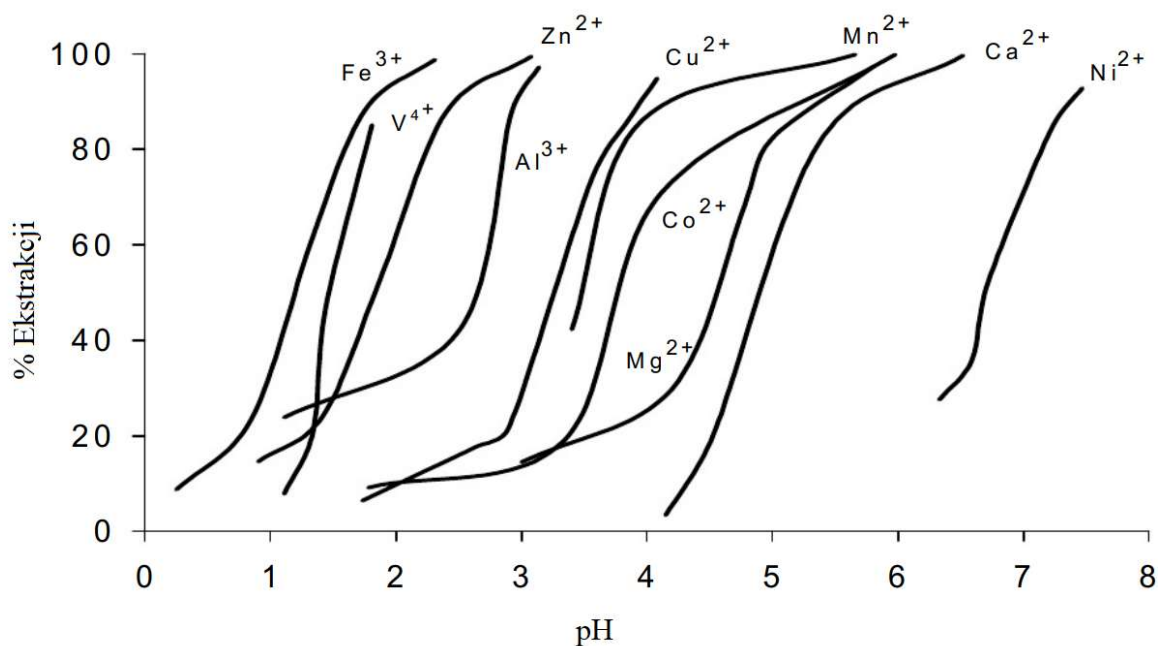
4.5.1 Badania nad zastosowaniem ekstrakcji rozpuszczalnikowej jako metody wstępnego usuwania zanieczyszczeń z roztworów procesowych

W oparciu o przegląd literatury poświęconej sprawności rafinacji związków niklu i kobaltu metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej, jako najbardziej obiecujący wybrano kwas bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinowy (nazwa handlowa Cyanex-272), którego struktura została przedstawiona na rysunku 6 [135-138].



Rysunek 6 Wzór strukturalny kwasu bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinowego – Cyanex-272 $C_{16}H_{35}O_2P$ (Cytec Industries Inc., 2002)

Jak przedstawiono na rysunku 7., według producenta Cyanex-272 pozwala na skuteczną ekstrakcję wybranych jonów metalicznych z roztworów wodnych w zależności od pH roztworu. Dla przykładu przy pH fazy wodnej około 3,5 ekstrakcji ulega znakomita większość jonów żelaza(III) i glinu, co może znaleźć zastosowanie jako metoda oddzielania tych zanieczyszczeń od kobaltu lub niklu. Analogicznie przy pH w zakresie 5,5 – 6,0 ekstrakcji ulega około 90% kobaltu co może znaleźć zastosowanie jako metoda oddzielania kobaltu od niklu, który ulega ekstrakcji w znacznym stopniu dopiero przy pH znacznie przekraczającym wartość 6,0. Przyjęto więc, że dzięki właściwemu doborowi pH fazy wodnej, oraz innych warunków procesu, ekstrakcja rozpuszczalnikowa za pomocą roztworów Cyanex-272, pozwoli na usunięcie zanieczyszczeń z roztworów otrzymanych na drodze opisanego wcześniej ługowania kwasowego, co umożliwi późniejsze wytrącenie koncentratu wodorotlenkowego niklu i kobaltu o handlowej jakości. W celu zweryfikowania tego założenia wykonano badania wstępne, a następnie wykonano serię eksperymentów optymalizacyjnych zgodnie z planem dooptymalnym, w zakresie parametrów zestawionych w tabeli 6. W każdym przypadku fazę organiczną stanowił Cyanex-272 rozpuszczony w benzynie (Exxsol D-80, Exxon Mobil) z dodatkiem 5% 1-dekanolu, objętość fazy organicznej wynosiła 50 cm³. Odczyn fazy wodnej nastawiano dodając kroplami 15% roztworu NaOH do ustalenia pH roztworu. Wydajność (stopień) ekstrakcji i pozostałe parametry badano oznaczając ubytek stężenia (masy) metalu w fazie wodnej metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) w odniesieniu do masy w nadawie. Z kolei wydajność reekstrakcji oznaczano jako przyrost stężenia (masy) metalu w fazie wodnej w odniesieniu do masy zawartej w fazie organicznej. W każdym przypadku reekstrakcję prowadzono 0,2 M roztworem kwasu siarkowego(VI).



Rysunek 7 Ekstrakcja metali z roztworów siarczanowych za pomocą Cyanex-272 (Cytec Industries Inc., 2002)

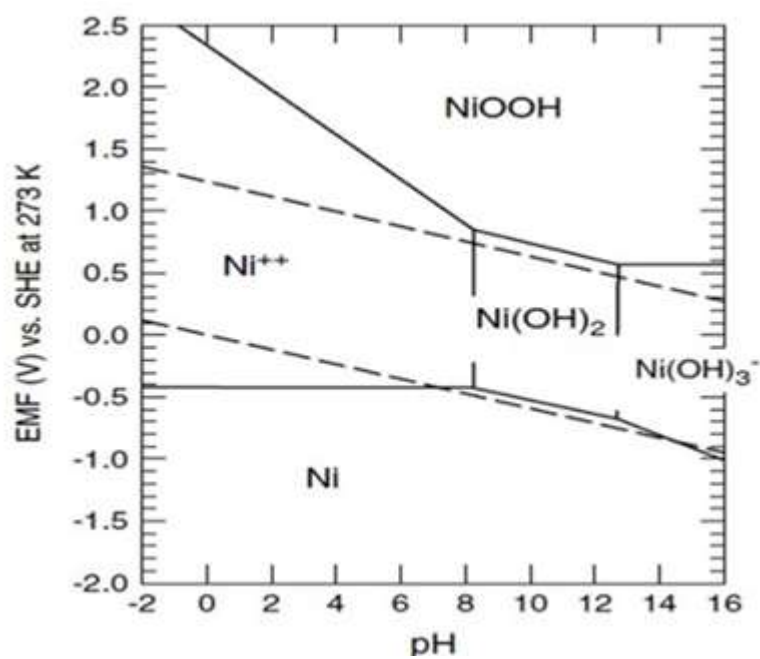
Tabela 6 Zakres badanych parametrów procesu ekstrakcji rozpuszczalnikowej roztworu pochodzącego z ługowania pozostałości po katalizatorze

Nazwa	Wartość
pH	od 1,0 do 8,5
stężenie Cyanex-272 (M)	0,2 - 0,6
stosunek fazy wodnej (Fw) do fazy organicznej (Fo)	od 1:1 do 5:1
stężenie H ₂ SO ₄ do odpędzania jonów z załadowanej fazy organicznej, (M)	0,2

4.5.2 Wytrącanie koncentratów niklu i kobaltu

Koncentraty niklu(II) i kobaltu(II) w postaci wodorotlenków stanowią typowe, trudno rozpuszczalne substancje, stabilne w szerokim zakresie pH (od ok. 8 do ok. 13), co zobrazowano na przykładzie niklu (rysunek 9). W związku z takim charakterem, próby wytrącania wodorotlenków ww. metali prowadzono przez dodanie do 150 cm³ badanego roztworu kroplami 5 M NaOH przy intensywnym mieszaniu (150 l/min) za pomocą mieszadła mechanicznego, aż do ustalenia się oczekiwanego pH roztworu w zakresie od 7 do 11. Następnie zawiesinę mieszano jeszcze przez 60 minut i sączono na sączku średnim. Objętość przesączu mierzono za pomocą cylindra i analizowano na zawartość niklu i kobaltu metodą

AAS. Wydajność wytrącania wodorotlenków metali obliczano na podstawie różnicy między masą metalu w nadawie a masą metalu w filtracie. Osad przemyty na sączku suszono w piecu elektrycznym w temperaturę 115°C a następnie analizowano na zawartość metali, po uprzednim rozтворzeniu w roztworze kwasu azotowego(V), metodą AAS.



Rysunek 8 Diagram Pourbaix niklu [139]

5. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

5.1 Charakterystyka surowca stosowanego w badaniach

Opisane w niniejszej pracy badania prowadzono zgodnie z opracowanym uprzednio planem w skali laboratoryjnej i przemysłowej, wykorzystując jako surowiec wyjściowy zużyty katalizator typu Ni-Co-Mo, pochodzący z procesu hydroodsiarczania paliw. Materiał ten został pozyskany z zakładu PKN ORLEN S.A. sklasyfikowany jako odpad niebezpieczny o kodzie 16 08 02*, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. z 2020 r. poz. 10). Zużyty katalizator charakteryzował się składem chemicznym, typowym dla materiałów pochodzących z długotrwałej eksploatacji w procesach rafineryjnych, tzn. materiału, w którym główne składniki stanowiły: siarczki: molibdenu(VI), niklu, oraz kobaltu; elementarna siarka oraz węglowodory wysokocząsteczkowe i koks. Jako nośnik katalityczny zastosowano tlenek glinu. Taki skład katalizatora determinował konieczność zastosowania wieloetapowego podejścia technologicznego, umożliwiającego selektywny odzysk wartościowych metali przy jednoczesnej minimalizacji negatywnego oddziaływania na środowisko.

5.2 Omówienie wyników prażenia zużytych katalizatorów petrochemicznych

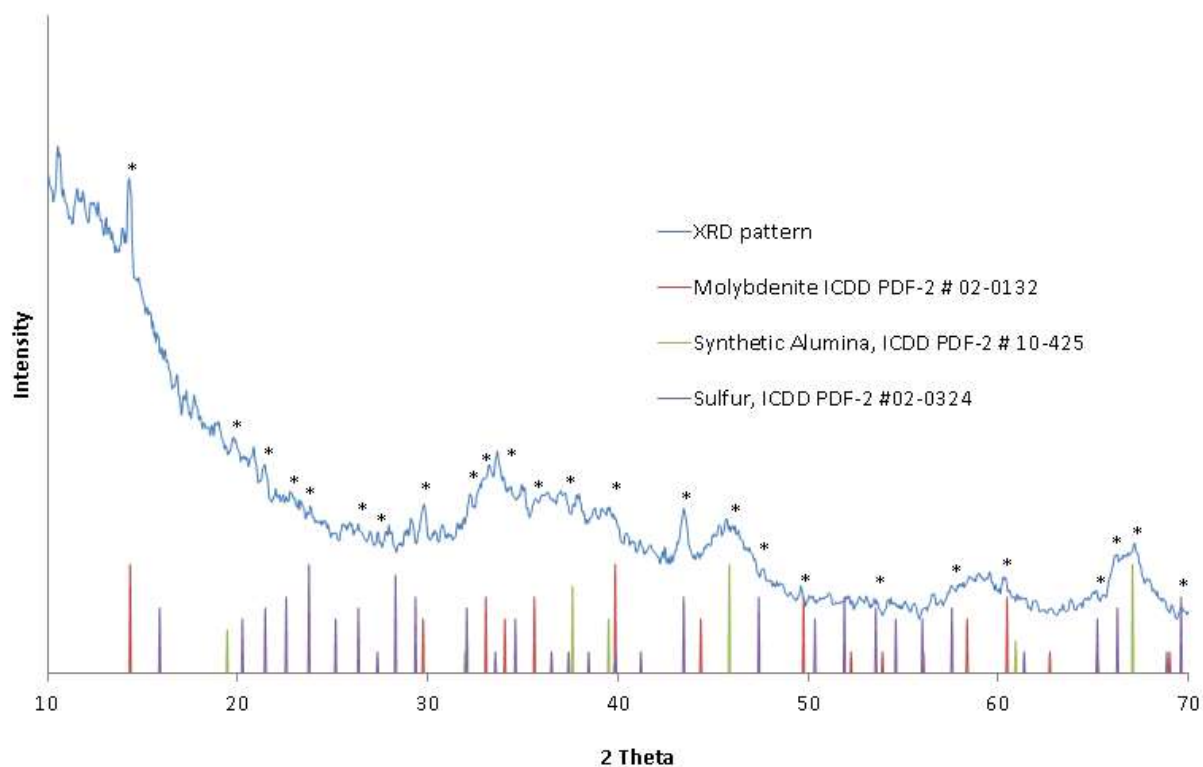
Pierwszy etap badanej technologii obejmował prażenie katalizatora, mające głównie na celu utlenienie siarczkowych związków molibdenu do tlenku molibdenu(VI), który następnie podlegać może ługowaniu. W ramach badań w skali laboratoryjnej przeanalizowano wpływ temperatury w zakresie od 400°C do 700°C oraz czasu procesu w zakresie od 2 do 10 godzin na efektywność odsiarczenia katalizatora oraz odzysk molibdenu. Warunki poszczególnych eksperymentów dobrano stosując metodykę planowania eksperymentów za pomocą programu Design Expert 6.0.8 (Stat-Ease, USA). W oparciu o metodykę eksperymentu D-optymalnego zaplanowano 12 doświadczeń prażenia (opisanych szczegółowo w rozdziale 4.1), których wyniki poddano analizie statystycznej przy użyciu oprogramowania Statistica, wersja 13.3 (StatSoft, USA). Ocenie poddano wpływ badanych czynników procesowych na przyjęte wskaźniki efektywności: wydajność odsiarczenia oraz (WS) oraz stopień odzysku molibdenu (R_{Mo}). Wydajność odsiarczenia oznaczono jako ubytek masy siarki w skutek prażenia próbki katalizatora w odniesieniu do masy siarki w próbce katalizatora surowego. Natomiast stopień odzysku molibdenu wyliczono jako stosunek masy molibdenu

w katalizatorze po prażeniu w odniesieniu masy molibdenu w próbce surowego katalizatora. WS pośrednio oznacza więc wydajność konwersji siarczków do tlenków, zaś R_{Mo} pozwala na ocenę potencjalnych strat molibdenu w trakcie prażenia, np. na skutek sublimacji, przy czym im większe straty tym mniejsza wartość stopnia odzysku molibdenu. Wyniki przedstawiono w postaci macierzy korelacji zmiennych oraz wykresów powierzchni odpowiedzi, obrazujących wpływ parametrów procesu na wydajność prażenia.

Tabela 7 Skład zużytego katalizatora petrochemicznego badanego laboratoryjnie

Nazwa	Mo	S	Al jako Al_2O_3	Ni	Co
Procent masowy, %	11,60	7,71	25,00	4,72	1,66

Skład badanego katalizatora petrochemicznego zestawiono w tabeli 7. Analizowany katalizator charakteryzował się stosunkowo wysoką zawartością molibdenu (11,6%) i siarki (około 7,7%) oraz znaczną ilością glinu, występującego w postaci porowatego nośnika (Al_2O_3). Ponadto stwierdzono obecność niklu i kobaltu, odpowiednio na poziomie około 4,7% i 1,7%. Analiza próbki katalizatora, metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), wykazała niski stosunek sygnału do tła, co wskazywało na silnie amorficzny charakter badanej próbki (rysunek 9). Taka morfologia była najprawdopodobniej wynikiem obecności amorficznej formy γ -tlenku glinu, która dominuje w strukturze katalizatora [28]. Pomimo przewagi składników amorficznych, zidentyfikowano również niewielkie ilości faz krystalicznych, których obecność potwierdzono na podstawie charakterystycznych linii dyfrakcyjnych odpowiadających: heksagonalnemu dwusiarczкови molibdenu (molibdenit, MoS_2 , ICDD PDF-2 # 02-0132), syntetycznemu (sześciennemu) tlenkowi glinu (Al_2O_3 , ICDD PDF-2 # 10-0425) oraz oktaedrycznej siarce (S_8 , ICDD PDF-2 # 02-0324) [28]. Nie zaobserwowano jednoznacznych linii dyfrakcyjnych potwierdzających obecność związków niklu i kobaltu, np. siarczków, co przypisano ich małej zawartości lub małej krystaliczności faz zawierających te pierwiastki [28]. Wyniki analizy XRD, w połączeniu z danymi dotyczącymi składu pierwiastkowego, potwierdziły, że dominującym związkiem molibdenu w zużytym katalizatorze petrochemicznym był MoS_2 , co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi [143-145]. Dodatkowo, silne poszerzenie linii dyfrakcyjnych przypisanych tlenkowi glinu świadczy o obecności niewielkich, słabo rozwiniętych krystalitów sześciennego tlenku glinu charakterystycznych jedynie dla sześciennego Al_2O_3 [28].



Rysunek 9 Dyfraktogram próbki katalizatora. Pliki pasujące do wybranych plików danych ICDD PDF-2 oznaczono gwiazdką [28]

Tabela 8 Zestawienie wyników badań prażenia próbek katalizatora

Lp.	t, h	T, °C	WS, %	R _{Mo} %
1	10	550	96,00	93,40
2	2	400	73,08	97,30
3	6	400	95,72	95,16
4	10	700	99,00	90,61
5	2	700	75,18	88,93
6	10	400	90,44	96,41
7	2	550	68,42	94,59
8	10	400	94,98	96,08
9	6	550	96,19	91,16
10	2	400	67,58	96,71
11	6	700	98,26	88,29
12	2	700	75,18	88,93

Szczegółowe wyniki prażenia zestawiono w tabeli 8. Wyniki te zostały poddane analizie pod kątem średnich wartości odzysku molibdenu (R_{Mo}) oraz wydajności odsiarczania (WS) uzyskanych dla trzech poziomów wartości temperatury procesu prażenia:

- dla wartości temperatury 400°C: średnia wartość WS wyniosła 84,36% (zakres: 67,58–95,72%), natomiast średni odzysk molibdenu R_{Mo} osiągnął 96,30% (zakres: 95,16–97,30%).
- dla wartości temperatury 550°C: średnia wartość WS wyniosła 86,87% (zakres: 68,40–96,19%), średni odzysk molibdenu R_{Mo} – 93,05% (zakres: 91,16–94,59%),
- dla wartości temperatury 700°C: średnia wartość WS wyniosła 86,91% (zakres: 75,18–99,0%), natomiast średni odzysk molibdenu R_{Mo} spadł do 89,19% (zakres: 88,29–90,61%).

Najwyższą wartość wydajności odsiarczania równą 99,0% uzyskano przy najdłuższym czasie prażenia (10 godzin) i najwyższej analizowanej temperaturze (700°C). Jednakże w tych warunkach odzysk molibdenu był umiarkowany i wyniósł zaledwie 90,61%. Z kolei maksymalny odzysk molibdenu, równy 97,30%, został osiągnięty przy najkrótszym czasie prażenia (2 godziny) w najniższej temperaturze (400°C), choć towarzyszyła temu stosunkowo niska skuteczność odsiarczania, 73,8%. Średnia zawartość siarki w materiale po prażeniu wyniosła 1,27%, co świadczy o dużej skuteczności procesu odsiarczania. Spośród wszystkich przeprowadzonych eksperymentów, tylko w jednym przypadku zawartość siarki przekroczyła ustalony próg technologiczny powyżej 3,0%, co potwierdza przydatność zastosowanej metody termicznej obróbki katalizatora jako pierwszego etapu opracowywanej technologii.

Statystyki przeprowadzonych eksperymentów prażenia w skali laboratoryjnej zestawiono w tabeli 8, podając wartości średnie, minimalne i maksymalne zmiennych zależnych oraz niezależnych. Wydajność odsiarczania zmieniała się w dość szerokim zakresie od około 68% do niemalże 99%, co wskazuje, że w badanym zakresie parametrów prażenia możliwe jest uzyskanie warunków w których dochodzi do niemalże całkowitego odsiarczenia katalizatora. Natomiast odzysk molibdenu wykazał wartość maksymalną na poziomie około 97%, przy minimalnej około 68%, co oznacza, że w badanym zakresie parametrów zawsze trzeba się liczyć z pewnymi stratami molibdenu, wynoszącymi co najmniej 3%.

Tabela 9 Statystyki opisowe eksperymentów dotyczących prażenia zużytych katalizatorów petrochemicznych

Zmienna	N ważnych	Średnia	Min.	Maks.	Odchylenie standardowe
Czas, t, h	12	5,67	2	10	3,6
temperatura, T, °C	12	537,5	400	700	135,05
wydajność odsiarczenia, WS,%	12	85,83	67,58	98,99	12,67
odzysk molibdenu, R _{Mo} %	12	93,13	88,29	97,29	3,37

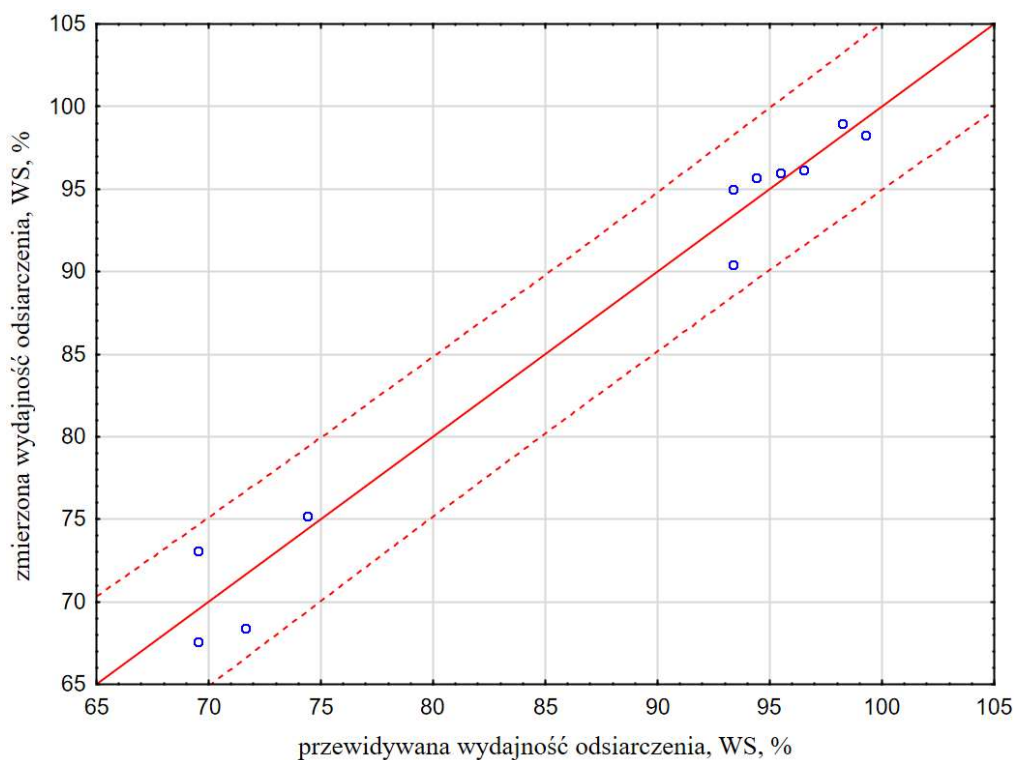
Na podstawie przeprowadzonych badań procesu prażenia opracowano macierz korelacji (tabela 10), która pozwala na ocenę siły i kierunku wzajemnych interakcji między parametrami procesowymi. Stwierdzono istotną statystycznie i dodatnią korelację ($r = 0,85$) między wydajnością odsiarczenia katalizatora, a czasem prażenia, aczkolwiek zmierzona wartość współczynnika korelacji wskazuje na możliwość istnienia korelacji wyższego, np. drugiego, rzędu. Z kolei odzysk molibdenu korelował silnie ujemnie z temperaturą ($r = -0,95$), co sugeruje niemalże liniowy spadek odzysku molibdenu, a więc wzrost strat tego pierwiastka, ze wzrostem temperatury. Efekt ten jest zapewne związany ze wzrostem intensywności sublimacji MoO₃ wraz ze wzrostem temperatury.

Tabela 10 Macierz korelacji zmiennych dla procesu prażenia. Istotne statystycznie współczynniki (poziom istotności $p < 0,05$) oznaczono kolorem czerwonym

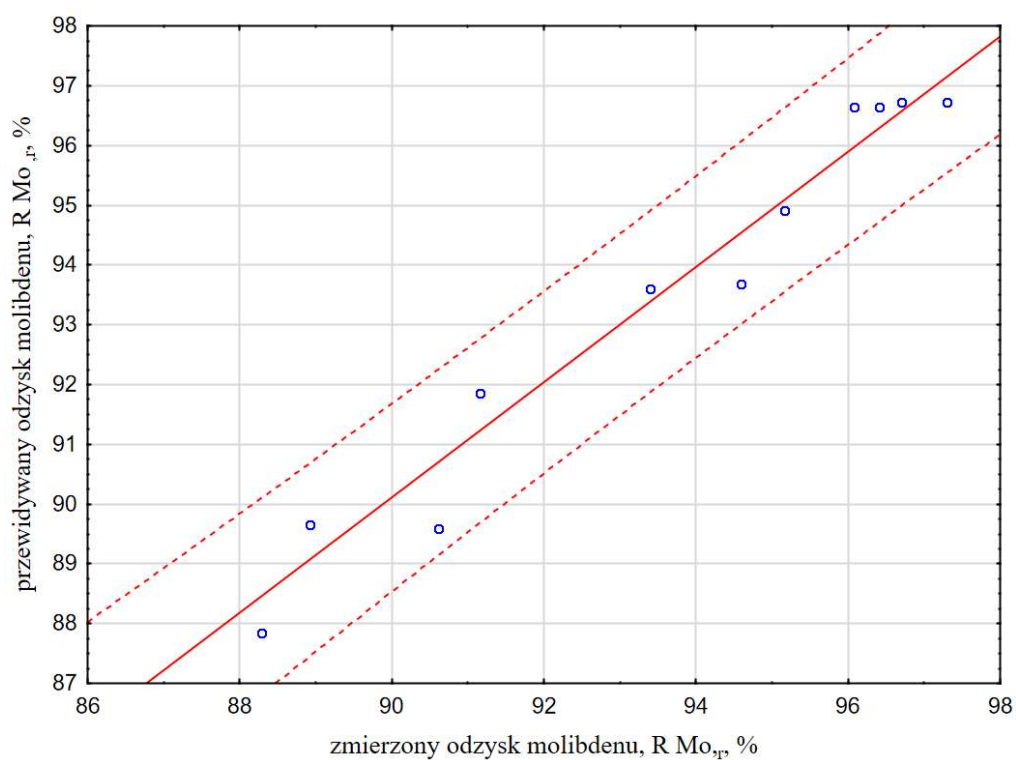
	Średnia	Odchylenie standardowe	t	T	WS	R _{Mo}
czas, t, h	5,67	3,6	1	-0,12	0,85	0,09
temperatura, T, °C	537,5	135,05	-0,12	1	0,09	-0,95
wydajność odsiarczenia, WS, %	85,83	12,67	0,85	0,09	1	-0,22
odzysk molibdenu, R _{Mo} , %	93,13	3,37	0,09	-0,95	-0,22	1

W celu jakościowego przedstawienia danych na wykresach wraz z ewentualną optymalizacją, do danych pomiarowych dopasowano różne modele równań opisujących zależności między stopniem odsiarczenia i odzyskiem molibdenu, a czasem i temperaturą prażenia. Rozpatrzono dopasowania modeli wielorakich, czynnikowych, wielomianowych i powierzchni odpowiedzi, opierając się na wartościach współczynnika determinacji R². Najlepsze dopasowanie uzyskano dla modelu powierzchni odpowiedzi, którego współczynniki determinacji wynosiły 0,976 dla modelu opisującego stopień odsiarczenia oraz 0,964 dla odzysku molibdenu. Oznacza to, że skonstruowane modele regresyjne wyjaśniały odpowiednio

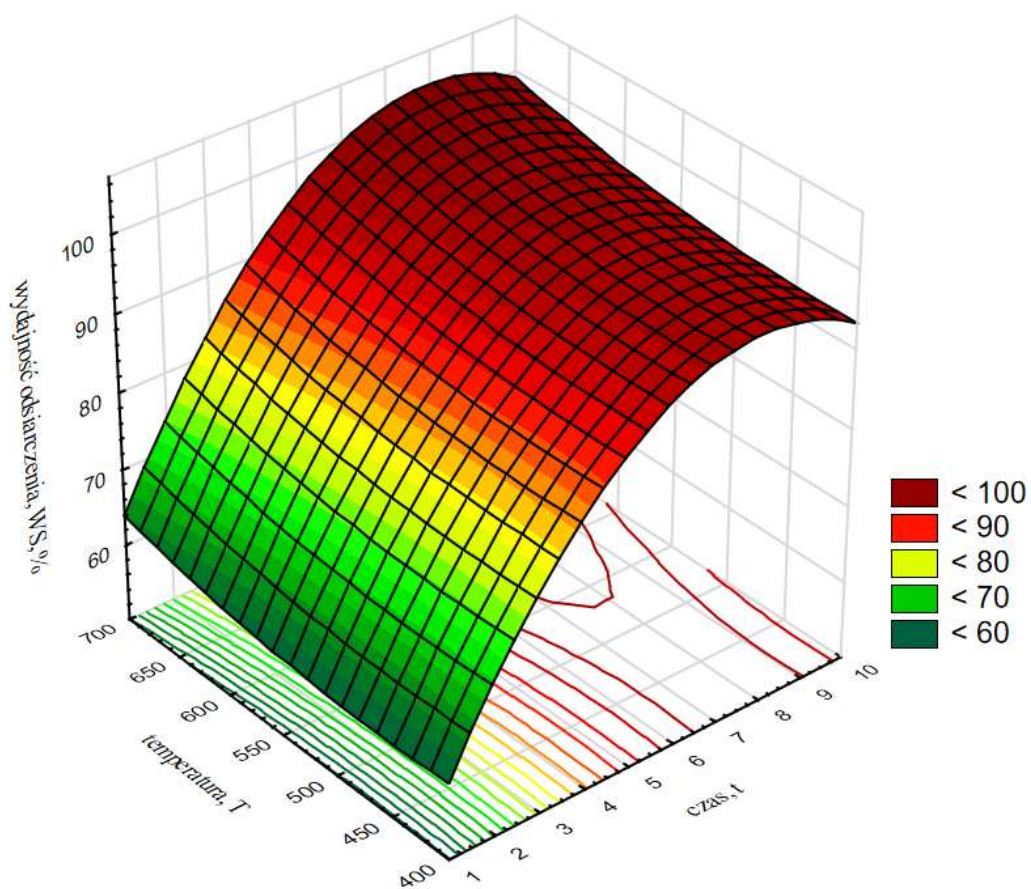
97,6% i 96,4% zmienności obserwowanych wartości zmiennych zależnych, co świadczy o ich wysokiej trafności i użyteczności prognostycznej, a potwierdza porównanie wartości zmierzonych i obliczonych na podstawie przyjętych modeli, zestawione na rysunkach 10. i 11. Na wykresach 12.- 14. zestawiono wyniki obliczeń na podstawie przyjętych modeli, stopnia odsiarczenia i odzysku molibdenu w zależności o czasu i temperatury. Obserwowane tamże zależności wyraźnie wskazują, że wysoki odzysk molibdenu, przekraczający 90%, można uzyskać jedynie prażąc katalizator w zakresie wartości temperatury od ok. 400°C do 550°C, w praktyce niezależnie od czasu prażenia. Natomiast prażąc katalizator w wyższej wartości temperatury należy liczyć się z nieakceptowalnymi stratami molibdenu. Wysoki stopień odsiarczenia można uzyskać w warunkach laboratoryjnych po upływie około 4–5 godzin procesu, niezależnie od zastosowanej temperatury prażenia. Niska zawartość siarki może zostać osiągnięta przy dowolnej wartości temperatury, pod warunkiem odpowiedniego doboru czasu trwania prażenia, co zilustrowano na rysunku 12.



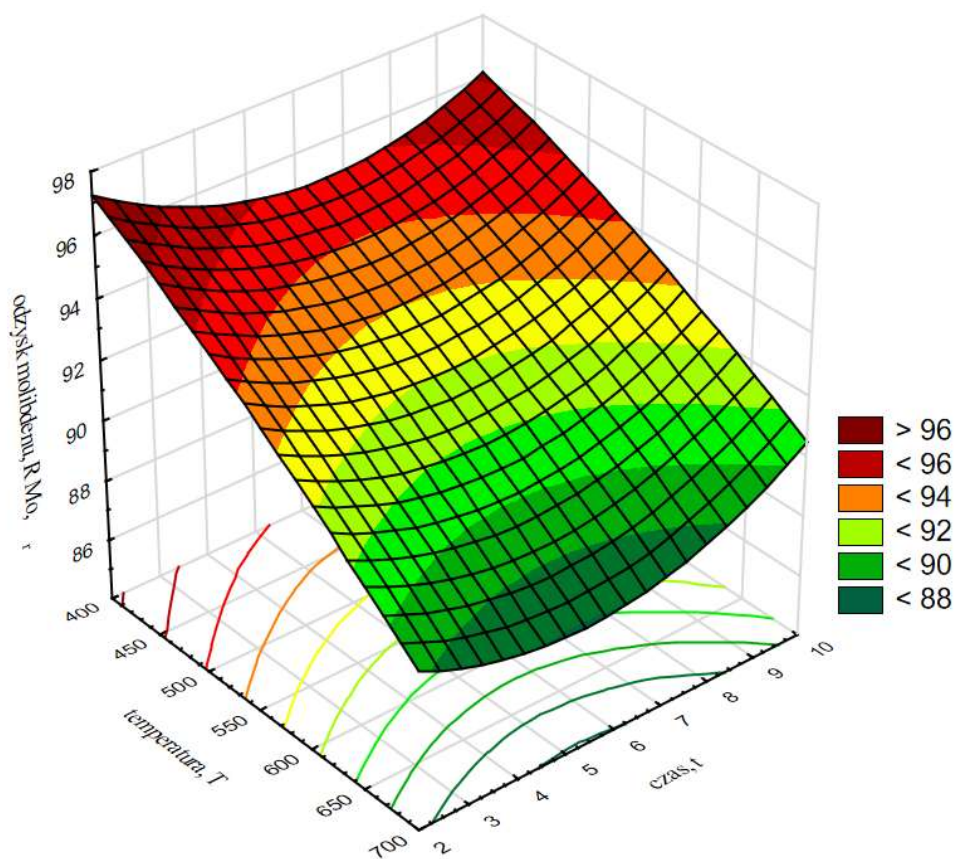
Rysunek 10 Wartości zmierzone i przewidywane stopnia odsiarczenia WS dla modelu powierzchni odpowiedzi



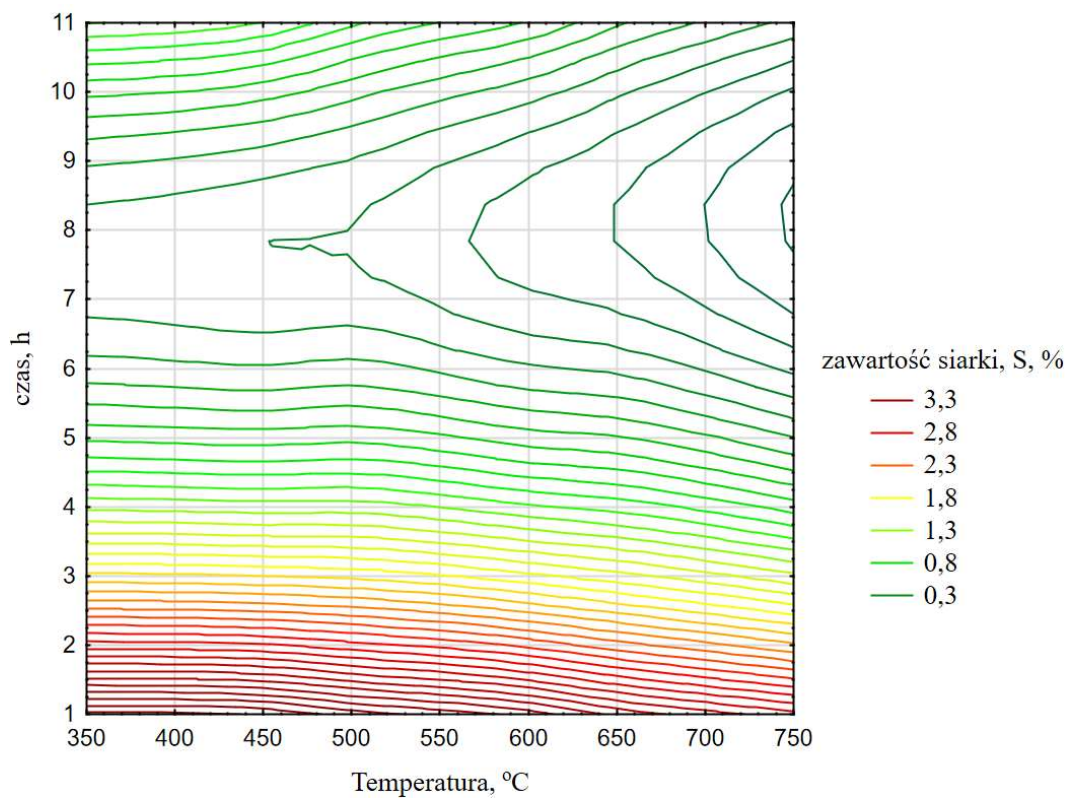
Rysunek 11 Wartości zmierzone i przewidywane odzysku molibdenu dla modelu powierzchni odpowiedzi



Rysunek 12 Wpływ czasu i temperatury na wydajności odsiarczenia katalizatora w procesie prażenia



Rysunek 13 Wpływ czasu i temperatury na wydajność odzysku molibdenu w procesie prażenia katalizatora petrochemicznego



Rysunek 14 Wykres przewidywanej zawartości siarki w wyprażonym katalizatorze w zależności od czasu i temperatury procesu prażenia

Obserwowany spadek efektywności odzysku molibdenu wraz ze wzrostem wartości temperatury prażenia można przypisać procesowi sublimacji tlenku molibdenu(VI). Związek ten, o budowie kowalencyjnej, charakteryzuje się dużą lotnością i podatnością na sublimację, co jest zjawiskiem endotermicznym – entalpia sublimacji MoO_3 w temperaturze około 500°C wynosi $\sim 400 \text{ kJ/mol}$ i nieznacznie maleje wraz ze wzrostem temperatury [29, 142]. Sublimacja MoO_3 w warunkach prażenia utleniającego może być dodatkowo nasilana przez towarzyszące reakcje egzotermicznego utleniania siarki i jej pochodnych, co prowadzi do lokalnego wzrostu temperatury i niekontrolowanych strat molibdenu w postaci lotnych tlenków. Można więc wnioskować, że proces odsiarczania przebiega według mechanizmu kontrolowanego kinetycznie, w którym szybkość reakcji utleniania związków siarki zależy głównie od czasu ekspozycji i dostępności tlenu [28]. W związku z tym, dla potrzeb badań przemysłowych, przyjęto prowadzenie procesu prażenia w zakresie wartości temperatury od 400°C do 550°C , co pozwala na efektywne usunięcie siarki przy jednoczesnym zminimalizowaniu strat molibdenu. Natomiast czas prażenia w piecu przemysłowym powinien być odpowiednio dobrany, aby umożliwić niemal całkowite utlenienie siarki bez przekraczania temperatury progowej dla intensywnej sublimacji MoO_3 .

5.2.1 Wyniki badań prób prażenia zużytych katalizatorów petrochemicznych przeprowadzonych w skali przemysłowej

Badania laboratoryjne nad procesem prażenia zużytych katalizatorów petrochemicznych, przeprowadzone w oparciu o metodykę eksperymentu planowanego, umożliwiły identyfikację optymalnych parametrów niskotemperaturowego utleniania związków molibdenu, w szczególności siarczków, takich jak MoS_2 , do formy MoO_3 . Celem eksperymentów była minimalizacja zawartości siarki w materiale po prażeniu – zgodnie z założeniem, powinna ona wynosić poniżej 3% masowych – oraz maksymalizacja wydajności odsiarczenia, będącej jej bezpośrednią pochodną. Równocześnie istotnym parametrem technologicznym był odzysk molibdenu do pozostałości stałej po prażeniu, z uwagi na podatność związków molibdenu na sublimację i ich możliwe straty w warunkach wysokotemperaturowych.

W warunkach laboratoryjnych wykazano, że proces utleniającego prażenia przebiega najefektywniej w zakresie wartości temperatury od 400°C do 500°C . Dodatkowo, wydłużenie czasu ekspozycji w tym zakresie przyczynia się do zwiększenia zarówno skuteczności usuwania siarki, jak i odzysku molibdenu.

Na podstawie uzyskanych wyników zaprojektowano doświadczenia w skali przemysłowej, realizowane w piecu obrotowym (rysunek 15), ogrzewanym wewnętrznym palnikiem gazowym. System zasilany był nadmiarem powietrza, w celu zapewnienia utleniających warunków reakcji. Piec składał się ze stalowego bębna o długości 3,5 m i średnicy 1,67 m, wyłożonego od wewnątrz materiałem ogniotrwałym zapewniającym odpowiednią izolację cieplną. Przemysłowe testy prażenia przeprowadzono z zastosowaniem wsadu o masie ok. 2000 kg, przy prędkości obrotowej pieca wynoszącej 15,6 1/h. Temperaturę procesu kontrolowano za pomocą termopar umieszczonych wewnątrz komory reakcyjnej [28].

Proces prowadzono przy współczynniku nadmiaru tlenu $\lambda = 1,75$, zdefiniowanym jako stosunek rzeczywistej ilości tlenu doprowadzonego do pieca do ilości tlenu teoretycznie niezbędnej do całkowitego spalania metanu [28]. Wartość ta zapewniała warunki utleniające, niezbędne do efektywnego przebiegu reakcji utleniania siarczków molibdenu przy jednoczesnej minimalizacji strat MoO_3 na skutek sublimacji.



Rysunek 15 Instalacja pieca prażalniczego obrotowo - wahadłowego

Proces prażenia przeprowadzano według następującej procedury: zużyte katalizatory petrochemiczne, dostarczone w stalowych beczkach, przesypywano do elastycznych kontenerów typu big-bag. Następnie materiał był bezpośrednio wsadowany do pieca poprzez otwór załadunkowy, z wykorzystaniem suwnicy hakowej, która unosiła kontener nad otwór załadunkowy. Przed wprowadzeniem wsadu piec był uprzednio wygrzewany do temperatury ok. 200°C, co miało na celu zapewnienie stabilnych warunków termicznych na początku procesu.

Masa pojedynczego wsadu kierowanego do pieca wynosiła ok. 2000 kg a czas prażenia, który wynosił ok. 8 godzin, został uprzednio dobrany empirycznie. Po zakończeniu prażenia

materiał był wysypywany do stalowej skrzyni chłodzącej, a następnie, po wyrównaniu temperatury, pobierano próbkę średnią do analiz laboratoryjnych.

W ramach badań w skali przemysłowej przeprowadzono prażenie utleniające łącznie 25603 kg odpadowych katalizatorów petrochemicznych. Skład materiału po prażeniu zestawiono w tabeli 11, a wyniki indywidualnych prób w tabeli 12.

Tabela 11 Średni skład katalizatora petrochemicznego wyprażonego w skali przemysłowej

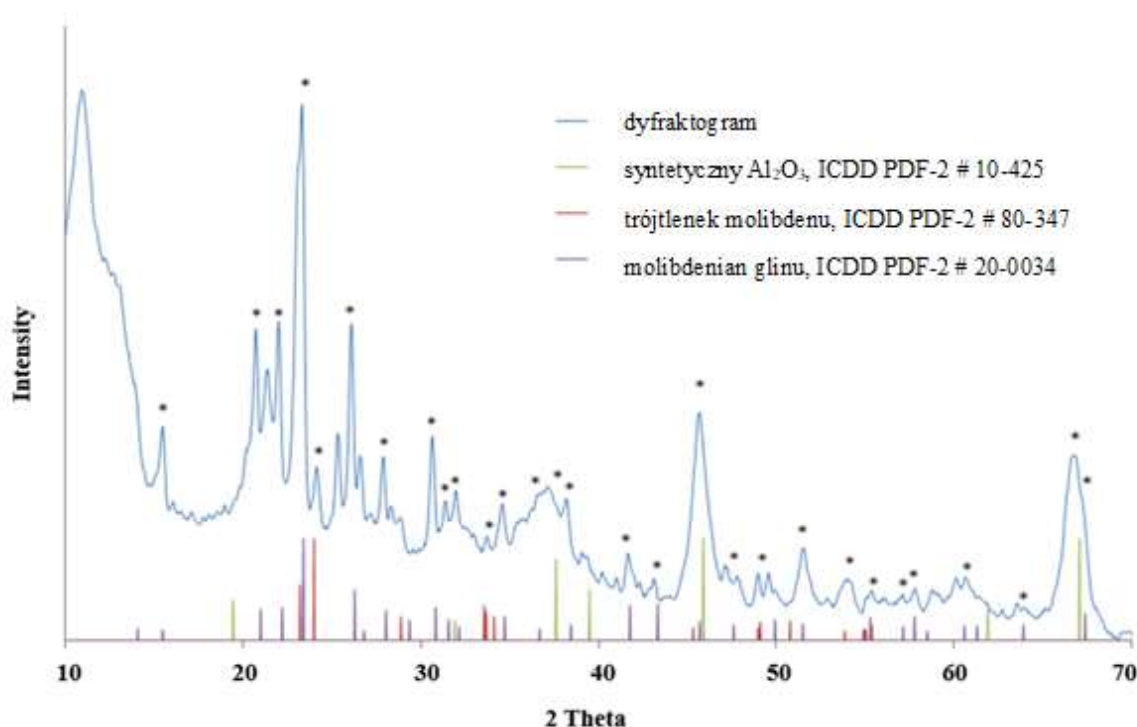
Nazwa	masa, kg	Mo, %	S, %	Al jako Al ₂ O ₃ , %	Ni + Co, %
zużyty katalizator HDS	25603	10,6 ± 1,4	8,6 ± 1,4	24,1 ± 0,9	5,8 ± 0,9

Tabela 12 Zestawienie rezultatów prażenia zużytych katalizatorów petrochemicznych w skali przemysłowej

Lp.	masa wsadu, kg	R _{Mo} %	WS, %
1	2 469	91,41	72,42
2	3 039	98,03	80,04
3	3 677	98,58	80,04
4	1 820	95,74	84,07
5	2 190	94,13	85,85
6	2 843	92,05	84,36
7	2 188	94,53	88,44
8	2 946	95,31	91,40
9	2 021	98,40	94,93
10	2 410	96,53	94,07
suma	25 603		

Proces prażenia przeprowadzony w warunkach przemysłowych, w średniej temperaturze 540°C, przy przepływie gazu ziemnego wynoszącym 20 m³/h oraz powietrza 300 m³/h, pozwolił na uzyskanie średniej wydajności odsiarczenia na poziomie 85,56%. Wynik ten był porównywalny z rezultatem uzyskanym w skali laboratoryjnej (86,87%) w temperaturze 550°C, co potwierdza skalowalność badanego procesu. Średni odzysk molibdenu do wyprażonego katalizatora wyniósł 95,47%, co świadczy o również o wysokiej wydajności względem molibdenu w warunkach zbliżonych do przemysłowych. W warunkach przemysłowych, ze względu na większą skalę operacyjną, czas trwania procesu był wydłużony – osiągnięcie

85% odsiarczenia oraz 95% odzysku molibdenu wymagało około 8 godzin. Parametry te wskazują na dobrą stabilność procesu przy zachowaniu wysokiej skuteczności usuwania siarki i minimalizacji strat molibdenu, nawet przy dłuższym czasie przetwarzania. W celu zbadania składu fazowego wyprażonego katalizatora zastosowano metodę proszkową dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Co prawda widmo XRD próbek wyprażonego katalizatora charakteryzował większy stopień krystaliczności niż próbki nieprażonego katalizatora, co widoczne było jako większy stosunek sygnału do tła, niemniej jednak, linie dyfrakcyjne odpowiadające sześcienniej formie tlenku glinu (Al_2O_3) pozostawały szerokie, co świadczy o słabo rozwiniętej strukturze krystalicznej zarówno przed, jak i po prażeniu i znacznie utrudnia identyfikację fazową. W analizowanych próbkach jako dominujące fazy krystaliczne molibdenu (rysunek 16) potencjalnie zidentyfikowano: rombowy tlenek molibdenu (MoO_3 ; ICDD PDF-2 #35-0609) oraz rombowy molibdenian(VI) glinu ($\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$; ICDD PDF-2 #20-0034). Nie stwierdzono obecności krystalicznych form niklu ani kobaltu, co można przypisać niewielkiej ilości lub amorficznemu charakterowi związków tych metali.



Rysunek 16 Dyfraktogram katalizatora w próbach przemysłowych. Linie dyfrakcyjne pasujące do wybranych baz danych ICDD PDF-2 oznaczono gwiazdką [28]

Doświadczenia prażenia w skali przemysłowej potwierdziły skuteczność utleniającego przetwarzania zużytych katalizatorów petrochemicznych, umożliwiając osiągnięcie wysokiej wydajności odsiarczenia i odzysku molibdenu. Otrzymany materiał, po obróbce mechanicznej, kierowano do procesu ługowania molibdenu.

5.3 Omówienie wyników badań ługowania alkalicznego związków molibdenu z wyprażonego katalizatora

Głównym celem niniejszego etapu badań było określenie zakresu parametrów przemysłowego ługowania molibdenu z wyprażonego katalizatora petrochemicznego z zastosowaniem roztworu wodorotlenku sodu, pozwalających na odzyskanie co najmniej 85% Mo. Kryterium doboru zmiennych niezależnych była także minimalizacja równoczesnego ługowania glinu (zapewne w postaci hydroksokompleksów), obniżającego selektywność procesu oraz przynajmniej teoretycznie zwiększającego zużycie NaOH. Szczegółową analizę wyników eksperymentów przeprowadzono z wykorzystaniem oprogramowania Statistica na podstawie wyników 25 doświadczeń zaplanowanych zgodnie z planem d-optymalnym oraz dopasowano empiryczny model matematyczny umożliwiający przewidywanie stopnia odzysku (wyługowania) molibdenu (R_{Mo}) i glinu (R_{Al}), zdefiniowanych jako stosunek masy pierwiastka wyługowanego do roztworu NaOH odniesionego do masy pierwiastka w nawadze wyprażonego katalizatora. Zawartości pozostałych składników katalizatora, przede wszystkim niklu i kobaltu, w alkalicznych roztworach po ługowaniu nie przekraczały granicy oznaczalności metody analitycznej (około 0,1 mg/dm³). Obliczono również selektywność ługowania molibdenu (S_{Mo}), jako stosunek stopnia odzysku molibdenu do stopnia odzysku glinu.

Badania laboratoryjne przeprowadzono z zastosowaniem próbek uprzednio wyprażonego katalizatora o składzie podanym w tabeli 13. Przebadano wpływ czasu ługowania (t) w zakresie od 1 do 8 godzin, temperatury (T) w zakresie od 20°C do 80°C, stężenia NaOH w zakresie od 5% do 20% mas. oraz stosunku masowego roztworu NaOH do masy katalizatora (L/S) w zakresie od 3 do 7.

Tabela 13 Skład wyprażonego zużytego katalizatora petrochemicznego stosowanego w badaniach ługowania alkalicznego

Nazwa	Mo	S	Al jako Al ₂ O ₃	Ni	Co
Procent masowy, %	14,77	1,5	28,97	4,84	1,57

Statystyki wszystkich eksperymentów zestawiono w tabeli 14, a wyniki poszczególnych eksperymentów zestawiono w tabeli 15. Analiza wyników wykazała, że w badanym zakresie parametrów możliwy jest odzysk średnio 83,17% molibdenu z odchyleniem 9,39% przy dużej selektywności średniej 85,68% z odchyleniem 8,01%. Maksymalna uzyskana wydajność ługowania molibdenu wyniosła 94,7%, natomiast najwyższa selektywność 99,60%. Duża średnia selektywność ługowania molibdenu wynikająca z względnie małego odzysku glinu, średnia 15,34% z odchyleniem 9,95% przy minimalnym odzysku glinu wynoszącym 0,27% wskazuje na konieczność optymalizacji badanego procesu przez dobór warunków nie tylko pod kątem maksymalnego odzysku molibdenu, ale i dużej selektywności, a więc jak najmniejszego odzysku glinu.

Tabela 14 Statystyki opisowe podsumowujące rezultaty eksperymentów ługowania molibdenu według optymalnego planu DOE

Zmienna	N ważnych	Średnia	Min.	Maks.	Odchylenie standardowe
t, h	25	4,50	1,00	8,00	3,20
Cp (NaOH), %	25	12,95	5,00	20,00	7,04
T, °C	25	50,00	20,00	80,00	27,39
L/S	25	5,00	3,00	7,00	1,83
R _{Mo} , %	25	83,17	60,00	94,70	9,39
R _{Al} , %	25	15,34	0,27	37,77	9,95
S _{Mo} , %	25	85,68	71,10	99,60	8,01

Uzyskane wyniki eksperymentów poddano analizie statystycznej w zakresie zależności korelacyjnych pomiędzy zmiennymi (tabela nr 16). Analiza wykazała brak istotnych statystycznie zależności pomiędzy odzyskiem molibdenu i glinu, a czasem reakcji oraz stosunkiem ciecz/ciało stałe (L/S). Jednocześnie stwierdzono silną, dodatnią i statystycznie istotną korelację stopnia odzysku obydwóch metali ze stężeniem NaOH

w roztworze ługującym, co wskazuje na rosnącą efektywność roztwarzania tych metali ze wzrostem zasadowości roztworu ługującego, zapewne w postaci dobrze rozpuszczalnego molibdenianu(VI) sodu jak i anionowych hydroksoglinianów o ogólnym wzorze $[Al(OH)_x]^{y-}$. W przypadku ługowania glinu dodatni wpływ na odzysk tego metalu, a więc intensywność ługowania, miała również temperatura. Co ciekawe, selektywność ługowania molibdenu była skorelowania ujemnie z wszystkimi badanymi parametrami, co wskazuje, że dużą selektywność ługowania molibdenu można uzyskać jedynie przy ograniczonych wartościach takich parametrów jak: stężenie NaOH, temperatura i stosunek L/S. Zmierzone wartości współczynników korelacji, znacznie różne od jedności, wskazują na złożony, nieliniowy charakter badanych zależności.

Tabela 15 Zestawienie warunków i wyników eksperymentów ługowania Mo

Nr eksperymentu	czas, h	stężenie NaOH, %,	temperatura, °C,	L/S,	R _{Mo} , %,	R _{Al} , %,	S _{Mo} , %
1	1	5	80	3	79,40	0,64	99,20
2	8	20	20	3	88,70	15,80	84,90
3	1	5	20	3	66,50	2,15	96,90
4	1	5	80	3	75,20	0,97	98,70
5	1	5	20	7	81,60	12,11	87,10
6	1	20	50	7	82,10	16,35	83,40
7	8	20	20	3	91,60	16,31	84,90
8	8	5	20	3	70,10	0,27	99,60
9	8	5	80	7	91,90	16,29	84,90
10	8	20	50	7	85,30	16,44	83,80
11	8	5	20	3	60,00	0,74	98,80
12	8	20	80	5	82,50	32,02	72,00
13	4,5	20	20	7	92,10	15,56	85,60
14	1	20	50	3	87,50	15,30	85,10
15	8	12,5	80	3	91,80	19,04	82,80
16	1	20	20	5	84,90	13,12	86,60
17	4,5	20	80	7	92,80	37,77	71,10
18	4,5	5	50	5	84,60	9,90	89,50
19	4,5	16,25	50	5	92,30	25,65	78,30
20	1	20	80	5	81,00	19,40	80,70
21	8	5	80	7	77,70	16,78	82,20
22	4,5	20	80	3	91,80	32,44	73,90
23	8	12,5	20	7	86,20	13,93	86,10
24	1	12,5	80	7	94,70	23,19	80,30
25	1	5	20	7	67,00	11,39	85,50

Tabela 16 Współczynniki korelacji zmiennych w eksperymencie ługowania molibdenu za pomocą NaOH. Istotne statystycznie współczynniki korelacji ($p < 0,05$) oznaczono kolorem czerwonym

Zmienna	t	NaOH	T	L/S
$R_{Mo}, \%$	0,126	0,603	0,341	0,237
$R_{Al}, \%$	0,151	0,665	0,446	0,349
$S_{Mo}, \%$	-0,134	-0,664	-0,400	-0,426

W oparciu o wyniki zestawione w tabeli 15 podjęto próbę dopasowania modelu regresji najlepiej opisującego zależność stopnia odzysku molibdenu w procesie ługowania od badanych parametrów. Pod uwagę wzięto model liniowy (regresja wieloraka), wielomianowy oraz model ogólny powierzchni odpowiedzi w postaci wielomianu z interakcjami. Analiza statystyk tych dopasowań, zestawiona w tabelach 17.- 19. wykazała, że zarówno odzysk molibdenu, odzysk glinu, jak i selektywność ługowania molibdenu najlepiej opisuje model powierzchni odpowiedzi, o czym świadczą największe wartości współczynnika determinacji (R^2) oraz jego statystyczna istotność. W związku z powyższym, dla każdej z badanych zależności wyznaczono współczynniki takich powierzchni odpowiedzi, przy czym w celu eliminacji współczynników nie mających statystycznie istotnego wpływu na predykcję, zastosowano metodę krokową wsteczną eliminacji. W rezultacie uzyskano równania powierzchni odpowiedzi, opisujące dane eksperymentalne, a stanowiące podstawę dalszej analizy wpływu parametrów na wydajność i selektywność ługowania molibdenu. Współczynniki przykładowego równania opisującego zależność R_{Mo} od parametrów zestawiono w tabeli 20. O dobrym dopasowaniu danych doświadczalnych do wybranego modelu świadczy fakt, że na wykresie porównującym wartości przewidziane modelem z wartościami zmierzonymi (rysunek 17), większość z 25 punktów pomiarowych znajduje się w 5% przedziale ufności.

Tabela 17 Zestawienie rezultatów analizy zmiennej R_{Mo}, opisującej odzysk molibdenu, względem modelu statystycznego. Test SS dla pełnego modelu względem SS dla reszt w modelu

Model regresji	Wielokr. R	Wielokr. R ²	Skorygow. R ²	SS model	df model	MS model	SS reszta	df reszta	MS reszta	F	p
Powierzchni odpowiedzi (wielomian z interakcjami)	0,915	0,838	0,740	1774,42	9	197,16	344,12	15	22,941	8,594	0,001
Wielomianowa	0,751	0,564	0,449	1194,83	5	238,97	923,71	19	48,617	4,915	0,005
Wieloraka	0,706	0,498	0,427	1055,66	3	351,89	1062,89	21	50,614	6,952	0,002

Tabela 18 Zestawienie rezultatów analizy zmiennej R_{Al}, opisującej odzysk glinu, względem modelu statystycznego. Test SS dla pełnego modelu względem SS dla reszt w modelu

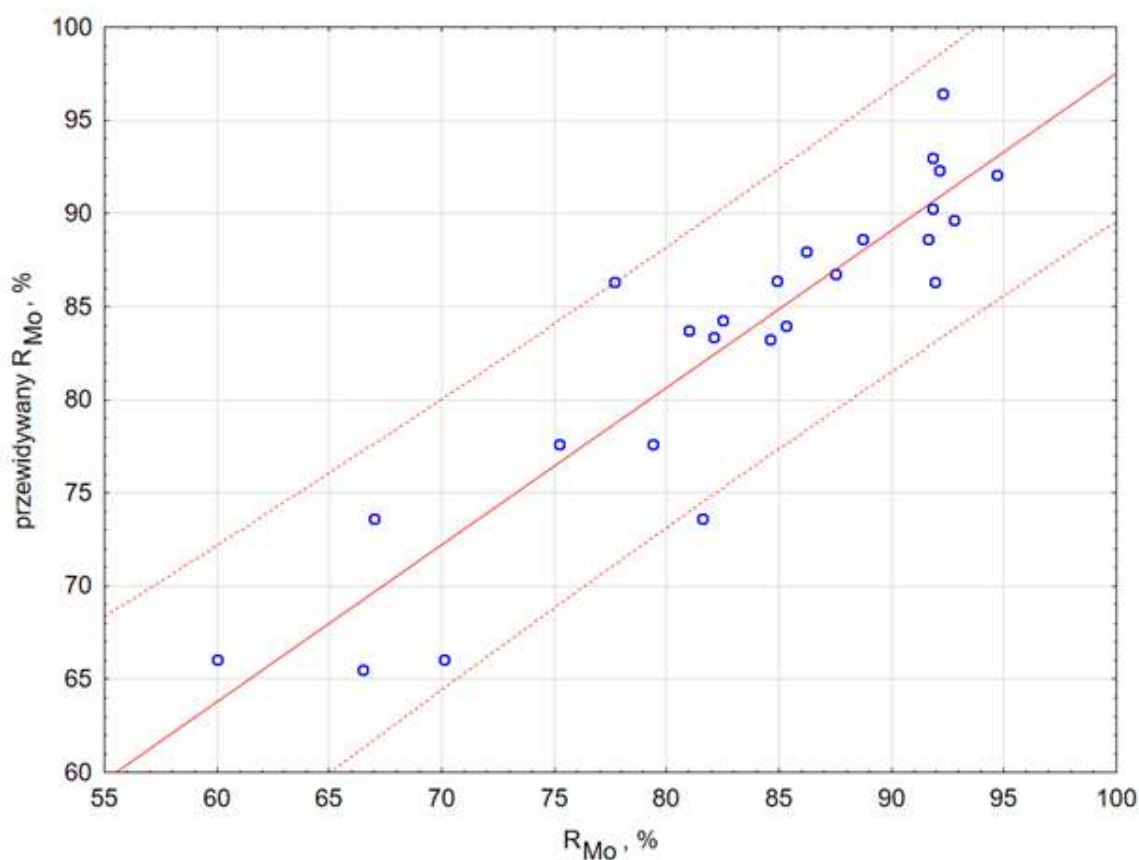
Model regresji / metoda krokowa wsteczna / z wyrazem wolnym	Wielokr. R	Wielokr. R ²	Skorygow. R ²	SS model	df model	MS model	SS reszta	df reszta	MS reszta	F	p
Powierzchni odpowiedzi (wielomian z interakcjami)	0,970	0,941	0,906	2237,33	9	248,59	140,03	15	9,335	26,629	0,001
Wielomianowa	0,892	0,795	0,741	1889,81	5	377,96	487,56	19	25,661	14,729	0,001
Wieloraka	0,838	0,702	0,659	1668,21	3	556,07	709,15	21	33,769	16,467	0,001

Tabela 19 Zestawienie rezultatów analizy zmiennej S Mo, opisującej selektywność ługowania molibdenu, względem modelu statystycznego, przy zastosowaniu metody krokowej wstecznej z uwzględnieniem wyrazu wolnego. Test SS dla pełnego modelu względem SS dla reszt w modelu

Model regresji /	Wielokr. R	Wielokr. R ²	Skorygow. R ²	SS model	df model	MS model	SS reszta	df reszta	MS reszta	F	p
Powierzchni odpowiedzi (wielomian z interakcjami)	0,983	0,966	0,945	1487,24	9	165,25	52,74	15	3,516	47,002	0,001
Wielomianowa	0,877	0,769	0,709	1184,74	5	236,95	355,24	19	18,697	12,673	0,001
Wieloraka	0,847	0,717	0,677	1104,91	3	368,30	435,07	21	20,717	17,777	0,001

Tabela 20 Ocena parametrów modelu powierzchni odpowiedzi dla zmiennej R_{Mo} , opisującej odzysk molibdenu w procesie ługowania wyprażonych katalizatorów petrochemicznych, z zastosowaniem metody krokowej wstecznej

Efekt	Estymator, %	Odchylenie standardowe estymatora, %
Wyraz wolny	23,8	9,1
t	5,4	2,0
t ²	-0,60	0,20
Cp (NaOH)	6,1	1,4
Cp (NaOH) ²	-0,146	0,051
T	0,284	0,088
L/S	3,0	1,2
Cp (NaOH)·T	-0,016	0,005
Cp (NaOH)·(L/S)	-0,191	0,084



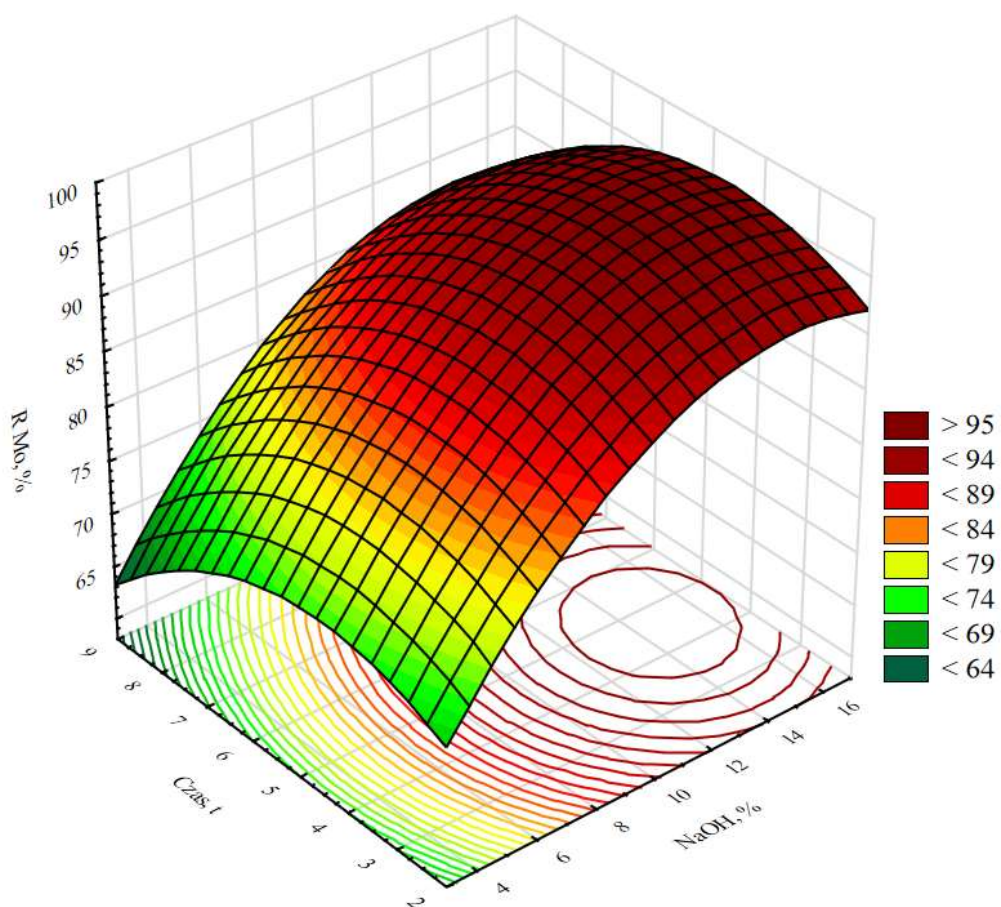
Rysunek 17 Przewidywana wartość odzysku molibdenu względem wartości zmierzonej w zależności dla poszczególnych eksperymentów procesu ługowania Mo za pomocą NaOH. Linia czerwoną oznaczono 5% przedział ufności

W oparciu o dopasowane równania powierzchni odpowiedzi sporządzono trójwymiarowe wykresy (rysunek 18), pozwalające na ocenę równoczesnego wpływu dwóch z wybranych parametrów na efektywność ługowania molibdenu. Ocena ta wykazała, że wysoki odzysk molibdenu z ługowanych katalizatorów można uzyskać ługując roztworami o zawartości NaOH przekraczającej 10%, korzystnie około 15%, niezależnie od temperatury i stosunku L/S, natomiast w sprzyjających warunkach, takich jak wysoka temperatura i duży stosunek L/S, około 90% odzysk molibdenu w tym procesie można uzyskać nawet przy małych stężeniach NaOH, wynoszącym około 8%. Należy zaznaczyć, że w zakresie wartości temperatury od około 30 °C do 40 °C oraz przy stężeniu NaOH wynoszącym 6–8%, wydajność procesu ługowania molibdenu osiągała minimum i z reguły nie przekraczała 76%. Ze względu na wydajność ługowania molibdenu z wyprażonego katalizatora, najbardziej kluczowym parametrem będzie stężenie wodorotlenku sodu, które powinno przekraczać 10 – 12% w każdym przypadku.

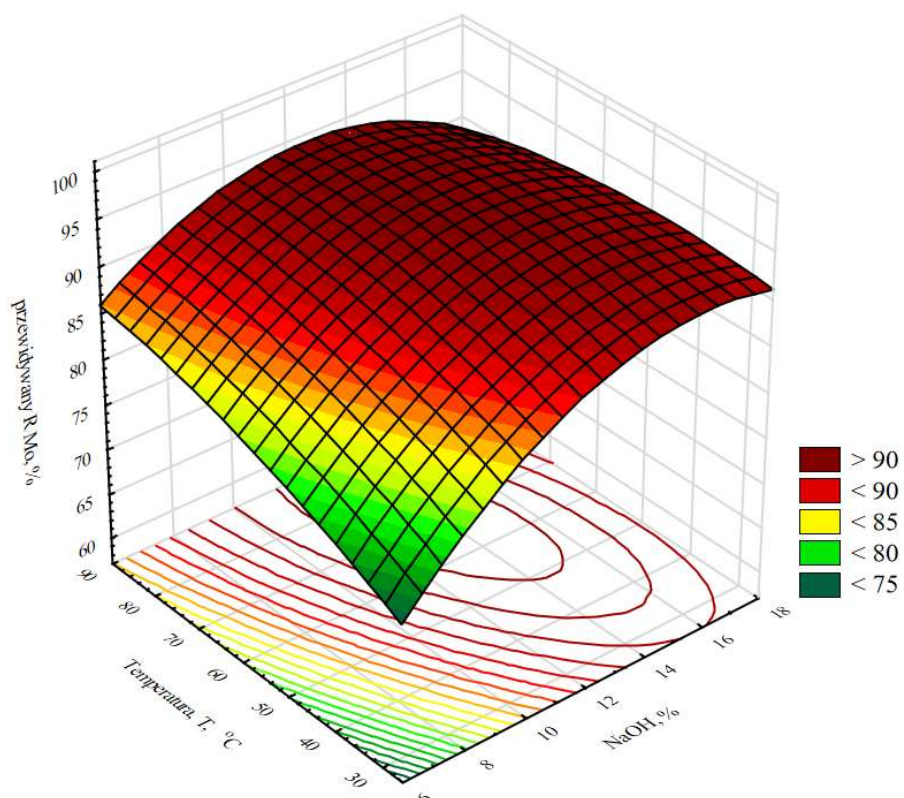
Z kolei na rysunku 19 przedstawiono wpływ parametrów na przewidziany odpowiednim równaniem odzysk glinu, który najsilniej zależał od stężenia wodorotlenku sodu oraz stosunku masy fazy ługującej do masy katalizatora (L/S), co zapewne wynika z tworzenia rozpuszczalnych hydroksokompleksów glinu przy znacznym nadmiarze NaOH. Analiza danych wykazuje, że również temperatura wpływała w sposób znaczny na efektywność ługowania glinu (rysunek 19 c), przy czym im wyższa wartość temperatury tym większe ilości wylugowanego glinu. Aby ograniczyć współługowanie glinu, korzystnie poniżej 10%, należałoby więc ograniczyć stężenie wodorotlenku do wartości nie przekraczającej 10% oraz temperaturę do 60°C lub niższej. Do analogicznych wniosków prowadzi analiza selektywności ługowania molibdenu, na rysunku 20, gdzie widoczny jest przede wszystkim ujemny wpływ stężenia NaOH oraz temperatury na selektywność ługowania molibdenu z próbek wyprażonego katalizatora.

Biorąc pod uwagę powyższe wnioski, oraz fakt, że modelując proces, wydajność ługowania molibdenu (odzysk molibdenu) należy brać pod uwagę w pierwszej kolejności, a selektywność dopiero w drugiej, za korzystne warunki ługowania przyjęto stężenie wodorotlenku sodu w cieczy ługującej w granicach od 12% do 16% oraz temperaturę o wartości mniejszej niż 60°C, częściowo godząc się ze wzmożonym współługowaniem glinu z molibdenem. Ponieważ stosunek masy cieczy ługującej do masy ługowanego katalizatora (L/S) nie wpływał w sposób znaczący na selektywność przyjęto, że w praktyce przemysłowej wartość ta powinna być jak najmniejsza, np. bliska wartości 3,0, czyli najmniejszej przyjętej w próbach laboratoryjnych. W wyżej wymienionych warunkach możliwym powinno być

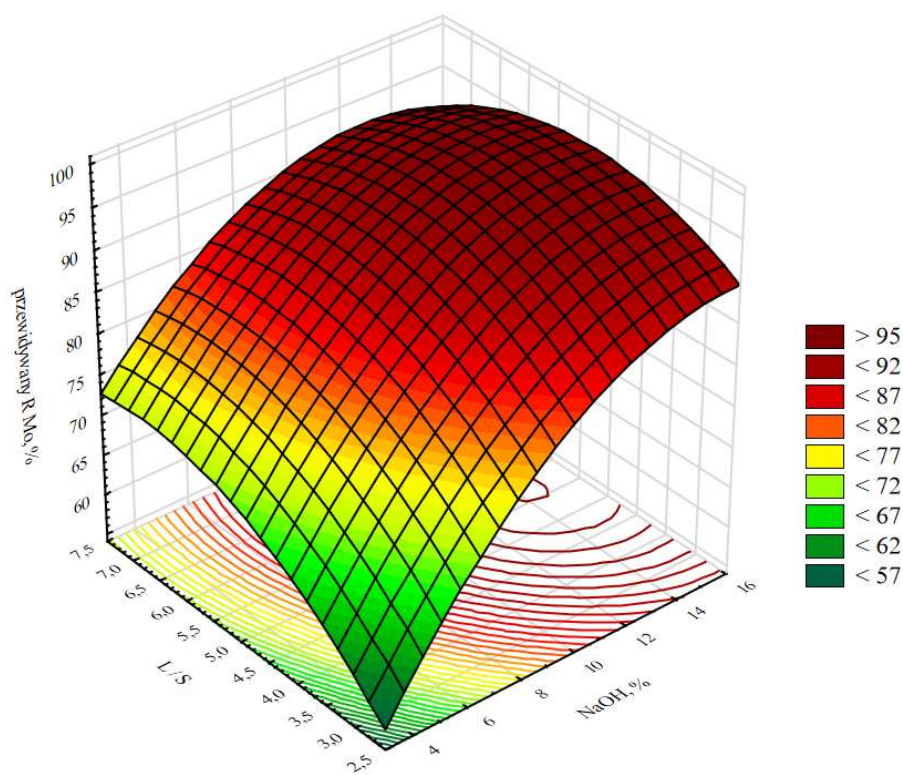
spełnienie jednego z kamieni milowych pracy – dobranie warunków ługowania umożliwiających wyługowanie co najmniej 85% molibdenu z wyprążonego katalizatora.



a)

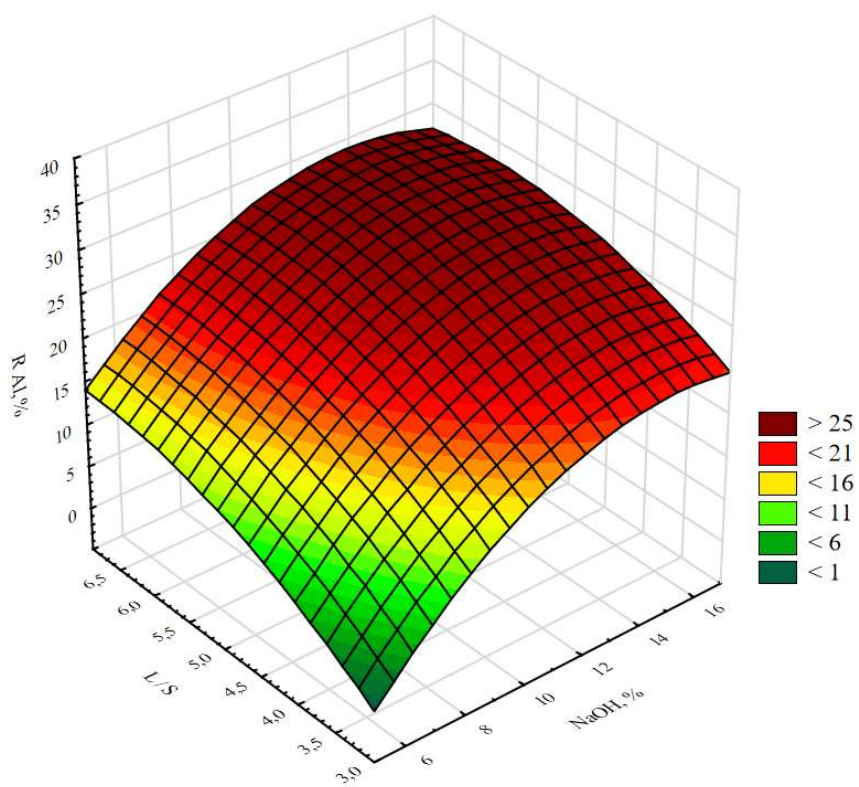


b)

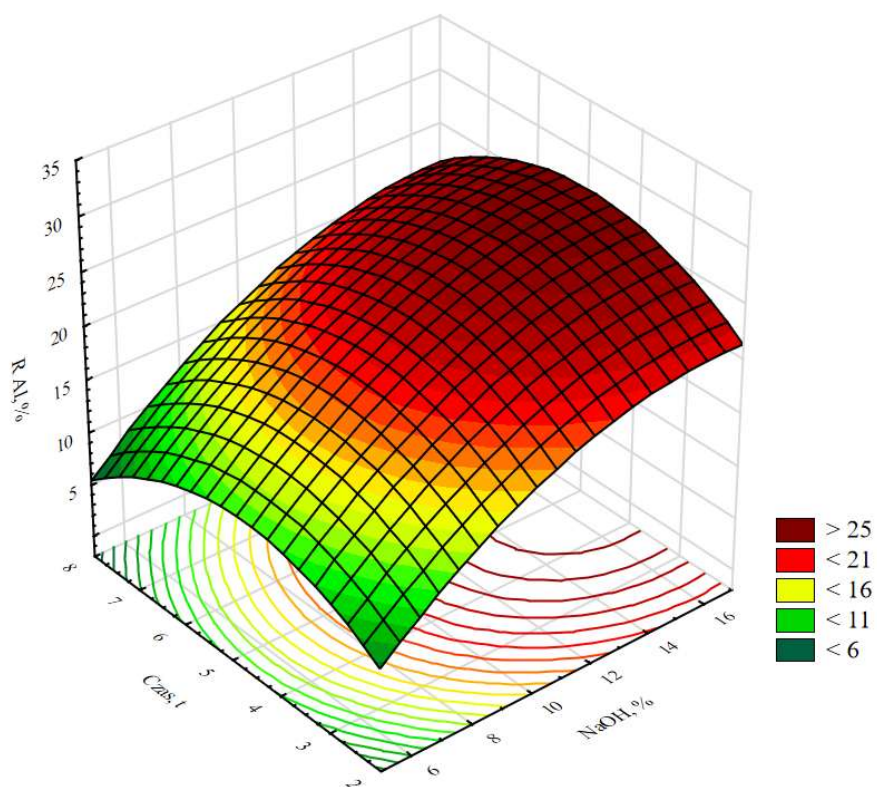


c)

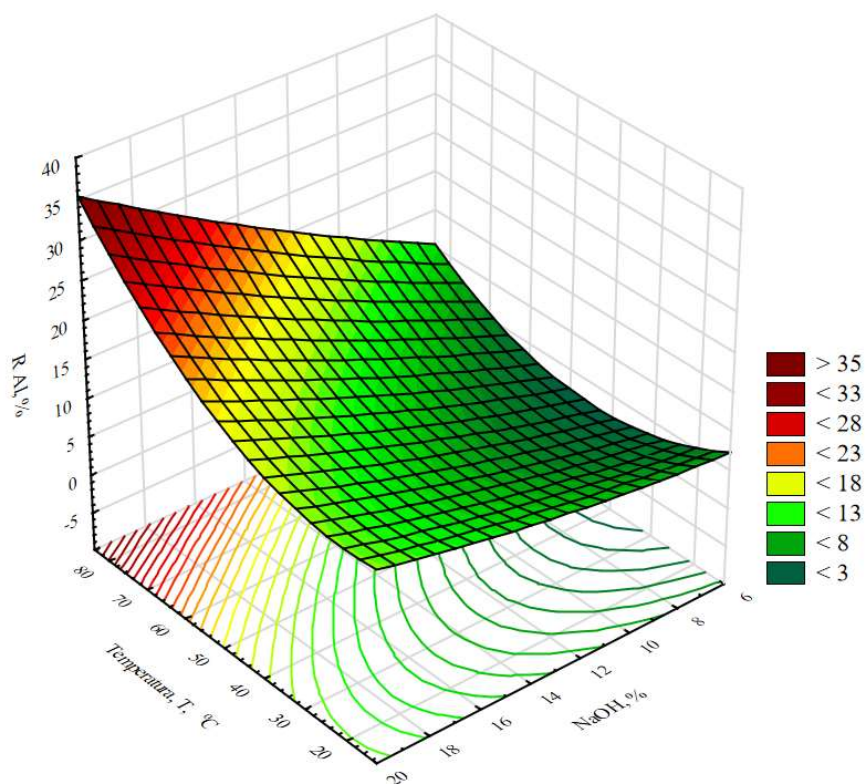
Rysunek 18 Wpływ stężenia NaOH i (a) czasu, (b) temperatury oraz (c) stosunku L/S na odzysk molibdenu podczas alkalicznego ługowania próbek uprzednio wyprażonego katalizatora HDS



a)

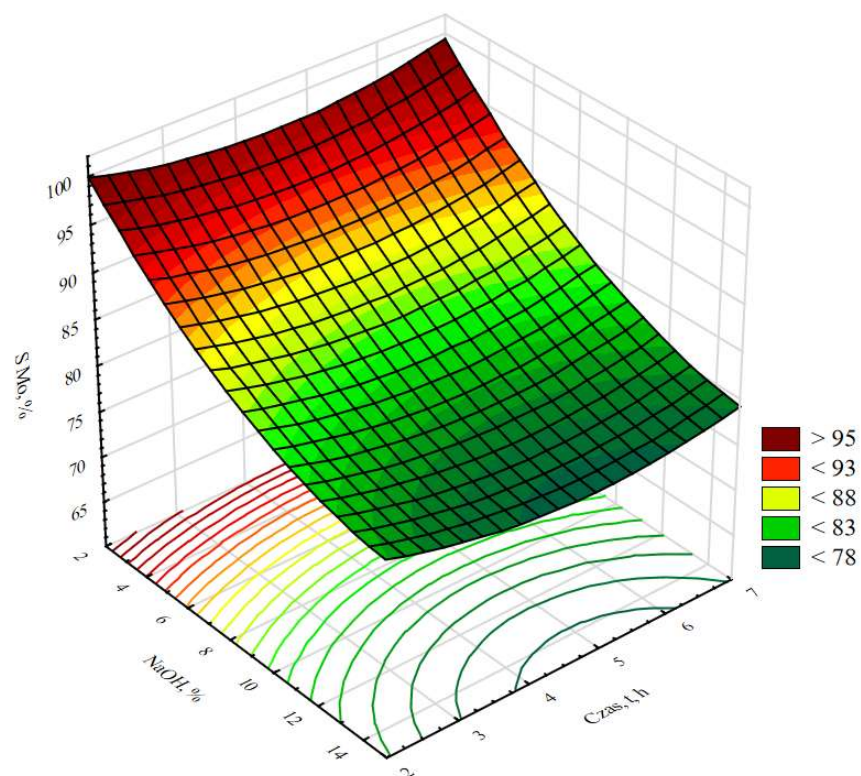


b)

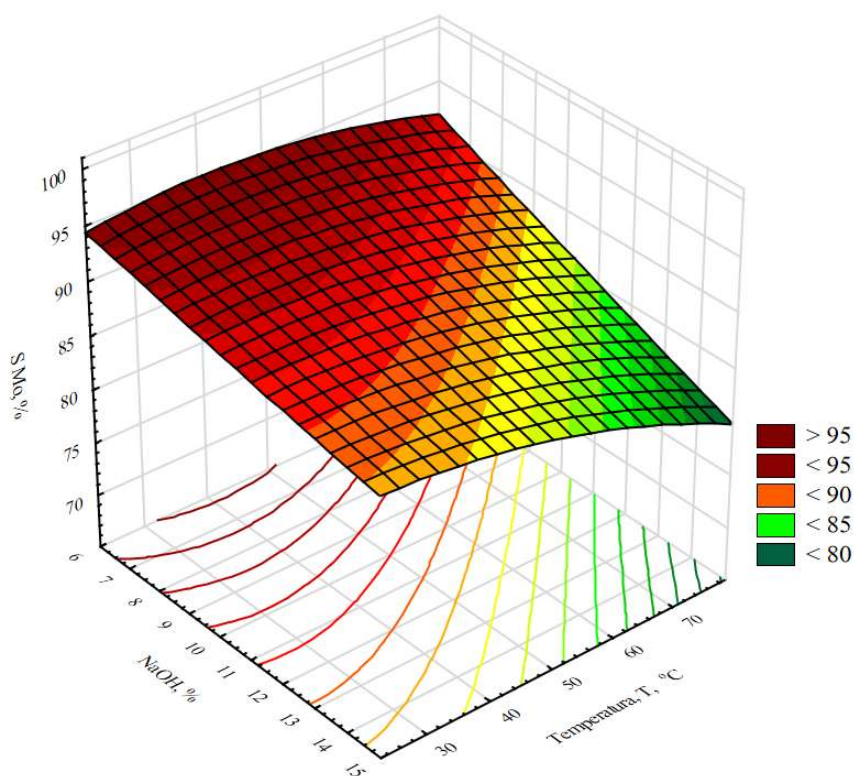


c)

Rysunek 19 Wpływ zawartości NaOH i (a) stosunku L/S, (b) czasu i (c) temperatury na odzysk glinu podczas alkalicznego ługowania wypalonego zużytego katalizatora [28]



a)



b)

Rysunek 20 Wpływ stężenia NaOH i (a) czasu oraz (b) temperatury na selektywność ługowania molibdenu z prażonego katalizatora petrochemicznego

Celem opisanych w tym rozdziale badań była nie tylko optymalizacja warunków technologicznych umożliwiających osiągnięcie odzysku molibdenu powyżej 85%, ale również wypracowanie podstaw do przyszłych wdrożeń. Co istotne, analiza opisanych tutaj wyników wykazała, że kluczowym czynnikiem determinującym efektywność procesu ługowania molibdenu jest stężenie NaOH, co potwierdzają istniejące doniesienia literaturowe [7, 19]. Jednocześnie zaobserwowano, że nadmierny wzrost stężenia NaOH prowadzi do intensyfikacji ługowania glinu, co jest zjawiskiem niepożądanym z punktu widzenia selektywności procesu. Taki efekt również był wcześniej opisywany w literaturze [19, 51]. W szczególności Rojas-Rodríguez i in. [19] wykazali, że prowadzenie procesu ługowania przy użyciu stężonych wodorotlenków (np. 20% NaOH) i w wysokich wartościach temperatury (100°C) skutkuje znacznym współługowaniem glinu.

5.3.1 Analiza wyników prób ługowania molibdenu w skali przemysłowej

Laboratoryjne badania nad procesem odzysku molibdenu z wyprażonych katalizatorów petrochemicznych metodą ługowania wodorotlenkiem sodu pozwoliły na określenie optymalnych warunków technologicznych, umożliwiających osiągnięcie wydajności odzysku molibdenu przekraczającej 85%. Wykazano, że najbardziej efektywne i selektywne ługowanie molibdenu zachodzi w temperaturze nieprzekraczającej 60°C, przy stężeniu NaOH wynoszącym około 15% oraz przy możliwie małym stosunku fazy ciekłej do stałej.

Opracowane w warunkach laboratoryjnych parametry procesu zostały zweryfikowane w skali przemysłowej, w instalacji zlokalizowanej w zakładzie przemysłowym Sieci Badawczej Łukasiewicz- Instytutu Metali Nieżelaznych w Oddziale w Legnicy. Proces ługowania prowadzono w dwóch cylindrycznych zbiornikach z tworzyw sztucznych (rysunek 21), wyposażonych w mieszadła elektryczne oraz system absorpcji par technologicznych (rysunek 22). Surowiec w postaci wyprażonego katalizatora oraz wodorotlenek sodu w formie płatków dozowano z kontenerów typu big-bag do zbiorników z wykorzystaniem elektrycznych wciągarek z kontenerów typu big-bag. Ogrzewanie roztworu realizowano za pomocą pary wodnej, a temperatura była monitorowana w sposób ciągły z zastosowaniem zamontowanych sond temperaturowych. Po zakończeniu ługowania, zawiesina pozostałości katalizatora była poddawana filtracji, przy użyciu filtra ciśnieniowego w formie komorowo-membranowej prasy filtracyjnej (rysunek 23). Filtrat odbierano do pojemników typu mauser o pojemności 1 m³, natomiast pozostałości stałe (placki filtracyjne) gromadzono w skrzyniopaletach. Osad po ekstrakcji molibdenu został zabezpieczony do dalszych etapów badań, których celem jest odzysk niklu lub kobaltu. Etap badań przemysłowych potwierdził możliwość skutecznego przeniesienia laboratoryjnych wyników badań do warunków rzeczywistych, stanowiąc podstawę do dalszych prac nad skalowaniem procesu do poziomu przemysłowego.



Rysunek 21 Cylindryczne zbiorniki tworzywowe do procesu ługowania

Pojedynczy eksperyment w skali przemysłowej obejmował przygotowanie odpowiedniej porcji materiału w postaci wyprażonego katalizatora petrochemicznego, który następnie był rozdrabniany w młynie kulowym do uzyskania frakcji o wielkości ziaren poniżej 0,4 mm. Proces rozdrabniania prowadzono w ilości od 500 do 700 kg w jednym cyklu, trwającym około 3 godzin. Po zakończeniu mielenia materiał odbierano do kontenerów elastycznych. Kolejnym etapem było przesiewanie materiału za pomocą przesiewacza wibracyjnego, co pozwoliło uzyskać ponad 97% ziaren o rozmiarach poniżej 0,4 mm. Podziarno pobierano do kontenerów typu big bag, gdzie następnie ważono próbki surowca przeznaczone do pilotażowych prób ługowania, przygotowując pojedynczą próbę o masie około 2500 kg.

Kolejnym etapem było napełnienie ługownika określoną objętością wody oraz dozowanie wodorotlenku sodu w postaci płatków w zadanej masie. Do wstępnie przygotowanego roztworu NaOH wprowadzano stopniowo przygotowany katalizator molibdenowy, w odstępach czasowych umożliwiających uzyskanie wydajności załadunku na poziomie około 700 kg na 2 godziny. Przebieg procesu ługowania molibdenu był kontrolowany poprzez cykliczną analizę stężenia molibdenu w roztworze oraz monitorowanie objętości roztworu i wartości temperatury, utrzymywanej w zakresie ok. 55°C. Próbkę roztworu pobierano co 8 godzin, aby

określić zawartość molibdenu. Po około 30 godzinach stężenie molibdenu stabilizowało się, co stanowiło sygnał do zakończenia procesu ługowania. W kolejnym kroku przeprowadzano filtrację za pomocą prasy komorowo-membranowej, która trwała do całkowitego opróżnienia zbiornika. Reaktor, w którym prowadzono proces, wyposażony był w skośną dennicę z zaworem spustowym umieszczonym w dnie, co umożliwiało przemywanie zbiornika wodą oraz całkowite jego opróżnienie. Po zakończeniu eksperymentu ważono osad pozostały po ługowaniu oraz określano objętość filtratu zawierającego Na_2MoO_4 , które następnie wykorzystywano w kolejnych etapach badań. Cały cykl ługowania bilansowano pod kątem efektywności odzysku molibdenu.



Rysunek 22 Układ absorpcji par procesowych



Rysunek 23 Filtr ciśnieniowy – komorowa- membranowa prasa filtracyjna

Tabela 21 Zestawienie wyników ługowania molibdenu z odpadowego katalizatora petrochemicznego w skali przemysłowej

Lp.	masa ługowanego katalizatora, kg	zawartość molibdenu w wyprażonym katalizatorze %	L/S	Stężenie NaOH %	Objętość roztworu, m ³	R _{Mo} , %
1	2 349,40	13,21	2,55	14,3	8,00	74,8
2	3 069,60	12,40	2,61	11,1	8,20	89,0
3	2 469,00	10,37	3,24	8,1	8,10	95,5
4	2 524,00	10,15	2,38	14,3	6,00	92,4
5	1 822,00	10,15	2,74	16,7	4,90	85,0

W ramach prowadzonych prób pilotażowych wyługowano ponad 12 ton wyprażonego katalizatora petrochemicznego, w którym średnia zawartość molibdenu wynosiła $11,26 \pm 1,45\%$. W procesie ługowania uzyskano wydajność odzysku molibdenu w zakresie od 74,8% do 95,5%, ze średnią wartością na poziomie $87,34 \pm 8,03\%$. Proces realizowano przy wykorzystaniu roztworu wodorotlenku sodu o średnim stężeniu $12,9 \pm 3,34\%$ NaOH, przy średnim stosunku fazy ciekłej do stałej (L/S) równym $2,7 \pm 0,33$. Najwyższą wydajność ługowania molibdenu, wynoszącą 95,5%, osiągnięto podczas ługowania wyprażonego katalizatora, z zastosowaniem roztworu NaOH o stężeniu 8,7% i stosunku L/S = 3,24. Opisane powyżej doświadczenia

przeprowadzone z zastosowaniem instalacji przemysłowej potwierdziły skuteczność wybranej technologii w zakresie ługowania molibdenu z wyprazonych katalizatorów oraz spełniły założenia kamienia milowego określonego dla tego etapu badań. Z powodzeniem przekalowano wyniki badań laboratoryjnych do warunków przemysłowych.

5.4 Omówienie wyników wydzielania H_2MoO_4 z ługu alkalicznego

Kolejny krok opracowywanej technologii obejmował wytrącenie molibdenu w postaci kwasu molibdenowego(VI). Etap ten obejmuje reakcje konwersji molibdenianu do kwasu oraz neutralizacji nieprzereagowanego (nadmiarowego) wodorotlenku kwasem mineralnym. W badanej technologii przyjęto stosowanie kwasu chlorowodorowego. Wstępne badania laboratoryjne skoncentrowano na ocenie efektywności wytrącania kwasu molibdenowego(VI) z próbek roztworów po alkalicznym ługowaniu w skali przemysłowej, różniących się zawartością molibdenu oraz glinu (tabela 21). Przebadano wpływ pH na efektywność wytrącania związków molibdenu w zależności od pH roztworu w zakresie od 0 do 6, obliczoną na podstawie ubytku stężenia molibdenu w zobojętnianym roztworze, po odsączeniu osadów molibdenowych.

Tabela 22 Zawartość Mo i Al w roztworach molibdenianu(VI) sodu, stosowanych w eksperymentach otrzymywania kwasu molibdenowego(VI)

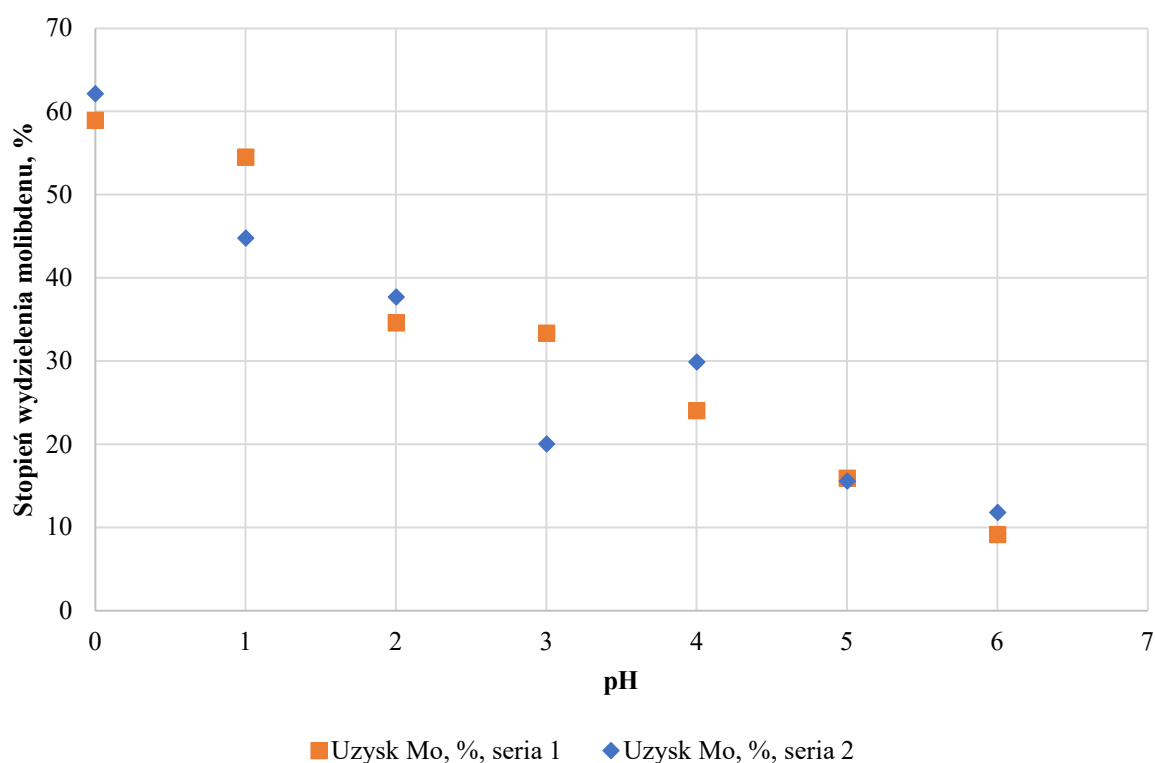
Numer serii badań	Mo, g/dm ³	Al, g/dm ³
1	37,20	6,19
2	22,38	3,00

Sumaryczną reakcję wytrącania kwasu molibdenowego(VI) można przedstawić następująco:



Wyniki wstępnych prób wytrącania przedstawiono na rysunku 24 oraz w tabelach 23 - 24. Jak wykazały te próby największe wydajności wydzielania molibdenu zaobserwowano w roztworach o największej kwasowości, tzn. przy pH około 0, w warunkach znacznego nadmiaru HCl (około 1 M). Natomiast najmniejsze wydajności wydzielania glinu zaobserwowano przy pH docelowym wynoszącym około 1. Przyjęto więc, że najbardziej korzystne pH wytrącania kwasu molibdenowego(VI) wyniesie około 1, uwzględniając zarówno

wydajność jak i selektywność. W tych warunkach jednakże wydzieleniu ulega jedynie około 50% molibdenu, co zapewne związane jest z pewną rozpuszczalnością obojętnego kwasu molibdenowego(VI) jak i faktem, że przy $\text{pH} = 1$ kwas molibdenowy(VI) stanowi jedynie mały procent związków molibdenu, a większość z nich w postaci koordynacyjnych kationów przedstawianych w literaturze jako $[\text{H}_6\text{Mo}_2\text{O}_8]^{2+}$ i $[\text{H}_3\text{MoO}_4]^+$ oraz częściowo w postaci koordynacyjnego anionu – $[\text{Mo}_7\text{O}_{21}(\text{OH})_3]^{3-}$, wspomnianych wcześniej na rysunku nr 1 w rozdziale 2.2.2.9.



Rysunek 24 Wydajność wytrącania kwasu molibdenowego(VI) z roztworu molibdenianu(VI) sodu wyrażona uzyskiem Mo w serii badań 1 i 2

Tabela 23 Wydajność wydzielania kwasu molibdenowego(VI) z roztworu Na₂MoO₄ za pomocą HCl – seria 1

Lp.	pH końcowe	Stężenie końcowe Mo, g/dm ³	Stężenie końcowe Al, g/dm ³	Stopień wydzielenia molibdenu, %	Stopień wydzielenia glinu, %
1	0,0	7,64	2,86	58,92	7,59
2	1,0	8,46	2,64	54,52	0,20
3	2,0	12,17	3,10	34,57	8,85
4	3,0	12,40	3,20	33,33	6,95
5	4,0	14,13	3,04	24,03	18,47
6	4,5	15,21	0,53	18,23	83,05
7	5,0	15,64	0,19	15,91	93,98
8	6,0	16,90	1,11	9,14	80,94

Tabela 24 Wydajność wydzielania kwasu molibdenowego(VI) z roztworu Na₂MoO₄ za pomocą HCl, – seria 2

Lp.	pH końcowe	Stężenie końcowe Mo, g/dm ³	Stężenie końcowe Al, g/dm ³	Stopień wydzielenia molibdenu, %	Stopień wydzielenia glinu, %
1	0,0	8,52	2,53	62,13	15,67
2	1,0	12,43	3,22	44,76	3,4
3	2,0	14,02	3,14	37,69	5,8
4	3,0	10,28	0,72	20,04	60,4
5	4,0	10,52	0,39	29,87	81,8
6	5,0	15,2	0,55	15,56	88,54
7	6,0	13,23	0,13	11,80	93,28

Ponieważ opisany jak wyżej sposób wytrącania molibdenu, w postaci kwasu molibdenowego(VI), przez zakwaszenie roztworów po ługowaniu alkalicznym molibdenu do pH około 1,0, charakteryzował się małą (około 50%) wydajnością wydzielania związków molibdenu, podjęto próbę zwiększenia sprawności wytrącania przez zwiększenie siły jonowej roztworu za pomocą dodatku soli jonowych, sposobu stosowanego często w procesach krystalizacji w celu przesunięcia równowagi w kierunku obojętnego produktu (H₂MoO₄) i zmniejszenia jego rozpuszczalności w rozpuszczalnikach polarnych. Taka operacja nazywana jest czasem wysoleniem. Próby te podjęto również na podstawie wcześniejszych

doświadczeń doktorantki w zakresie wytrącania kwasu wolframowego(VI) z ługów we wdrożonej już w Instytucie technologii odzysku wolframu z surowców wtórnych.

W celu oceny wpływu siły jonowej na rozpuszczalność kwasu molibdenowego(VI), a więc potencjalnie na wydajność jego wytrącania w badanym procesie, wykonano serię pomiarów rozpuszczalności kwasu molibdenowego(VI) w roztworach zawierających różne sole chlorkowe: NaCl, KCl lub NH_4Cl w różnych ilościach, a więc o różnej sile jonowej. Przygotowano roztwory zawierające zawiesinę kwasu molibdenowego(VI), oraz powyższe sole o sile jonowej w zakresie od 1 do 5 M (obliczonej na podstawie wzoru Lewisa i Randala). Do roztworów tych wkraplano stężony kwas chlorowodorowy do ustalenia o pH na poziomie 1,0 a następnie mieszano przez 4 godziny w celu rozpuszczenia kwasu molibdenowego(VI), po czym nierozpuszczony kwas molibdenowy(VI) oddzielano przez filtrację. Należy zauważyć, że zgodnie z wcześniej wspomnianym wykresem specjacyjnym, przy wartości $\text{pH} = 1$ udział H_2MoO_4 wykazuje maksimum, a więc jest to pH najbardziej korzystne ze względu na wytrącanie tej substancji. Rozpuszczalność kwasu molibdenowego(VI) w badanych roztworach oceniono przez oznaczenie, metodą AAS, stężenia molibdenu w roztworach przygotowanych jak wyżej, a następnie oddzieleniu fazy stałej przez filtrację na sączku twardym. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 25.

Stwierdzono, że w każdym przypadku ze wzrostem siły jonowej rozpuszczalność molibdenu maleje, przy czym dodatek soli amonowych w największym stopniu ogranicza rozpuszczalność kwasu molibdenowego(VI), która w roztworach o sile jonowej 1 M, była ponad dwukrotnie mniejsza niż w roztworach soli sodowych lub potasowych. W istocie rozpuszczalność molibdenu już w roztworze o sile jonowej 1 M, a więc przy stężeniu chlorku amonu około 0,9 M, była już na tyle niska, że zapewniała wytrącenie więcej niż 95% kwasu molibdenowego(VI) z badanych roztworów (stężenia molibdenu w tych roztworach z reguły przekraczały 25 g/dm^3).

Tabela 25 Rozpuszczalność kwasu molibdenowego(VI) w zależności od siły jonowej roztworów NaCl, NH₄Cl i KCl

Nr eksperymentu	Siła jonowa I, M	Rozpuszczalność Mo, g/dm ³
1 (NaCl)	1,0	2,310
2 (NaCl)	2,0	1,950
3 (NaCl)	3,0	1,340
4 (NaCl)	4,0	1,130
5 (NaCl)	5,0	0,900
1 (NH ₄ Cl)	1,0	0,950
2 (NH ₄ Cl)	2,0	0,029
3 (NH ₄ Cl)	3,0	0,027
4 (NH ₄ Cl)	4,0	0,029
5 (NH ₄ Cl)	5,0	0,025
1 (KCl)	1,0	2,290
2 (KCl)	1,9	0,480
3 (KCl)	2,9	0,500
4 (KCl)	3,8	0,540
5 (KCl)	4,8	0,690

Należy również zaznaczyć, że efekt znacznego zmniejszenia rozpuszczalności w przypadku soli sodowej i potasowej obserwowano jedynie w roztworach o dużej sile jonowej, co oznaczałoby znaczne zużycie tych soli w porównaniu z solą amonową. W oparciu o powyższe przyjęto, że w badanej technologii, zwiększenie wydajności wytrącania kwasu molibdenowego(VI) uzyska się dzięki wprowadzeniu chlorku amonu do ługu macierzystego. Ponieważ sól ta charakteryzuje się wysoką ceną (w porównaniu ze stężonym HCl i stężonymi roztworami amoniaku) przyjęto strategię, w której do roztworów po alkalicznym ługowaniu molibdenu wstępnie dodawano stężony kwas chlorowodorowy w pewnym nadmiarze, tzn. do pH około 0, który następnie neutralizowano uprzednio ustaloną ilością wodnego roztworu amoniaku o stężeniu 25%, z ewentualną końcową korektą pH mieszaniny reakcyjnej do wartości około 1,0. W rozwiązaniu tym chlorek amonu powstawał wprost w mieszaninie

reakcyjnej na skutek reakcji HCl z NH_3 . Objętość stężonego wodnego roztworu amoniaku dobierano tak, aby stężenie soli amonowych w ługach pokryzalizacyjnych wynosiło około 0,9 M, co odpowiada rozpuszczalności molibdenu na poziomie $< 1 \text{ g/dm}^3$. Wykonane w skali laboratoryjnej wstępne próby wytrącania (ww. sposób) kwasu molibdenowego(VI), z roztworów po ługowaniu alkalicznym o zawartości molibdenu około 29 g/dm^3 wykazały, średnią zawartość molibdenu w roztworach po odfiltrowaniu osadu kwasu molibdenowego(VI) równą $0,66 \text{ g/dm}^3$, co odpowiada wydzieleniu więcej niż 97% molibdenu z roztworu. Otrzymany osad po wysuszeniu w temperaturze 100°C analizowano na zawartość molibdenu metodą AAS. Stwierdzono, że osad ten zawiera średnio 57,1% molibdenu co odpowiada zawartości kwasu molibdenowego(VI) na poziomie 96,5%. Produkt taki można uznać za spełniający wymogi czystości klasy technicznej i z powodzeniem może znaleźć zastosowanie w procesach metalurgicznej przeróbki. Powyższe wnioski zwalidowano w skali przemysłowej.

5.5 Omówienie wyników prób przemysłowych wytrącania kwasu molibdenowego(VI)

Plan prób przemysłowych obejmował przeprowadzenie sześciu cykli zakwaszania roztworów po ługowaniu alkalicznym wyprażonego katalizatora, poprzez dodanie stężonego HCl , a następnie wody amoniakalnej w ilości odpowiadającej stężeniu amoniaku w ługu macierzystym nieprzekraczającym 0,9 M. Próby te przeprowadzono z wykorzystaniem zbiorników o pojemności $16,8 \text{ m}^3$, stosowanych w Instytucie w procesach ługowania. Procedurę rozpoczęto od załadunku przygotowanego odcieku poreakcyjnego do zbiornika reakcyjnego. Następnie roztwór został zakwaszony stężonym kwasem chlorowodorowym, a w dalszej kolejności wprowadzono wodny stężony roztwór amoniaku.

Proces wytrącania prowadzono przez około 2 godziny, utrzymując ciągłe mieszanie mieszaniny reakcyjnej z prędkością 15 l/min . Po zakończeniu reakcji, powstał żółty osad, który został oddzielony od roztworu przy użyciu filtra ciśnieniowego w postaci komorowo – membranowej prasy filtracyjnej, wykorzystywanej wcześniej w operacjach ługowania, opisanej w rozdziale 5.3.1. Próbkę filtratu poddano analizie w celu oznaczenia stężenia molibdenu, natomiast uzyskany osad zwracano do operacji płukania, prowadzonej w czasie około dwóch godzin, przy wykorzystaniu około 8 m^3 wody zdemineralizowanej. Kolejnym zabiegiem była ponowna filtracja z wykorzystaniem tego samego urządzenia. Przemyty produkt suszono w atmosferze gazu ziemnego, w zakresie wartości temperatury wynoszącej o 50°C do 100°C . Do tej operacji wykorzystano suszarkę obrotową o długości 9 m i średnicy

1,1 m, do której produkt podawano z wydajnością około 150 kg/ h. Efektem końcowym był suchy, żółty produkt kwasu molibdenowego(VI) o czystości technicznej, odpowiadający parametrom ustalonym podczas eksperymentów laboratoryjnych.

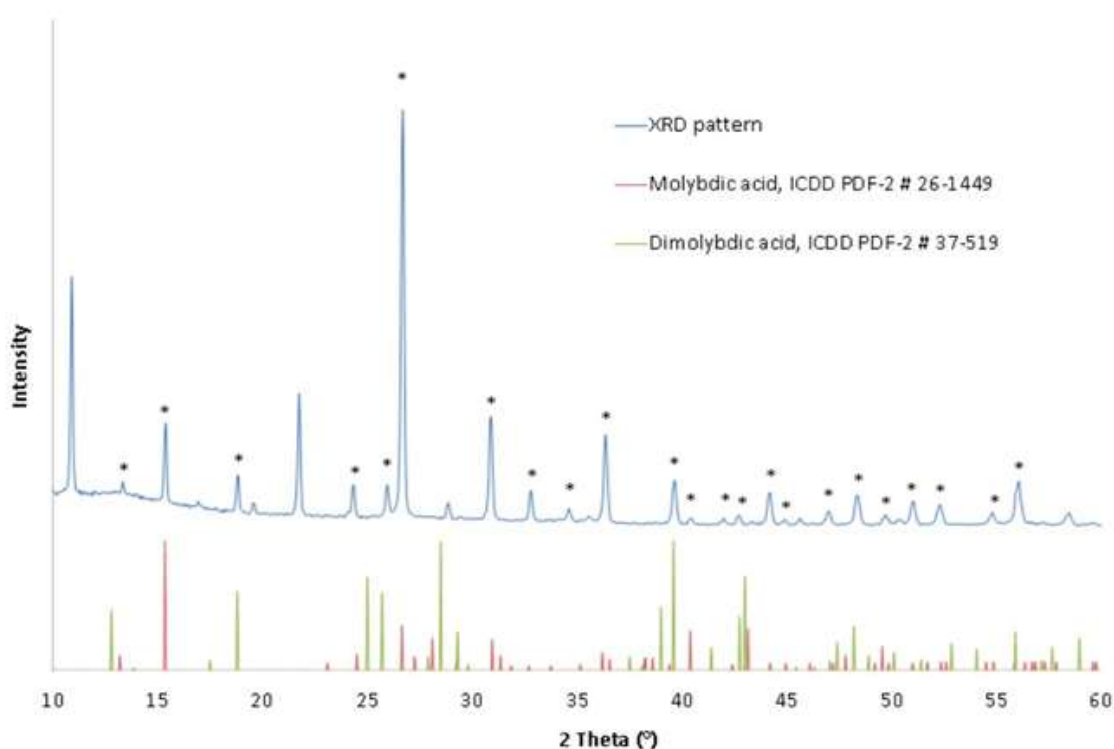
W doświadczeniach w skali przemysłowej procesowi wytrącania poddano 32 m³ ługu zasadowego, który został zakwaszony przy użyciu 16 m³ kwasu chlorowodorowego. Efekt wysolenia kwasu molibdenowego(VI) osiągnięto poprzez wprowadzenie do układu reakcji wody amoniakalnej, prowadzącej do zwiększenia siły jonowej. W rezultacie otrzymano 1658 kg otrzymanie produktu zawierającego 97% H₂MoO₄ (obliczone w oparciu o zawartość molibdenu) i otrzymanego z wydajnością większą niż 97%. Zawartość metalicznych zanieczyszczeń, takich jak glin, nikiel i kobalt, była śladowa i nie miała wpływu na jakość produktu końcowego. Szczegółowe dane z realizacji przedmiotowych prób przedstawiono w tabeli 26.

Tabela 26 Zestawienie danych opisujących próby przemysłowe wytrącania kwasu molibdenowego(VI)

Lp.	Na ₂ MoO ₄	HCl	NH ₄ OH,	Stężenie molibdenu w Na ₂ MoO ₄ Mo kg / m ³	Stężenie molibdenu w roztworze po procesie, Mo kg / m ³	Stopień wydzielenia molibdenu z roztworu, %	Masa suchego produktu, kg	Zawartość Mo w produkcie, %	Zawartość H ₂ MoO ₄ w produkcie, %
	m ³	m ³	m ³						
1	6,0	3,0	0,6	31,68	0,51	97,40	323,0	57,32	96,74
2	6,0	3,0	0,6	29,85	0,60	96,75	301,0	57,57	97,16
2	4,0	2,0	0,3	31,11	0,16	98,75	215,0	57,16	96,47
2	4,0	2,0	0,3	32,04	0,31	97,65	216,0	57,94	97,79
3	6,0	3,0	0,6	28,72	0,52	97,13	293,0	57,13	96,42
4	6,0	3,0	0,6	30,69	0,48	97,50	310,0	57,91	97,74
suma	32,0	16,0							

Podkreślenia wymaga fakt, iż uzyskany materiał spełniał, a nawet przewyższał, wymagania określone w założeniach kamieni milowych projektu, zarówno pod względem wydajności procesu wytrącania, jak i czystości otrzymanego produktu. Osiągnięta czystość 97% znacząco przekracza typowy poziom $\geq 85\%$ H_2MoO_4 wymagany w metalurgii molibdenu.

Analiza strukturalna osadu przeprowadzona metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), której wyniki przedstawiono na rysunku 25, ujawniła obecność wysoce krystalicznego materiału. Wysoki stosunek sygnału do tła w widmie dyfrakcyjnym wskazywał na dominację dobrze zdefiniowanych faz krystalicznych, wśród których zidentyfikowano rombowy kwas molibdenowy H_2MoO_4 (ICDD PDF-2 #26-0149) oraz przypuszczalnie jednoskośny kwas dimolibdenowy $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (ICDD PDF-2 #37-0519).



Rysunek 25 Dyfraktogram kwasu molibdenowego(VI) otrzymanego w skali przemysłowej [28]

Obecność kwasu dimolibdenowego można w produkcie przypisać hydrolizie kationów dimolibdenowych ($\text{H}_6\text{Mo}_2\text{O}_8^{2+}$), powstających w wyniku intensywnego zakwaszenia roztworu do pH około 0 zgodnie z wykresem specjacyjnym nr w rozdziale 2.2.2.9. Analogicznie, obecność kwasu H_2MoO_4 jest zapewne rezultatem hydrolizy kationów monolibdenowych (H_3MoO_4^+). Nie odnotowano obecności fazy MoO_3 , którego powstanie mogłoby być np. wynikiem odwodnienia pozostałych produktów.

5.5. Omówienie wyników badań ługowania niklu i kobaltu

Celem niniejszego etapu badań było sprawdzenie możliwości odzysku wybranych metali tj. niklu i kobaltu, z osadu pozostałego po alkalicznym ługowaniu molibdenu. Podobnie jak w przypadku badań prażenia katalizatora i ługowania molibdenu, eksperymenty przeprowadzono w oparciu o d-optimalny plan eksperymentu. W charakterze czynnika ługującego wybrano kwas siarkowy(VI). Przebadano wpływ czasu ługowania, temperatury oraz stosunku molowego kwasu siarkowego(VI) do sumarycznej liczby moli niklu i kobaltu zawartych w naważce ługowanego osadu. W celu zapewnienia w miarę dużej i powtarzalnej wartości gęstości zawiesiny, w doświadczeniach na każde 50 g ługowanego osadu stosowano stałą objętość kwasu siarkowego(IV) wynoszącą 150 cm³. Celem opisanych tutaj badań była ocena wpływu parametrów na efektywność ługowania niklu i kobaltu z doбором parametrów do ługowania w skali przemysłowej. W każdym przypadku oznaczono stężenia ługowanych metali, a na podstawie tych oznaczeń obliczono stopnie odzysku jako stosunek masy metalu w roztworze po ługowaniu do masy metalu w naważce stałej pozostałości po ługowaniu alkalicznym molibdenu.

Ługowany materiał został wstępnie zmielony do uziarnienia < 0,1 mm i charakteryzował się następującym składem chemicznym:

Tabela 27 Skład chemiczny pozostałości po ługowaniu molibdenu, ługowanego kwasem siarkowym(VI) w celu odzysku niklu i kobaltu

Nazwa	Zawartość, %
Ni	4,72 ± 0,59
Co	1,66 ± 0,32
Al	22,9 ± 2,74
Mo	0,56 ± 0,58
S	0,74 ± 1,94

Przeprowadzono łącznie 18 prób laboratoryjnych, w których miarą skuteczności procesu był uzysk pierwiastków do filtratu kwasowego. Rezultaty eksperymentów podsumowano statystycznie w tabeli 28. Można zauważyć, że zarówno uzyski poszczególnych metali charakteryzują się istotną zmiennością i wynoszą od 11% do 76% dla niklu oraz od 18% do 89% dla kobaltu. Na podstawie analizy korelacji (tabela 29) stwierdzono, że parametrem, który

w największym stopniu wpływa na efektywność ługowania badanych metali jest czas, natomiast pozostałe korelacje, z temperaturą czy nadmiarem molowym kwasu siarkowego(VI), są niewielkie co do wartości i statystycznie nieistotne w badanym zakresie ich zmienności. Zauważono również statystycznie istotną korelację pomiędzy odzyskiem niklu a kobaltu, która jest oczywistą, ze względu na podobieństwo chemiczne związków tych metali: w warunkach w których ługowaniu ulegają znaczne ilości kobaltu, ługować będą się też znaczne ilości niklu.

Tabela 28 Statystyki opisowe eksperymentów ługowania Ni i Co za pomocą kwasu siarkowego(VI) wg planu d-optimal DOE

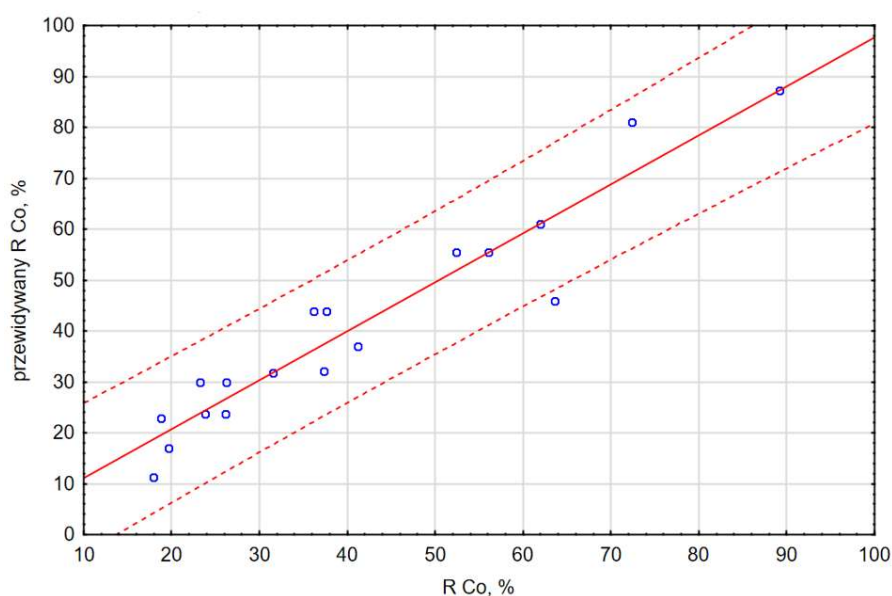
Zmienna	Liczba przypadków ważnych	Średnia	Min.	Maks.	Odch. std
Temperatura, T, °C	18	41,11	20,00	60,00	17,45
Czas, t, h	18	26,75	2,00	56,00	23,72
Stosunek molowy (MR)	18	2,67	1,00	4,00	1,35
odzysk niklu, %	18	35,24	11,04	76,23	19,77
odzysk kobaltu, %	18	40,85	17,92	89,19	20,70
odzysk niklu i kobaltu, %	18	36,70	13,07	79,61	19,90

Tabela 29 Macierz korelacji zmiennych niezależnych t, T, stosunku molowego względem wydajności odzysku Ni i Co. Statystycznie istotne współczynniki korelacji ($p < 0,01$) oznaczono kolorem czerwonym

Zmienna	Średnia	Odch. std	T	t	MR	R Ni, %	R Co, %
Temperatura (T)	41,111	17,452	1,000	0,083	-0,083	0,108	0,115
Czas (t)	26,750	23,724	0,083	1,000	-0,136	0,827	0,725
Stosunek molowy (MR)	2,667	1,350	-0,083	-0,136	1,000	0,308	0,380
R Ni, %	35,238	19,765	0,108	0,827	0,308	1,000	0,973
R Co, %	40,854	20,699	0,115	0,725	0,380	0,973	1,000

W tabeli 30. zestawiono wyniki ługowania badanych pierwiastków w kolejnych eksperymentach przeprowadzonych według planu. Do eksperymentów tych dopasowano modele regresji wielomianowej lub wielorakiej (zwanej również wielokrotną) oraz przeprowadzono analizę dobroci dopasowania, na podstawie współczynnika determinacji (R^2). Wyniki zestawiono w tabeli 31. Stwierdzono, że do danych eksperymentalnych odzysku niklu i kobaltu najlepiej dopasowuje się najlepiej model regresji wielokrotnej z interakcjami, w przypadku którego współczynniki determinacji zarówno dla modelu opisującego odzysk

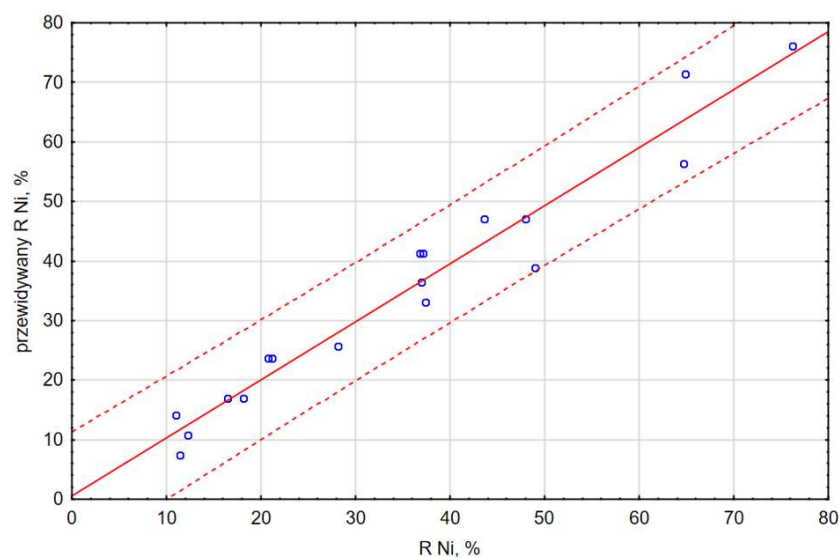
niklu, jak i kobaltu przekraczają wartość 0,99, co świadczy o dobrym dopasowaniu danych eksperymentalnych do modelu. Wyznaczone estymatory regresji dla modelu regresji wielokrotnej z interakcjami zestawiono w tabelach 32 i 33. Modele te potwierdziły wyniki analizy korelacji, tzn. zarówno odzysk niklu, jak i kobaltu w każdym przypadku zależy od czasu ługowania. Modele te, jednakże pokazały również bardziej subtelne zależności: statystycznie istotną zależność odzysku niklu od czasu oraz od iloczynu czasu i stosunku molowego (MR), świadczące o pewnym wpływie MR na odzysk niklu oraz statystycznie istotną zależność odzysku kobaltu od temperatury, MR oraz od iloczynu czasu i MR. Przewidziane w oparciu o ww. estymatory wartości odzysków dobrze opisywały dane eksperymentalne: przewidziane modelami odzyski mieściły się w 5% przedziale ufności, co zobrazowano na rysunkach 26 i 27.



Rysunek 26 Wykres rozrzutu zmiennych R_{Co} zmierzonych względem przewidywanych

Tabela 30 Zestawienie parametrów i substratów procesu ługowania Ni i Co z pozostałości po odzysku Mo za pomocą kwasu siarkowego(VI)

Nr	T, °C	t, h	mol H ₂ SO ₄ / mol (Ni+Co)	Cm H ₂ SO ₄ , mol/dm ³	R Ni, %	R Co, %	R Ni+Co, %
1	40	2	1	0,362	12,31	19,66	14,22
2	20	2	1	0,362	11,41	17,92	13,11
3	60	2	1	0,362	11,04	18,84	13,07
4	60	56	1	0,362	37,16	37,60	37,27
5	20	29	2,5	0,905	37,42	41,19	38,40
6	40	15,5	2,5	0,905	28,18	31,56	29,06
7	20	2	4	1,448	16,48	26,09	18,98
8	40	56	2,5	0,905	64,70	61,97	63,99
9	20	2	4	1,448	18,15	23,85	19,63
10	20	56	1	0,362	36,96	37,29	37,05
11	60	56	4	1,448	76,23	89,19	79,61
12	60	2	4	1,448	20,78	23,25	21,42
13	60	2	4	1,448	21,17	26,22	22,49
14	40	29	4	1,448	47,98	52,44	49,14
15	40	29	4	1,448	43,59	56,11	46,85
16	20	56	4	1,448	64,86	72,40	66,82
17	60	29	2,5	0,905	49,03	63,59	52,82
18	60	56	1	0,362	36,82	36,20	36,65



Rysunek 27 Wykres rozrzutu zmiennych R Ni zmierzonych względem przewidywanych

Tabela 31 Zestawienie testów SS dla pełnego modelu względem SS dla reszt w procesie ługowania niklu i kobaltu za pomocą kwasu siarkowego w modelu regresji wielomianowej, powierzchni odpowiedzi i powierzchni odpowiedzi dla mieszaniny z uwzględnieniem wszystkich efektów

Model regresji	Zmienna zależna	Wielokr. R	Wielokr. R ²	Skorygow. R ²	SS model	df model	MS model	SS reszta	df reszta	MS reszta	F	p
wielomianowa	R Ni, %	0,953	0,909	0,859	6034,57	6	1005,76	606,74	11	55,16	18,23	0,0000
	R Co, %	0,898	0,806	0,700	5870,29	6	978,38	1413,50	11	128,50	7,61	0,0021
	R (Ni+Co), %	0,941	0,886	0,824	5965,36	6	994,23	767,45	11	69,77	14,25	0,0001
powierzchni odpowiedzi (regresja wieloraka)	R Ni, %	0,994	0,988	0,974	6559,91	9	728,88	81,39	8	10,17	71,64	0,0000
	R Co, %	0,981	0,963	0,920	7011,03	9	779,00	272,76	8	34,09	22,85	0,0001
	R (Ni+Co), %	0,992	0,984	0,966	6625,89	9	736,21	106,93	8	13,37	55,08	0,0000
powierzchni odpowiedzi dla mieszaniny (regresja wieloraka z interakcjami)	R Ni, %	0,994	0,988	0,983	28655,02	6	4775,84	336,69	12	28,06	170,21	0,0000
	R Co, %	0,991	0,982	0,973	36658,21	6	6109,70	668,33	12	55,69	109,70	0,0000
	R (Ni+Co), %	0,994	0,988	0,982	30595,42	6	5099,24	379,97	12	31,66	161,04	0,0000

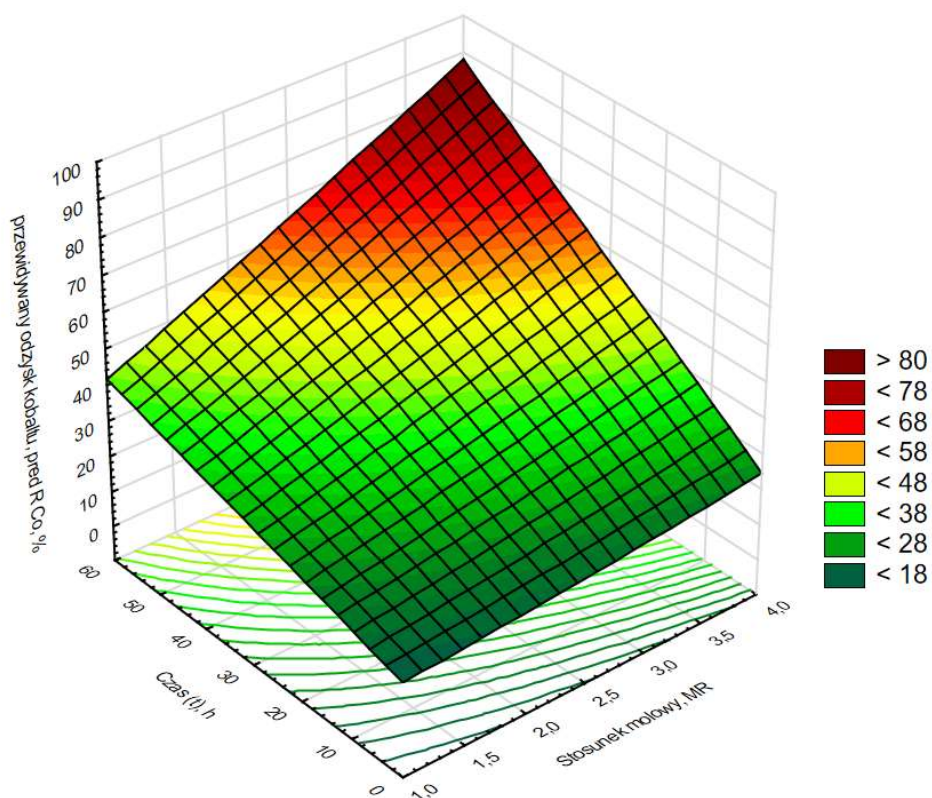
Tabela 32 Ocena parametrów modelu matematycznego opisującego przewidywaną wartość odzysku niklu (estymatory statystycznie istotne oznaczono kolorem czerwonym)

Efekt	Estymator, %	Odchylenie standardowe estymatora, %
T	0,171	0,094
t	0,402	0,146
MR	2,892	1,381
T · t	-0,001	0,003
T · MR	0,000	0,038
t · MR	0,156	0,038

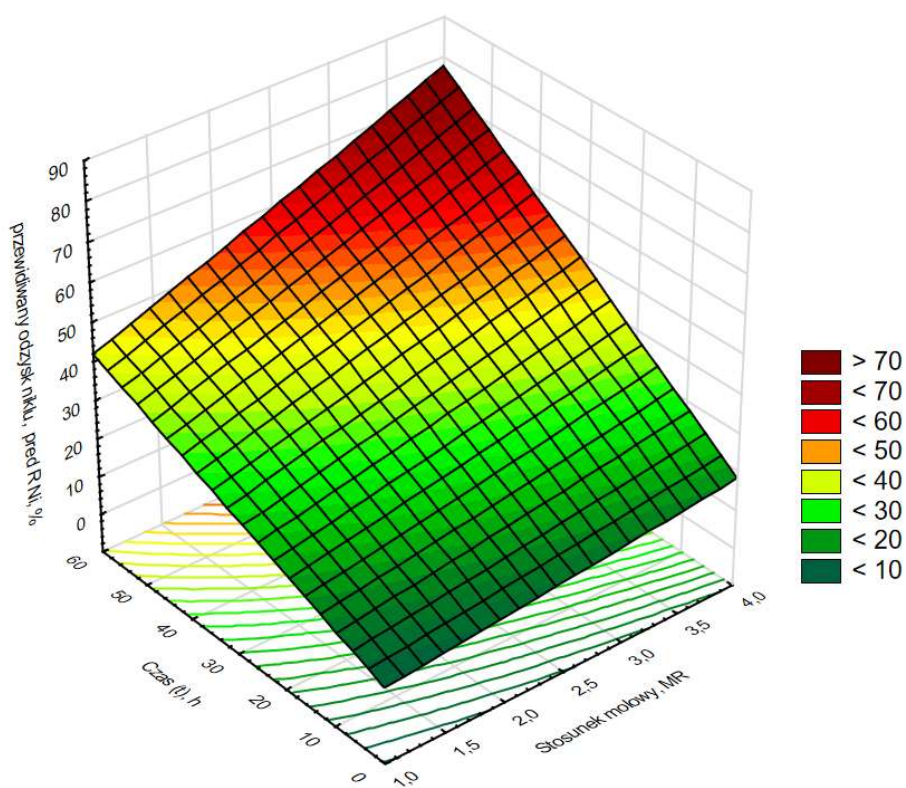
Tabela 33 Ocena parametrów modelu matematycznego opisującego przewidywaną wartość odzysku kobaltu (estymatory statystycznie istotne oznaczono kolorem czerwonym)

Efekt	Estymator, %	Odchylenie standardowe estymatora, %
T	0,336	0,132
t	0,165	0,206
MR	4,615	1,945
T · t	0,000	0,004
T · MR	-0,045	0,053
t · MR	0,224	0,053

Badane zależności zobrazowano w postaci trójwymiarowych powierzchni odpowiedzi, co pozwoliło na ocenę wpływu parametrów na odzysk niklu i kobaltu w procesie ługowania kwasem siarkowym(VI) odpadowych katalizatorów po etapie ługowania alkalicznego. Na rysunkach 28 i 29 zobrazowano wpływ czasu i stosunku molowego na odzysk kobaltu i niklu. Jak łatwo zauważyć, dużych wartości odzysku obydwu metali, przekraczających 70%, można spodziewać się jedynie prowadząc ługowanie przez długi okres czasu (>50h) oraz ługując roztworami o znacznym nadmiarze kwasu siarkowego(VI) ($MR > 3,0$). Natomiast wpływ temperatury nie jest już tak jednoznaczny, co zobrazowano na rysunkach 31 i 32. Na każdym ze wspomnianych wykresów zaobserwowano niewielki wpływ temperatury na efektywność ługowania zarówno niklu, jak i kobaltu. Jest to zapewne zależność o charakterze asymptotycznym przyjmującą wartość maksymalną i stałą w temperaturze >50°C.

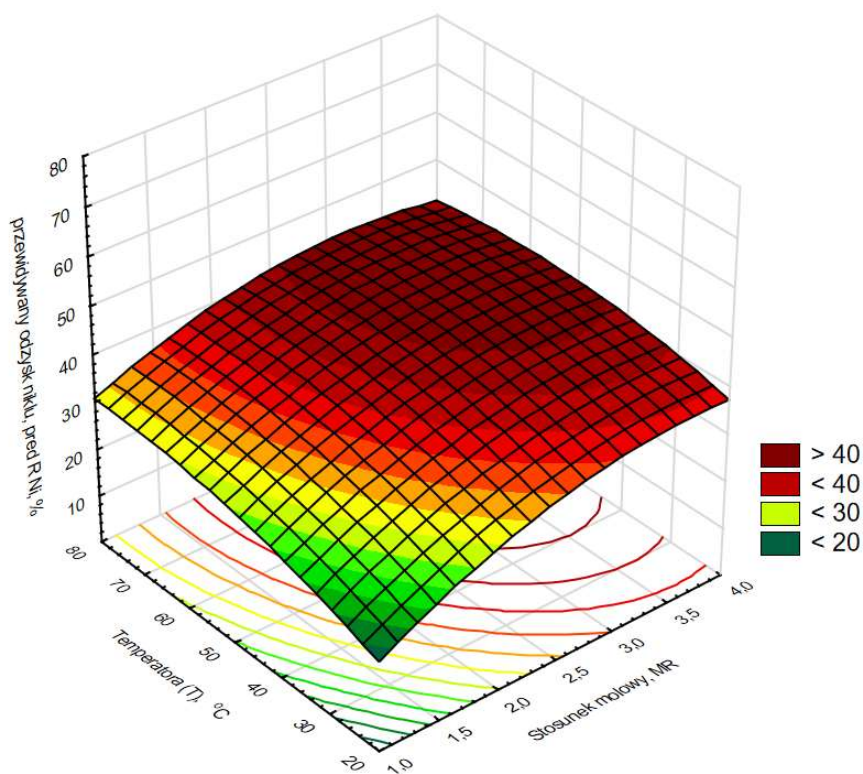


Rysunek 28 Przewidywany odzysk kobaltu w zależności od czasu t i stosunku molowego MR

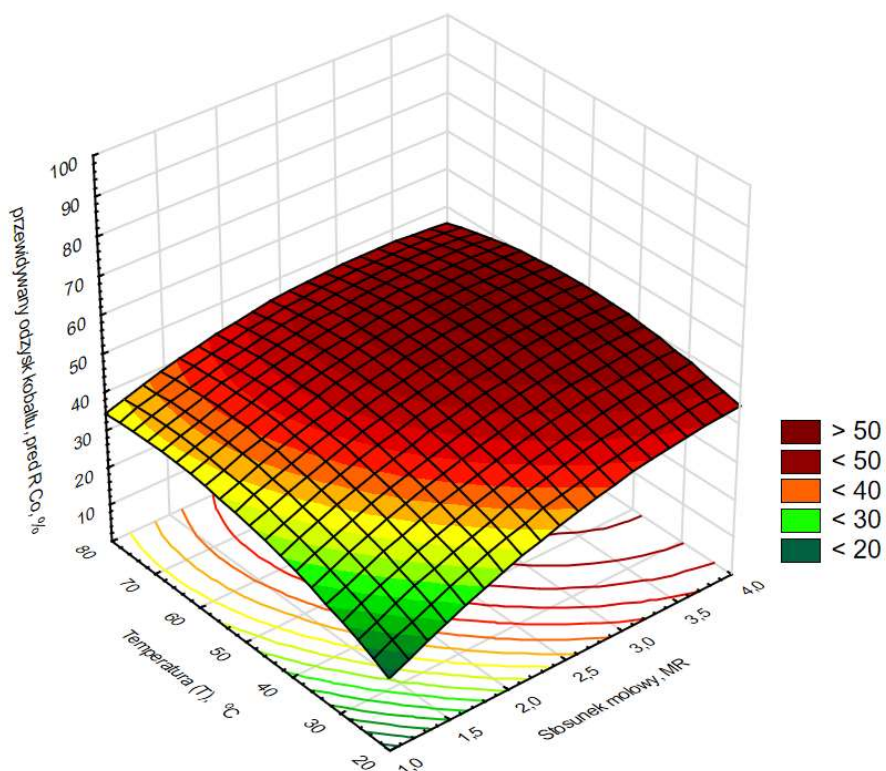


Rysunek 29 Przewidywany odzysk niklu w zależności od czasu t i stosunku molowego MR

Na rysunkach 30 i 31 przedstawiono związek temperatury i stosunku molowego kwasu siarkowego(VI) do ilości moli Ni i Co z wydajnością ługowania Ni i Co.

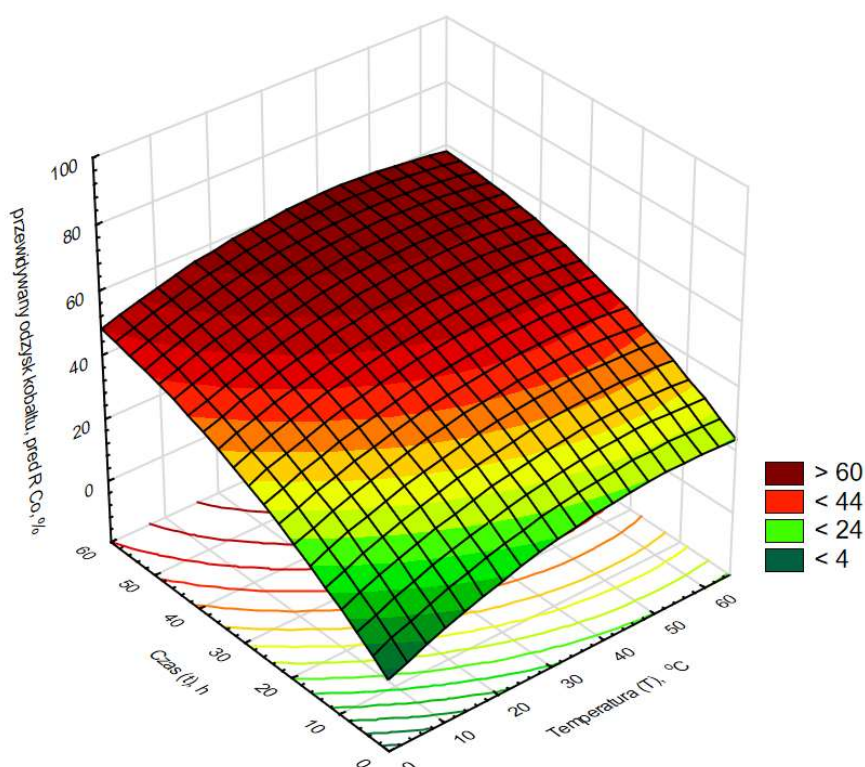


Rysunek 30 Przewidywany odzysk niklu w zależności od temperatury i stosunku molowego kwasu siarkowego(VI) do ilości moli Ni i Co [28]

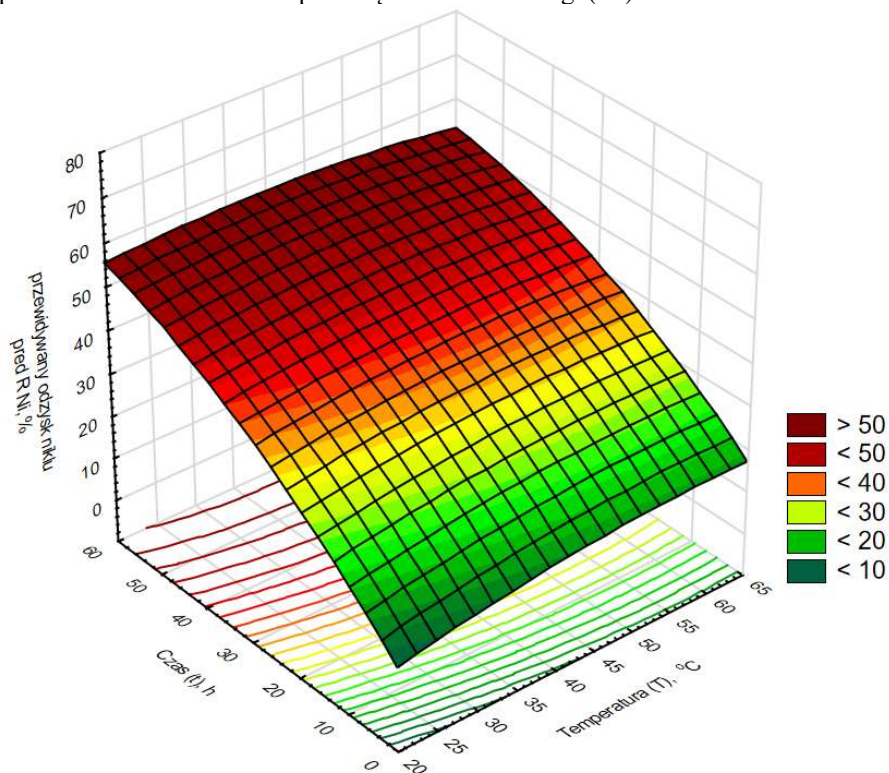


Rysunek 31 Przewidywany odzysk kobaltu w zależności od temperatury i stosunku molowego kwasu siarkowego(VI) do sumy moli Ni i Co

Zależność temperatury i czasu trwania procesu ługowania pozostałości katalizatora za pomocą H_2SO_4 na wydajność wymywania niklu i kobaltu przedstawiono na rysunkach 32 i 33.



Rysunek 32 Przewidywany odzysk kobaltu w zależności od temperatury i czasu trwania procesu ługowania pozostałości katalizatora za pomocą kwasu siarkowego(VI)



Rysunek 33 Przewidywany odzysku niklu w zależności od temperatury i czasu trwania procesu ługowania pozostałości katalizatora za pomocą kwasu siarkowego(VI)

W przedstawionym etapie badań, dotyczącym procesu ługowania pozostałości poreakcyjnych po odzysku molibdenu z wykorzystaniem kwasu siarkowego(VI), sformułowano cel badawczy polegający na identyfikacji parametrów operacyjnych umożliwiających efektywny odzysk niklu i kobaltu na poziomie co najmniej 70%. Założenia eksperymentalne uwzględniały ocenę wpływu trzech kluczowych zmiennych procesowych: czasu trwania ługowania, temperatury oraz stosunku molowego kwasu siarkowego(VI) do łącznej liczby moli niklu i kobaltu (MR). W oparciu omówione powyżej analizy dobrano warunki ługowania dla kolejnych eksperymentów. Stwierdzono, że próby te zostaną wykonane w czasie 72h (zblizonym do maksymalnego w wyżej omówionych eksperymentach); przy stosunku molowym (3,0- 4,0), w celu ograniczenia strat kwasu siarkowego(VI) oraz w zakresie temperatury 50–60°C.

Porównanie ww. warunków z doniesieniami literaturowymi wykazało, że zaproponowane podejście umożliwia skuteczne osiągnięcie założonego kamienia milowego technologicznego, tj. sumarycznego odzysku Ni i Co na poziomie co najmniej 70%, przy zastosowaniu znacznie łagodniejszych warunków ługowania niż dotychczas sugerowane w literaturze. Na przykład w pracy [147] co prawda odzyskano 98% kobaltu z podobnego odpadu ługując w czasie zaledwie 4 godzin w temperaturze 80°C, jednakże w charakterze czynnika ługującego zastosowano roztwór kwasu o stężeniu aż 30% H₂SO₄, oraz znaczny, bo aż ośmiokrotny nadmiar wagowy roztworu kwasu nad naważką ługowanego katalizatora, co oznacza znaczne straty kwasu siarkowego(VI), a następnie znaczne nakłady na jego neutralizację w procesie wytrącania związków kobaltu. Wymienione powyżej straty nie znajdują żadnego uzasadnienia ekonomicznego lub technologicznego. Kluczowym aspektem opracowanej tutaj metodyki było zastosowanie stosunkowo niskich stężeń kwasu siarkowego(VI) (0,36–1,45 mol/dm³, tj. 3,6–7,4% H₂SO₄), w przeciwieństwie do wartości spotykanych w literaturze.

5.5.1 Analiza wyników ługowania niklu i kobaltu

W ramach eksperymentów przeprowadzono 3 próby ługowania pozostałości stałej po odzysku molibdenu o składzie przedstawionym w tabeli 34. Materiał wykorzystywany w badaniach pochodził z prób przemysłowych ługowania molibdenu.

Tabela 34 Skład chemiczny pozostałości stałej katalizatora poddanej procesowi ługowania niklu i kobaltu kwasem siarkowym(VI)

Nazwa	Ni	Co	Mo	Al jako Al ₂ O ₃	S
Procent masowy, %	4,53 ± 0,58	0,65 ± 0,16	0,76 ± 0,12	23,60 ± 2,40	0,92 ± 0,34

Proces prowadzono w warunkach zoptymalizowanych na podstawie wcześniejszych badań laboratoryjnych, tj.: w temperaturze 58°C, przez 72 godziny, przy zastosowaniu stosunku molowego kwasu siarkowego(VI) do sumy liczby moli niklu i kobaltu (MR) równego 4. Rezultaty przeprowadzonych badań podsumowano w tabeli 35, obliczone stężenia i odzyski odpowiadają średniej z trzech niezależnych eksperymentów. Należy zaznaczyć, że przedmiotowych badaniach możliwe było zmniejszenie objętości cieczy ługującej w przeliczeniu na masę ługowanego osadu (stosunek 12 dm³ do 5 kg), względem prób laboratoryjnych, co przełożyło się na trochę większe stężenie kwasu siarkowego(VI) w roztworze ługującym oraz na pewno na trochę większe stężenia niklu i kobaltu w filtracie po ługowaniu.

Tabela 35 Podsumowanie wyników ługowania niklu i kobaltu z pozostałości katalizatora przy użyciu kwasu siarkowego(VI)

Pozycja	Ilość
masa pozostałości katalizatora, g	5000,00
stężenie H ₂ SO ₄ , mol/dm ³	1,69
temperatura, °C	58
czas, h	72
L /S	2,3 ± 0,58
objętość roztworu ługującego, dm ³	11,97
zawartość niklu, g/dm ³	14,34 ± 1,34
zawartość kobaltu, g/dm ³	1,46 ± 0,58
odzysk Ni, %	73,93 ± 4,34
odzysk Co, %	52,95 ± 6,53
odzysk Ni + Co, %	71,53 ± 4,19

Uzyskane wyniki przeprowadzonych badań potwierdziły, że możliwym jest odzyskanie więcej niż 70% niklu, a więc poprawność parametrów procesu ustalonych na etapie

wcześniejszych badań laboratoryjnych. Zgodność ta umożliwiła realizację założonych kamieni milowych przewidzianych dla tego etapu prac badawczych. W wyniku przeprowadzonych doświadczeń osiągnięto wydajność ługowania niklu na poziomie $73,93 \pm 4,34\%$, natomiast w przypadku kobaltu skuteczność procesu wyniosła $52,95 \pm 6,53\%$, przy sumarycznym odzysku niklu i kobaltu na poziomie $71,53 \pm 4,19\%$. Tak uzyskane roztwory stanowiły podstawę dalszych prac nad możliwością wytrącenia ww. związków w postaci koncentratów.

5.6 Badania nad selektywnym odzyskiem niklu i kobaltu metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej

Przeprowadzone próby ługowania niklu i kobaltu roztworami kwasu siarkowego(VI) wykazały, że w każdym przypadku otrzymuje się roztwór polimetaliczny, zawierający przede wszystkim nikiel i kobalt ale również inne metale, takie jak glin, żelazo czy molibden, w ilościach stanowiących znaczny ułamek stężenia niklu (tabela 36). Wytrącanie koncentratów niklu i kobaltu wprost z takich roztworów skutkowało współstrącaniem związków tych metali, przede wszystkim w postaci wodorotlenków glinu i żelaza(II) lub żelaza(III). Z tego powodu w niniejszej pracy podjęto próbę wstępnego oczyszczenia roztworów po ługowaniu kwasowym z innych zanieczyszczeń. Jako metodę oczyszczania przyjęto omówioną we wstępie do pracy ekstrakcję rozpuszczalnikową, będącą najbardziej obiecującą i najszerzej dyskutowaną w literaturze metodą rafinacji. W przypadku oczyszczania roztworów soli niklowych tą metodą najczęściej proponuje się wykorzystanie kwasu bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinowego w postaci preparatu Cyanex-272 rozpuszczonego w bezaromatycznej benzynie ekstrakcyjnej [14, 112, 144-148]. Zastosowanie tego ekstrahenta pozwala nie tylko na oddzielenie metali powszechnie zanieczyszczających sole niklu, takich jak żelazo czy glin, ale również kobalt [140].

Tabela 36 Skład chemiczny roztworu kwasu siarkowego(VI) skierowanego do procesu ekstrakcji

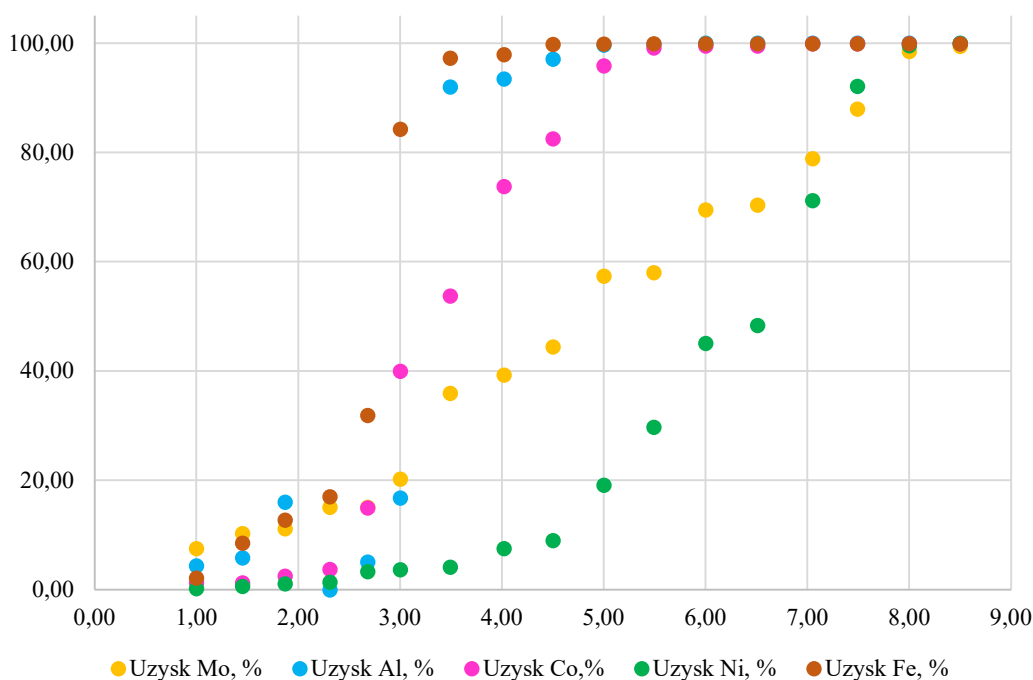
Mo, g/dm ³	Ni, g/dm ³	Co, g/dm ³	Al, g/dm ³	Fe, g/dm ³
3,31	15,29	0,80	1,37	0,47

Pierwszy etap badań polegał na wykonaniu serii prób ekstrakcji z roztworu o składzie w tabel 35 w zależności od pH rafinatu. Eksperymenty prowadzono przy stałym stężeniu molowym ekstraktanta Cyanex-272 wynoszącym 0,6 M rozpuszczonym w rozpuszczalniku

Exxsol D-80 (Exxon Mobil Chemical) przy stosunku objętości fazy wodnej ($0,1 \text{ dm}^3$) do fazy organicznej ($0,02 \text{ dm}^3$) wynoszącym 5:1. W każdym przypadku pH rafinatu korygowano do oczekiwanej wartości przez wkraplanie 15% roztworu NaOH. Stopień ekstrakcji określono w oparciu o ubytek stężenia oznaczanego metalu w rafinacie. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 35. Jak można zauważyć na tym rysunku, w badanym procesie w pierwszej kolejności ekstrakcji ulegają związki glinu i żelaza, gdzie wysoki, przekraczający 90%, stopień ekstrakcji tych metali można zaobserwować przy już pH 3,5 i większym. Należy zaznaczyć, że w tych warunkach (pH = 3,5) współekstrakcji ulega około 30% molibdenu, około 50% kobaltu i około 5% niklu.

W drugiej kolejności ekstrakcji ulegają związki kobaltu, gdzie około 90% ekstrakcji tego metalu obserwowano przy pH równym 5,0, przy którym ekstrakcji ulega również około 60% molibdenu oraz aż 20% niklu. Natomiast zarówno molibden, jak i nikiel zachowują się podobnie – wysokie stopnie ekstrakcji tych metali obserwuje się jedynie przy pH około 8,0.

Wyniki powyższych eksperymentów wskazują na złożoność problemu rozdziału, można stwierdzić, że w badanych warunkach, w praktyce nie będzie możliwe usunięcie przez ekstrakcję większości (np. 90% lub więcej) glinu i żelaza z badanego roztworu bez znaczących strat kobaltu (około 50%) oraz pewnych strat niklu (kilka do kilkudziesięciu procent) na drodze współekstrakcji. Nie będzie również możliwe usunięcie większości żelaza, glinu i kobaltu z roztworu bez znacznych, około 20% strat niklu.



Rysunek 34 Wpływ wartości pH na stopień ekstrakcji niklu, kobaltu, molibdenu, żelaza oraz glinu przy stałym stężeniu ekstraktanta Cyanex-272 wynoszącym 0,6 M

Opisane powyżej badania miały charakter poznawczy i dotyczyły oceny możliwości separacji niklu i kobaltu z rzeczywistego roztworu polimetalicznego w zależności od wartości pH. Wykazały one także, że w zakresie pH od 3 do 6 występuje największa zmienność stopni ekstrakcji, a przez to ten zakres ten może być przedmiotem dalszych badań optymalizacyjnych, uwzględniających dodatkowo wpływ stężenia preparatu Cyanex-272 w fazie organicznej oraz wpływ stosunku objętościowego fazy wodnej do fazy organicznej na efektywność ekstrakcji związków poszczególnych metali ze szczególnym uwzględnieniem selektywności względem niklu. W związku z powyższym kontynuując badania nad selektywnym odzyskiem niklu i ewentualnie kobaltu metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej wykonano 18 prób ekstrakcji (etap II), według wstępnie przyjętego planu eksperymentu. Zakres parametrów ekstrakcji zestawiono w tabeli 37, a parametry poszczególnych prób oraz ich wyniki zestawiono w tabeli 38.

Uzyskane wyniki poddano ocenie statystycznej, przedstawionej w tabeli 39. Stwierdzono, że średni stopień ekstrakcji charakteryzuje się znaczną wartością (około 42%) co wskazuje, że w większości eksperymentów ekstrakcji należy liczyć się ze znacznymi stratami tego metalu w procesie ekstrakcji zanieczyszczeń. Co prawda minimalna wartość stopnia ekstrakcji niklu wynosi zaledwie 3,3% ale ma to miejsce jedynie przy $\text{pH} = 3$ (tabela 40), przy którym pozostałe metale, przede wszystkim glin i żelazo, również nie są efektywnie ekstrahowane. Analogicznie do niklu, obserwowano średnio duży stopień ekstrakcji kobaltu (około 59%), przy wartości maksymalnej zaledwie 83%, co nie pozwala na dobór warunków selektywnego oddzielenia tego metalu od niklu, zwłaszcza że w tych samych warunkach ekstrakcji ulegało około 75% tego metalu.

Największe stopie ekstrakcji obserwowano dla glinu i żelaza, a wartości maksymalne (>99%) wskazują na możliwość w praktyce całkowitego usunięcia tych metali z roztworów, aczkolwiek znacznych przy stratach niklu na drodze współekstrakcji, wynoszących nawet i 70%. Natomiast średni stopień ekstrakcji molibdenu wynosił około 63% i zmieniał się w zakresie od około 12% do około 85%.

Analiza korelacji wykazała istnienie statystycznie istotnej korelacji między efektywnością ekstrakcji związków każdego z rozpatrywanych metali a pH rafinatu. Zmierzona wartość współczynnika determinacji (około 0,6) wskazuje na nieliniowy charakter zależności stopnia ekstrakcji od pH, co wydaje się oczywiste wiedząc, że stężenie jest wykładniczą funkcją pH, czy analizując kształt krzywych na rysunku 34.

Pozostałe badane parametry (stężenie Cyanex-272 w fazie organicznej oraz stosunek objętości fazy wodnej do objętości fazy organicznej) nie korelują w sposób statystycznie istotny ze stopniem ekstrakcji żadnego z badanych metali.

Tabela 37 Zakres parametrów ekstrakcji niklu i kobaltu zgodnie z przyjętym planem eksperymentów

Nazwa parametru	Symbol	j.m.	Min.	Maks.
stężenie ekstrahenta – Cyanex-272	C _m	M	0,2	0,6
pH	pH	-	3	6
stosunek objętości fazy wodnej do objętości fazy organicznej	FW:FO	-	1	5

Tabela 38 Podsumowanie parametrów i wyników eksperymentów ekstrakcji względem pH, stosunku objętości fazy wodnej do fazy organicznej (FW: FO) oraz stężenia ekstrahenta (C_m)

Lp.	C _m , M	pH	FW: FO	Stopień ekstrakcji				
				Mo, %	Ni, %	Co, %	Al, %	Fe, %
1	0,4	3	1	12,13	5,23	6,67	24,65	23,60
2	0,2	3	5	24,43	20,27	26,67	42,36	37,08
3	0,6	3	5	21,27	3,29	26,67	36,46	17,98
4	0,2	3	5	78,80	21,15	40,00	46,53	31,46
5	0,6	3	1	72,58	50,15	50,00	59,72	50,56
6	0,2	3	1	51,14	13,19	65,33	94,10	97,75
7	0,6	3	3	73,81	68,77	66,67	99,78	98,43
8	0,4	4,5	5	14,94	8,55	34,00	53,47	35,96
9	0,2	4,5	3	82,43	47,96	60,67	99,74	95,28
10	0,5	4,5	2	85,41	61,23	83,33	99,90	99,40
11	0,6	6	1	67,66	33,46	39,33	51,74	52,81
12	0,2	6	5	81,90	50,57	74,67	99,90	99,72
13	0,2	6	5	82,25	51,12	74,67	99,90	99,72
14	0,2	6	1	74,87	86,01	83,33	99,90	99,72
15	0,2	6	1	75,57	87,27	83,33	99,90	99,72
16	0,4	6	3	71,00	45,55	83,33	99,90	98,43
17	0,6	6	5	81,20	47,45	83,33	99,90	99,72
18	0,6	6	5	81,55	46,31	83,33	99,90	99,72

Tabela 39 Podsumowanie statystyczne eksperymentów II etapu ekstrakcji w zależności od stężenia ekstraktanta, stosunku faz A/O oraz wartości pH – etap II

Zmienna	Nważnych	Średnia	Min.	Maks.	Odch. std	
M Cyanex-272,	18	0,38	0,20	0,60	0,18	
FW : FO	18	3,17	1,00	5,00	1,82	
pH	18	4,58	3,00	6,00	1,41	
Stopień ekstrakcji	Mo, %	18	62,94	12,13	85,41	25,89
	Ni, %	18	41,61	3,29	87,27	25,65
	Co, %	18	59,18	6,67	83,33	24,76
	Al, %	18	78,21	24,65	99,9	28,18
	Fe, %	18	74,28	17,98	99,72	32,65

Tabela 40 Współczynniki korelacji zmiennych w eksperymentach ekstrakcji. Statystycznie istotne współczynniki korelacji ($p < 0,05$) oznaczono kolorem czerwonym

Zmienna	E Ni, %	E Co, %	E Al, %	E Fe, %
M Cyanex-272,	-0,085	-0,075	-0,155	-0,158
pH	0,552	0,669	0,599	0,612
FW:FO	-0,297	-0,039	-0,043	-0,126

Podjęte próby dopasowania do wyników wyżej opisanych pomiarów modeli statystycznych pozwalających na prezentację i dyskusję wyników w postaci trójwymiarowych powierzchni odpowiedzi nie dały pozytywnego wyniku, zapewne ze względu na dominujący i nieliniowy wpływ pH. W związku z powyższym przyjęto, że ewentualne dalsze próby ekstrakcji powinny być prowadzone z roztworów o pH = 4,5 oraz przy dużym nadmiarze fazy wodnej (F:O = 5:1) oraz największym z badanych stężeń preparatu Cyanex-272 w fazie organicznej. Wykonano odpowiedni eksperyment ekstrakcji a jego wyniki zestawiono w tabeli 41. Pomimo satysfakcjonującego stopnia ekstrakcji żelaza i glinu (> 90%) z rafinatu, w wyżej opisanym eksperymencie stwierdzono znaczny stopień współekstrakcji niklu, będący potencjalnym źródłem straty około 22% niklu, który co ważne jest głównym składnikiem metalicznym badanego roztworu. Stwierdzono również znaczny, choć nie przekraczający 80% stopień ekstrakcji kobaltu oraz zaledwie 40% stopień ekstrakcji molibdenu.

Wobec takich wskaźników ekstrakcji należy stwierdzić, że w badanym procesie trudno mówić o dużej selektywności szczególnie względem molibdenu i kobaltu. Następnie

z oddzielonej fazy organicznej dokonano próby reekstrakcji metali kolejno trzema porcjami 0,2 M roztworu kwasu siarkowego(VI) prowadzonej w czasie 90 minut, przy intensywnym mieszaniu. Reekstrakcja taka miała potencjalnie na celu odzyskanie metali oraz regenerację ekstrahenta do ponownego użycia. Stwierdzono, że o ile w tych warunkach reekstrakcji do roztworu kwasu siarkowego(VI) ulega ponad 95% kobaltu, to stopnie reekstrakcji związków pozostałych metali nie przekroczyły 30%, zapewne ze względu na zastosowane niskie stężenie kwasu siarkowego(VI) w roztworze do reekstrakcji. Zastosowanie roztworów kwasu siarkowego(VI) o większym stężeniu lub wręcz stężonego roztworu tego kwasu nie może znaleźć zastosowania praktycznego ze względu na znaczny nadmiar kwasu H_2SO_4 i koszt jego utylizacji.

Podsumowując badania nad selektywnym odzyskiem niklu i kobaltu (w szczególności niklu) z zastosowaniem ekstrakcji rozpuszczalnikowej należy stwierdzić, że o ile taki odzysk jest możliwy to jedynie w układzie wielostopniowym, przy czym należy się liczyć ze znacznymi, sięgającymi kilkudziesięciu procent, stratami niklu w każdym stopniu ekstrakcji. Otrzymanie więc roztworu związków niklu o małej zawartości zanieczyszczeń, z którego potencjalnie można wytrącić tlenek lub wodorotlenek niklu o dużej czystości odbyłoby się kosztem niewielkiej wydajności materiałowej oraz może być nieopłacalne i trudne w realizacji na dużą skalę. Wdrożenie tego rozwiązania w skali przemysłowej wymagałoby zaawansowanej optymalizacji procesu, w tym zastosowania ciągłych systemów ekstrakcji wieloetapowej oraz znacznego zużycia reagentów. Alternatywnym rozwiązaniem, bardziej dopasowanym do realiów przemysłowych, mogą być procesy wytrącania wodorotlenków, które pozwalają na selektywne usuwanie wybranych metali w postaci nierozpuszczalnych osadów lub strącenie metali wprost w postaci wodorotlenków, głównie $Ni(OH)_2$ licząc się jedynie z obecnością zanieczyszczeń takich jak wodorotlenek glinu czy wodorotlenki żelaza. Strącanie wybranych składników – takich jak żelazo czy glin – na etapie wstępnym mogłoby uprościć późniejszy proces ekstrakcji lub całkowicie go zastąpić w przypadku niektórych metali. Metody te są często prostsze w implementacji, łatwiejsze w kontroli oraz bardziej ekonomiczne w dużej skali.

Tabela 41 Wyniki eksperymentów ekstrakcji i reekstrakcji pierwiastków w eksperymencie laboratoryjnym dla pH=4,5, 0,6M Cyanex-272, FW:FO=5

Nazwa	V,	Ni			Co			Mo			Al			Fe		
	dm ³	C, g/dm ³	m, g	%	C, g/dm ³	m, g	%	C, g/dm ³	m, g	%	C, g/dm ³	m, g	%	C, g/dm ³	m, g	%
nadawa	0,5	15,29	7,64		0,80	0,40		3,31	1,65		1,37	0,68		0,47	0,235	
rafinat 0,6/5/4,5	0,5	11,92	5,96		0,17	0,08		2,000	1,00		0,12	0,06		0,01	<0,01	
ekstrakt			1,68	22,04		0,32	78,75		0,66	39,58		0,63	91,24		0,23	99,74
reekstrakt porcja 1	0,08	5,04	0,40	23,93	0,58	0,05	14,73	0,78	0,06	9,53	1,29	0,10	16,51	0,36	0,029	12,29
reekstrakt porcja 2	0,05	1,48	0,07	4,30	4,71	0,23	73,27	0,19	0,01	1,42	0,63	0,031	4,939	0,21	0,010	4,39
reekstakt porcja 3	0,04	0,24	0,01	0,57	0,86	0,03	10,92	0,057	0,01	0,35	0,25	0,01	1,6	0,052	<0,01	0,89
reekstrakt suma			0,48	28,80		0,31	98,92		0,07	11,30		0,14	23,05		0,04	17,56

5.7 Wydzielanie koncentratu niklu i kobaltu

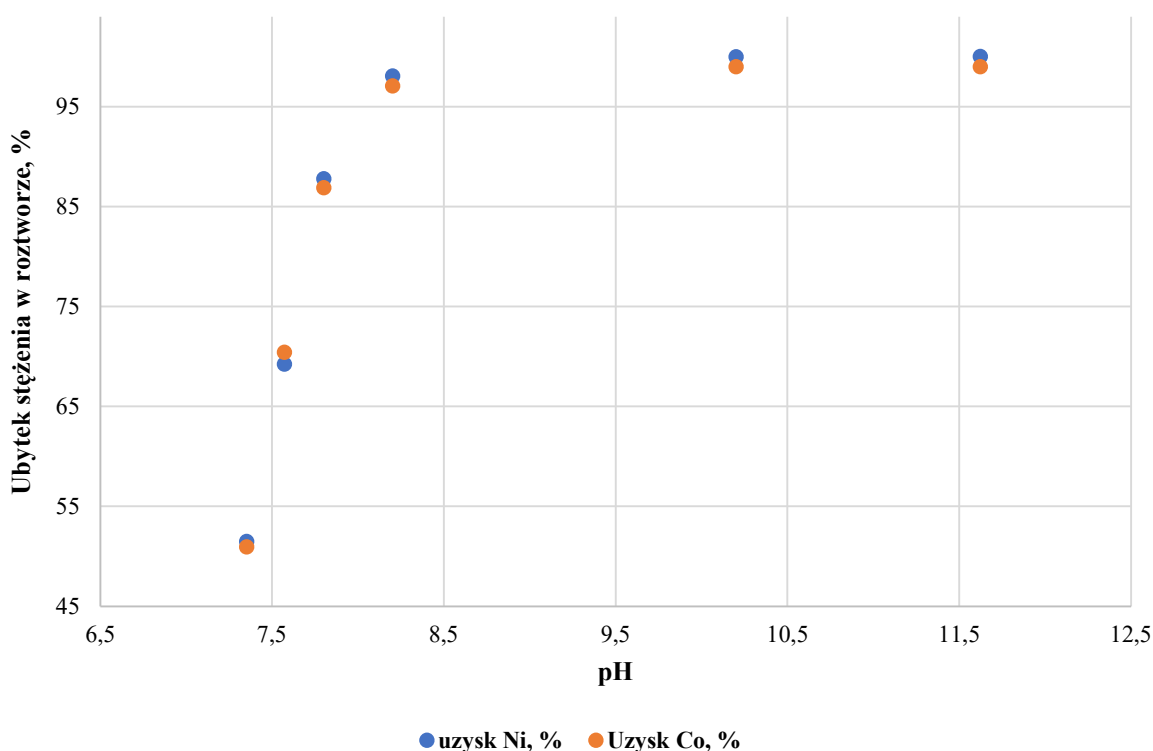
W niniejszym podrozdziale przedstawiono wyniki eksperymentów laboratoryjnych dotyczących otrzymywania koncentratu niklu i kobaltu z roztworów po kwasowym ługowaniu tych metali za pomocą 5 M roztworu NaOH. Badania te miały na celu dobór warunków strącania, a w szczególności pH roztworu macierzystego. Ocenie poddano również jakość otrzymywanych osadów w aspekcie opracowania technologii przemysłowej odzysku metali z roztworów poreakcyjnych w formie użytecznych komponentów. Badania przeprowadzono z zastosowaniem roztworu o składzie przedstawionym w tabeli 42.

W pierwszej kolejności wykonano badania wpływu pH na efektywność wytrącania niklu i kobaltu. Wyniki zestawiono na rysunku 35. Ocenie poddane ubytek stężenia niklu lub kobaltu w roztworze w funkcji pH roztworu macierzystego. Jak wykazano na rysunku, wodorotlenki ww. metali powinny być wytrącane przez alkalizację roztworu macierzystego do pH około 8,5, przy którym obserwowano >98% ubytek stężenia Ni i >97% ubytek stężenia kobaltu. .

W ramach przedmiotowych badań wykonano próbę wytrącenia wodorotlenków z 2,5 dm³ roztworu powstałego po ługowaniu kwasowym, dozując wodorotlenek sodu w płatkach, intensywnie mieszając ten roztwór z częstością 220 1/min. Po osiągnięciu założonego pH po czasie około 120 min osad odfiltrowano przy użyciu lejka Buchnera. Wydzielono nikiel i kobalt z wydajnością wynoszącą odpowiednio 97,1% oraz 94,3%. Odmyty, wysuszony i wyprażony w temperaturze 500°C osad zawierał 59,6% Ni oraz 4,4% Co, spełniał więc warunki technicznego, zbywalnego tlenku niklu. Należy zaznaczyć, że względem katalizatora surowego, zastosowanie badanej technologii pozwala na kilkunastokrotne zwiększenie zawartości niklu z około 5% w odpadowym katalizatorze do ponad 57% w koncentracie.

Tabela 42 Skład chemiczny roztworu kwasu siarkowego(VI), wykorzystanego w procesie otrzymywania koncentratu niklu i kobaltu

Stężenie, g/dm ³	Wartość
Ni	13,04
Co	1,79
Fe	0,47
Al	0,38
Mo	0,57



Rysunek 35 Efektywność wytrącania wodorotlenków Ni i Co z roztworu kwasu siarkowego(VI) za pomocą NaOH

5.8 Analiza rezultatów projektu w aspekcie nowości proponowanych rozwiązań

Przedstawiona w niniejszej rozprawie doktorskiej technologia stanowi innowacyjne, kompleksowe podejście do zagospodarowania odpadów niebezpiecznych w postaci zużytych katalizatorów petrochemicznych zawierających pierwiastki cenne, strategiczne i krytyczne – odpowiednio molibden, nikiel i kobalt. Nowatorskość zaprezentowanego rozwiązania wynika nie tylko z opracowania skutecznych operacji jednostkowych dla odzysku poszczególnych składników, ale przede wszystkim z ich integracji w spójny, efektywny i możliwy do wdrożenia w warunkach przemysłowych ciąg technologiczny. W odróżnieniu od podejść cząstkowych, omawianych w literaturze przedmiotu, technologia zaprezentowana w pracy obejmuje cały cykl zagospodarowania odpadu, począwszy od wstępnego przygotowania materiału (prażenie), przez hydrometalurgiczny odzysk metali, aż po ich przekształcenie w postać rynkowych produktów chemicznych (w postaci kwasu molibdenowego(VI) oraz koncentratów niklu i kobaltu). Dzięki temu możliwym jest nie tylko uniknięcie zagrożeń środowiskowych związanych z obecnością toksycznych i trudnych w utylizacji związków w odpadowym materiale, ale także odzysk surowców o wysokiej wartości gospodarczej, wpisujących się w potrzeby strategicznych branż przemysłu 4.0. Dodatkowym atutem opracowanej technologii

jest jej skalowalność oraz potencjał wdrożeniowy, wynikający ze zminimalizowania zużycia reagentów, na przykład czynników ługujących oraz ograniczenia powstawania odpadów wtórnych.

W odniesieniu do dostępnych rozwiązań technologicznych, przedstawiony proces charakteryzuje się wysokim stopniem innowacyjności na poziomie poszczególnych operacji jednostkowych.

W zakresie termicznego przygotowania materiału udowodniono skuteczność niskotemperaturowego prażenia odpadowych katalizatorów petrochemicznych w atmosferze powietrza atmosferycznego, bez potrzeby stosowania dodatków mineralnych czy utleniających. Takie podejście pozwala ograniczyć powstawanie żużli i emisji gazów szkodliwych, co stanowi znaczący postęp w stosunku do metod opisanych w literaturze i praktyce przemysłowej.

W zakresie wytrącania kwasu molibdenowego(VI) opracowano oryginalną, nieopisaną dotąd w literaturze metodę konwersji molibdenu zawartego w zużytym katalizatorze do czystej, handlowej postaci H_2MoO_4 . Proces cechuje się wysoką wydajnością oraz pozwala na uzyskanie produktu o jakości odpowiadającej wymaganiom przemysłowym. Działanie to miało charakter pionierski w skali krajowej i na chwilę obecną nie posiada bezpośrednich odpowiedników komercyjnych.

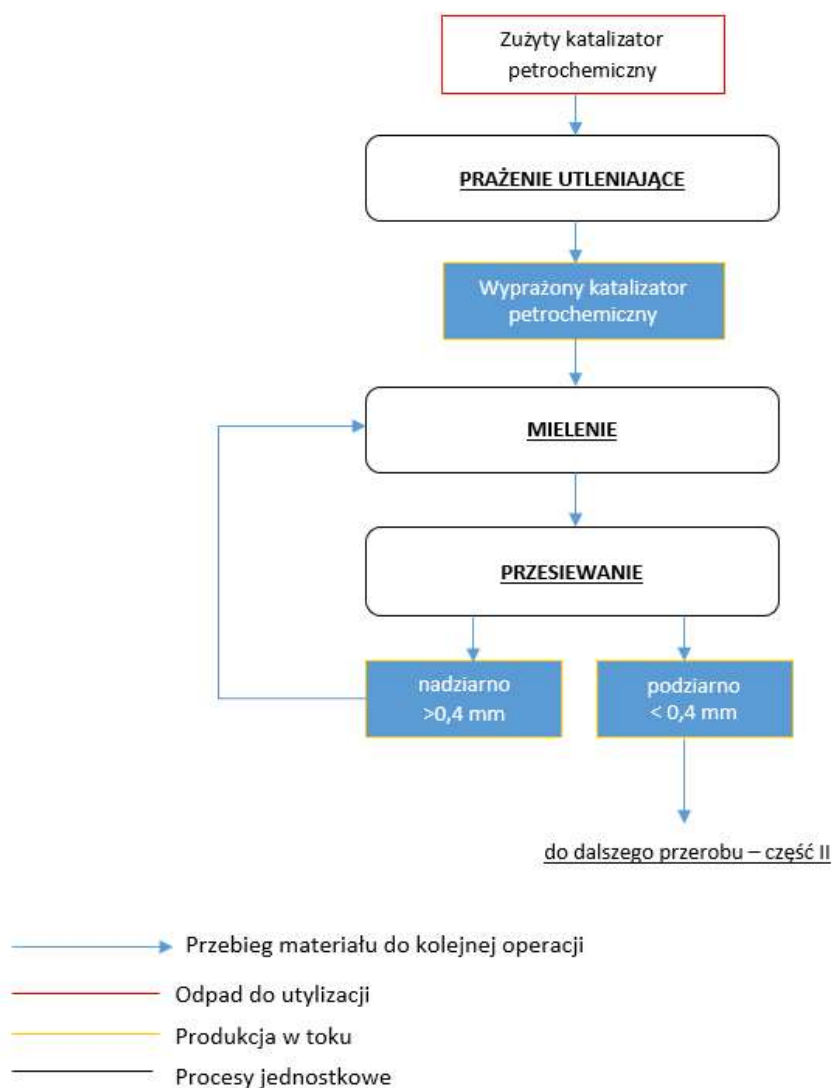
W zakresie hydrometalurgicznego odzysku niklu i kobaltu wykazano, że proces ługowania kwasem siarkowym(VI) może być prowadzony z zastosowaniem relatywnie niskich stężeń H_2SO_4 , kompensowanych odpowiednio wydłużonym czasem procesu. Wykazano skuteczny odzysk więcej niż 70% Ni i Co już w pierwszym stopniu, co dowodziło, że badany proces jest zarówno efektywny, jak i potencjalnie skalowalny ekonomicznie. Innowacyjność tego podejścia polegała na zrównoważonym doborze warunków operacyjnych, sprzyjających ograniczeniu zużycia reagentów chemicznych bez utraty efektywności ekstrakcyjnej.

Podsumowując, przedstawiona koncepcja technologiczna stanowi nowatorskie rozwiązanie w zakresie odzysku pierwiastków cennych, krytycznych i strategicznych z materiałów odpadowych, łącząc wysoką efektywność chemiczną, zgodność z zasadami zrównoważonego rozwoju oraz potencjał wdrożeniowy w warunkach przemysłowych.

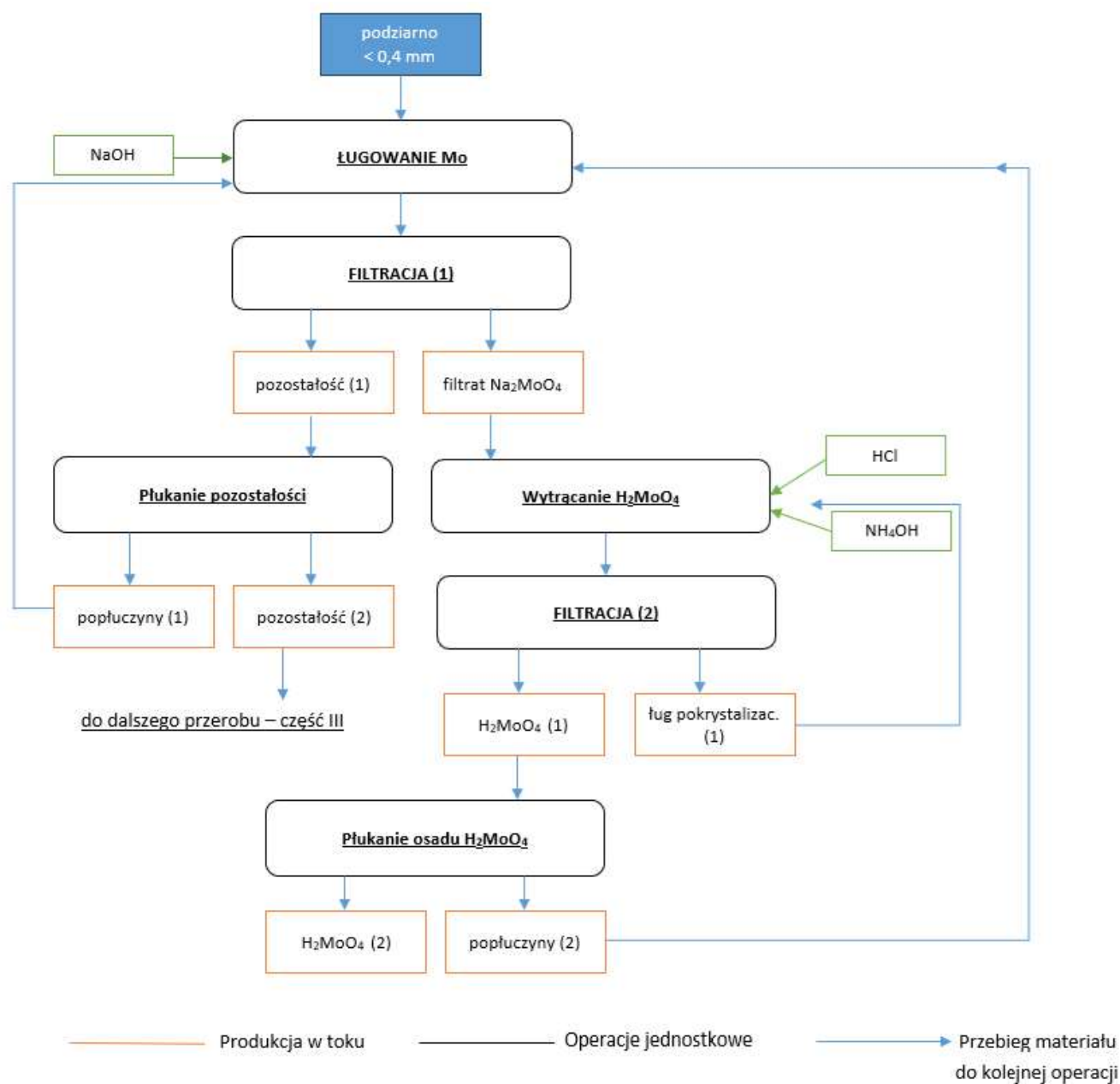
5.9 Schemat technologiczny opracowanej technologii przemysłowej

Opracowana technologia kompleksowego zagospodarowania zużytych katalizatorów petrochemicznych została przedstawiona na rysunkach 36 - 38 z podziałem na trzy bloki operacyjne:

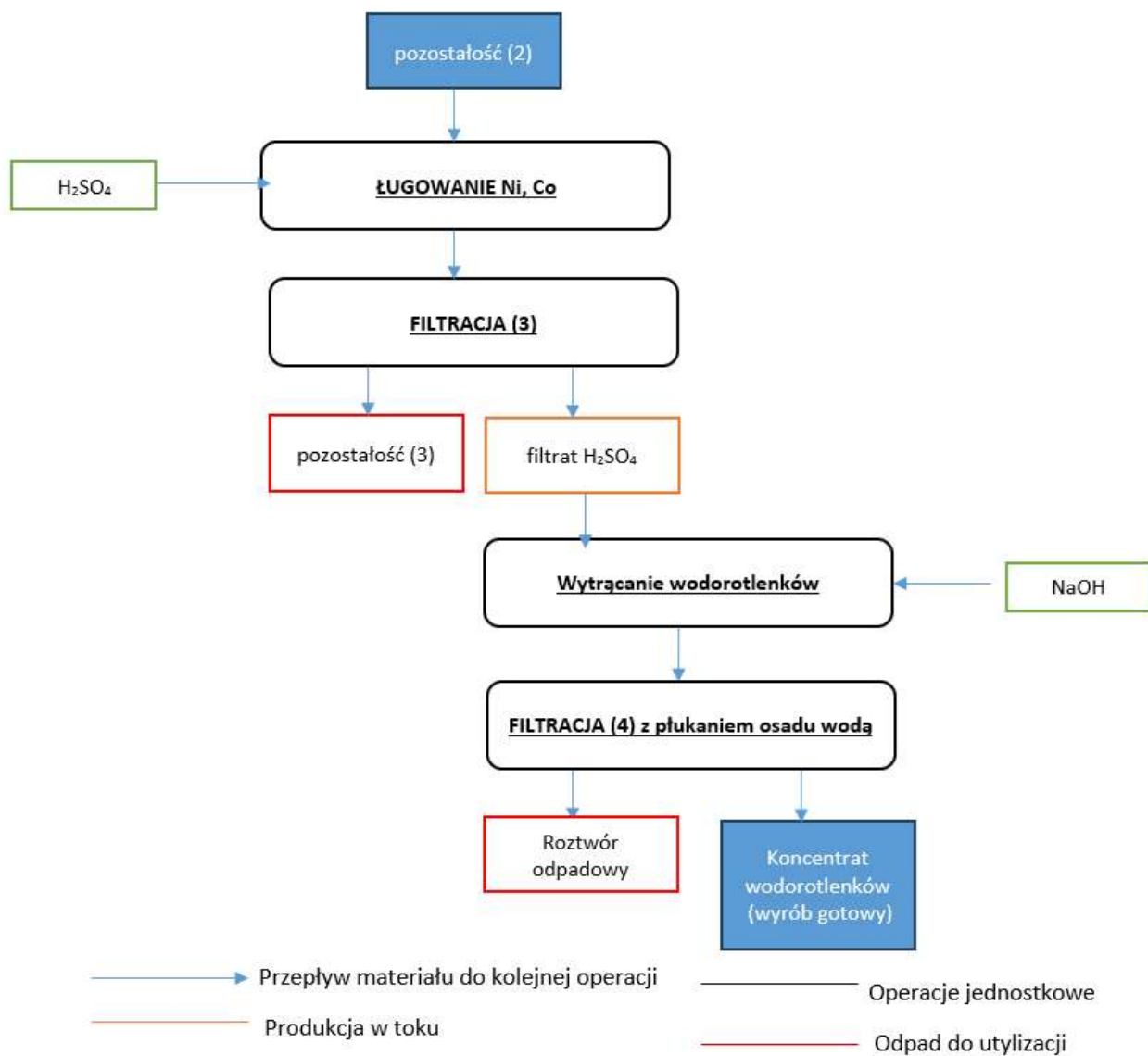
- schemat technologiczny procesu prażenia utleniającego odpadowych katalizatorów petrochemicznych
- schemat technologiczny procesu ługowania molibdenu z wyprażonego katalizatora petrochemicznego oraz wytrącania kwasu molibdenowego(VI) z roztworu zasadowego
- schemat technologiczny procesu ługowania niklu i kobaltu z pozostałości po wymywaniu molibdenu oraz wytrącania wodorotlenków niklu i kobaltu



Rysunek 36 Schemat technologiczny procesu prażenia utleniającego odpadowych katalizatorów petrochemicznych



Rysunek 37 Schemat technologiczny procesu ługowania molibdenu z wyprażonego katalizatora petrochemicznego oraz wytrącania kwasu molibdenowego(VI) z ługu zasadowego



Rysunek 38 Schemat technologiczny procesu odzysku niklu i kobaltu ze zużytych katalizatorów petrochemicznych w procesach ługowania kwasem siarkowym(VI) i wytrącania przy użyciu wodorotlenku sodu

6. WDROŻENIE OPRACOWANEJ TECHNOLOGII DO WARUNKÓW PRZEMYSŁOWYCH

Kluczowym etapem realizacji niniejszego projektu była walidacja parametrów opracowanej technologii przemysłowego zagospodarowania zużytych katalizatorów petrochemicznych w skali przemysłowej. W ramach badań wykorzystano 3490 kg wilgotnego, zużytego katalizatora petrochemicznego o następującym składzie chemicznym (tabela 43).

Tabela 43 Skład zużytego katalizatora petrochemicznego wykorzystanego do demonstracji technologii w warunkach operacyjnych

Nazwa	Mo	S	Al jako Al ₂ O ₃	Ni	Co
Procent masowy, %	9,64	10,40	25,20	4,62	0,31

Pierwszy proces prażenia utleniającego przeprowadzono w piecu obrotowo-wahadłowym, w średniej temperaturze 474°C, przez 16 godzin. W wyniku obróbki termicznej uzyskano materiał o zawartości molibdenu wynoszącej 10,32%, co odpowiadało uzyskowi 95,7% oraz zawartości siarki wynoszącej 0,56%. W kolejnym etapie przeprowadzono ługowanie wyprażonego katalizatora przy użyciu NaOH. Proces realizowano w pionowym, cylindrycznym reaktorze firmy Trokotex typu ZV16,8m³ wykonanym z tworzywa, wyposażonym w wolnoobrotowe mieszadło elektryczne. Całość wyprażonego materiału, tj. około 2,8 Mg, poddano ługowaniu z dodatkiem 1200 kg NaOH oraz około 9,5 m³ wody. W wyniku tej operacji otrzymano ług zasadowy w objętości około 9 m³ o stężeniu molibdenu wynoszącym 33,4 g/dm³. Wydajność ługowania molibdenu w omawianej demonstracji technologii wyniosła 93,9%. Następnym krokiem było wytrącenie H₂MoO₄ z ługu zasadowego. Proces ten przeprowadzono w zbiorniku ZV16,8. Całą objętość roztworu po ługowaniu alkalicznym zakwaszono stężonym kwasem chlorowodorowym, a następnie dodano wymaganą objętość wody amoniakalnej, zachowując kwasowe środowisko reakcji. W rezultacie otrzymano kwas molibdenowy(VI), który po procesie płukania zawierał 57,36% molibdenu, co odpowiadało uzyskowi Mo na poziomie większym niż 95% zawartości kwasu molibdenowego(VI) w produkcji. W oparciu o szczegółowy bilans masowy poszczególnych operacji (tabela 44) stwierdzono, że molibden zawarty w produkcie stanowi około 86% masy molibdenu zawartego w katalizatorze surowym (pozycja uzysk narastający – tabela 45), co wynika ze skumulowania co prawda niewielkich, około 5% strat molibdenu w każdej

z trzech podstawowych operacji jednostkowych: prażenia katalizatora, ługowania molibdenu i wytrącania kwasu molibdenowego(VI).

Tabela 44 Bilans masowy demonstracji opracowanej technologii w warunkach operacyjnych przedsiębiorcy

Lp	PROCES nazwa materiału	Masa materiału mokrego	H ₂ O	Masa materiału suchego	Objętość	Cp	Mo				Ni				Co			
		kg	%	kg	m ³	%	%	kg /m ³	kg	uzysk, %	%	kg /m ³	kg	uzysk, %	%	kg /m ³	kg	uzysk, %
1	Katalizator surowy	3 490,00	1,23	3 447,07			9,64		332,30		4,62		159,25		0,31		10,69	
2	Prażenie utleniające zużytego katalizatora petrochemicznego																	
3	Katalizator wyprażony			3 136,84			10,32		318,01	95,70	5,08		159,22	99,98	0,34		10,68	99,95
4	Ługowanie Mo z prażonego katalizatora za pomocą NaOH																	
5	NaOH	1 200,00																
6	H ₂ O				9,41	11,31												
7	Na ₂ MoO ₄				8,94			33,40	298,60	93,90								
8	Pozostałość po ługowaniu	2 838,24	32,00	1 930,00			0,68		19,41	6,10	8,23		158,84	99,76	0,55		10,64	99,60
9	Wytrącanie kwasu molibdenowego(VI) z ługu zasadowego																	
10	HCl				3,58													
11	NH ₄ OH				1,07													
12	H ₂ MoO ₄	687,73	34,81	510,15			56,50		288,23	96,53								
13	ług pokrystalizacyjny(NaCl, NH ₄ Cl)																	
14	Płukanie kwasu molibdenowego(VI)																	
15	H ₂ O				4,00													
16	Popłuczyny				3,85			0,37	1,44	0,50								
17	Wypłukany H ₂ MoO ₄	680,85	26,57	499,95			57,36		286,79	99,50								
18	Ługowanie Ni i Co z pozostałości katalizatora po wymyciu Mo za pomocą H ₂ SO ₄																	
19	H ₂ O				8,50													
20	H ₂ SO ₄ 96%				0,42	8,91												
21	Rotwór kwasu siarkowego(VI)				8,50						13,27	112,78	71,00		0,80	6,81	64,00	
22	Wytrącanie wodorotlenków niklu i kobaltu																	
23	NaOH			1 105,00														
24	Ni(OH) ₂ , Co(OH) ₂	253,75	25,00	203,00							55,56		112,32	99,60	3,35		6,61	97,09
25	Roztwór odpadowy Na ₂ SO ₄										<0,01				<0,01			
										UZYSK NARASTAJĄCY		86,31			70,53			61,86

Pozostałość po odzysku molibdenu poddano dalszej obróbce chemicznej w celu odzysku metali towarzyszących, tj. niklu i kobaltu. Etap ten polegał na ługowaniu pozostałości katalizatora przy użyciu 8,94 m³ 8,91% H₂SO₄, w czasie 72 godzin w temperaturze 64°C. W wyniku tego procesu otrzymano roztwór kwasowy zawierający 13,27 g/dm³ niklu oraz 0,80 g/dm³ kobaltu, a wydajność ługowania wymienionych pierwiastków wynosiła odpowiednio 71% Ni i 64% Co. Zgodnie z wynikami wcześniejszych prób laboratoryjnych, otrzymany roztwór zobojętniono przy użyciu wodorotlenku sodowego do pH 9,0, co umożliwiło wytrącenie koncentratu niklu i kobaltu. Proces wytrącania ww. koncentratu przebiegał z wysoką skutecznością: odzysk niklu wyniósł 99,6%, natomiast kobaltu 97,1%. Otrzymany osad stanowił koncentrat zawierający około 55,0% niklu oraz 3,3% kobaltu.

Podsumowanie demonstracji opracowanej technologii w rzeczywistych warunkach operacyjnych, wyrażone całkowitym uzyskiem Mo, Ni i Co przedstawiono w tabeli 45.

Tabela 45 Narastający uzysk molibdenu, niklu i kobaltu w technologii przetwarzania zużytych katalizatorów petrochemicznych opracowaną w ramach projektu metodą, sporządzony w oparciu o średnie wyniki prób wdrożeniowych

Lp	Nazwa procesu	Uzysk Mo, %	Uzysk Ni, %	Uzysk Co, %
1	Prażenie utleniające zużytego katalizatora petrochemicznego	95,70	99,98	99,95
2	Ługowanie Mo z prażonego katalizatora za pomocą NaOH	93,90	99,76	99,60
3	Wytrącanie kwasu molibdenowego(VI) z ługu zasadowego	96,53		
4	Ługowanie Ni i Co z pozostałości katalizatora po wymyciu Mo za pomocą H ₂ SO ₄		71,00	64,00
5	Wytrącanie koncentratu niklu i kobaltu		99,60	97,09
6	Uzysk narastający	86,74	70,53	61,86

7. WNIOSKI

Przedstawione w rozprawie rozwiązanie technologiczne stanowiło istotny wkład zarówno w rozwój wiedzy naukowej, jak i w praktyczne możliwości przemysłowego zagospodarowania odpadów niebezpiecznych, poprzez wdrożenie efektywnego i innowacyjnego procesu odzysku pierwiastków o strategicznym znaczeniu dla nowoczesnych sektorów gospodarki. Stanowi znaczący etap w rozwoju zaawansowanych technik hydrometalurgicznych w Polsce.

7.1 Odpowiedź na tezy pracy

W rozprawie sformułowano tezę, iż możliwe jest opracowanie innowacyjnej technologii selektywnego odzysku molibdenu oraz niklu i kobaltu, z zużytych katalizatorów petrochemicznych, poprzez zastosowanie odpowiednio dobranych i zintegrowanych procesów jednostkowych. Przeprowadzone badania, realizowane zarówno w skali laboratoryjnej, jak i przemysłowej w pełni potwierdziły zasadność przyjętych założeń badawczych.

Opracowany ciąg technologiczny, łączący etap prażenia utleniającego z ługowaniem alkalicznym oraz procesami wytrącania, umożliwił skuteczny odzysk molibdenu na poziomie przekraczającym 85%. Z odzyskanych frakcji uzyskano kwas molibdenowy(VI) o czystości powyżej 95%, spełniający wymogi jakościowe dla zastosowań przemysłowych. Nowatorstwo podejścia polegało na wykorzystaniu efektu wysolenia jako narzędzia ograniczającego rozpuszczalność molibdenu w środowisku reakcyjnym, co umożliwiło jego skuteczne wytrącenie z roztworu i uzyskanie produktu końcowego w formie handlowej. Zaproponowana metoda, dotychczas nieopisana w literaturze naukowej, stanowi istotny wkład w rozwój wiedzy dotyczącej hydrometalurgicznego przetwarzania surowców wtórnych.

Kluczowym etapem całego procesu był etap prażenia utleniającego. Przeprowadzony w niskiej temperaturze, bez udziału dodatków mineralnych, umożliwił efektywną konwersję siarczków molibdenu do formy tlenku molibdenu(VI) przy jednoczesnym ograniczeniu emisji związków siarki oraz strat molibdenu wynikających z jego sublimacji. Stanowi to istotną przewagę w porównaniu do obecnie dominujących technologii, które operują w warunkach bardziej agresywnych termicznie lub z udziałem topników. Opracowane rozwiązanie pozwala zatem nie tylko na efektywny odzysk molibdenu, ale również na znaczące ograniczenie wpływu procesu na środowisko.

Równocześnie potwierdzono, że odzysk niklu i kobaltu, możliwy jest z wykorzystaniem hydrometalurgicznych procesów ługowania w kwasie siarkowym(VI) o niewielkim stężeniu. Przeprowadzona analiza parametrów ługowania wykazała możliwość osiągnięcia wysokiej

efektywności ekstrakcji przy niskim zużyciu reagentów, co przekłada się na mniejsze obciążenie środowiskowe i niższe koszty operacyjne. Dalsze badania nad separacją i koncentracją tych metali objęły zarówno ekstrakcję rozpuszczalnikową, jak i bezpośrednie strącanie z roztworów rzeczywistych. Ze względu na wydajność materiałową, ale także pośrednio ze względu na zrównoważony rozwój i konieczność minimalizacji wpływu procesu na środowisko, bardziej korzystnym rozwiązaniem okazało się bezpośrednie strącanie metali w postaci koncentratu niklu i kobaltu produkty spełniają kryteria jakościowe dla dalszego przetwarzania i mogą stanowić wartościowe półprodukty dla przemysłu chemicznego i metalurgicznego.

Rezultaty badań mają istotny wymiar aplikacyjny. Opracowana technologia została wdrożona do warunków operacyjnych przedsiębiorstwa i umożliwiła kompleksowe zagospodarowanie odpadu niebezpiecznego w postaci zużytych katalizatorów petrochemicznych. Wyeliminowano tym samym potrzebę ich deponowania lub dalszego przetwarzania, zmniejszając ryzyko środowiskowe oraz obciążenia związane z gospodarką odpadami. Osiągnięto również realne efekty ekonomiczne:

- w 2023 roku zrealizowano sprzedaż pilotażowej partii kwasu molibdenowego(VI) w ilości 1600 kg,
- w 2024 roku – 2351 kg kwasu molibdenowego(VI),
- w 2025 roku – 2745 kg kwasu molibdenowego(VI),

co potwierdziło komercyjny potencjał opracowanego rozwiązania oraz umożliwiło wejście przedsiębiorstwa na europejski rynek związków molibdenu.

Podsumowując, wszystkie postawione w rozprawie tezy i hipotezy badawcze zostały w pełni potwierdzone. Opracowana technologia cechuje się wysoką efektywnością, innowacyjnością i możliwością bezpośredniego zastosowania w praktyce przemysłowej, co stanowi zarówno istotny wkład poznawczy, jak i użyteczny w zakresie nowoczesnych metod odzysku surowców z odpadów przemysłowych.

7.2 Wnioski poznawcze

Wyniki badań naukowych przeprowadzonych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej, ze względu na ich innowacyjny charakter, stanowią istotny wkład w rozwój aktualnego stanu wiedzy w zakresie przemysłowego i kompleksowego zagospodarowania niebezpiecznych odpadów, takich jak zużyte katalizatory petrochemiczne. Rezultaty eksperymentów prowadzonych w skali laboratoryjnej i przemysłowej poszerzyły stan wiedzy w zakresie

kompleksowego odzysku cennych, strategicznych i krytycznych z surowców wtórnych poprzez integrację operacji termicznych i hydrometalurgicznych w jednorodny ciąg technologiczny. Wsparcie statystyczne w planowaniu eksperymentów w wyznaczonym obszarze badawczym, zdefiniowanym poprzez określone zmienne niezależne, umożliwiło szczegółową analizę wpływu parametrów procesowych na uzyskiwane rezultaty, eliminując ryzyko pominięcia istotnych korelacji pomiędzy badanymi czynnikami. Przeprowadzona statystyczna analiza wyników pozwoliła nie tylko na ocenę zależności między zmiennymi, lecz także na ich czytelną wizualizację w postaci modeli matematycznych oraz trójwymiarowych powierzchni odpowiedzi, obrazujących rozkład i intensywność efektów w przestrzeni badanych parametrów.

Po pierwsze udowodniono efektywność niskotemperaturowego prażenia katalizatorów w atmosferze powietrza, bez dodatków mineralnych, co stanowi istotne novum wobec dominujących technologii wykorzystujących agresywne środowiska termiczne lub dodatki topnikowe. Proponowane rozwiązanie koncentruje się nie tylko na efektywnym odsiarczaniu zużytego katalizatora poprzez utleniające przekształcenie związków siarki, lecz również na maksymalizacji odzysku molibdenu oraz minimalizacji jego strat, wynikających z potencjalnej sublimacji tlenku molibdenu(VI) w warunkach wysokotemperaturowych.

Opracowano oryginalną, dotychczas nieopisaną w literaturze metodę syntezy kwasu molibdenowego(VI) z molibdenu odzyskanego z odpadów przemysłowych, umożliwiającą uzyskanie produktu o jakości handlowej. Innowacyjność opracowanego podejścia polega również na zastosowaniu efektu wysolenia, jako skutecznego narzędzia ograniczającego rozpuszczalność kwasu molibdenowego(VI), poprzez kontrolowane zwiększenie stężenia soli w układzie reakcyjnym. Tym samym zaprezentowana koncepcja stanowi istotne rozszerzenie obecnego stanu wiedzy w zakresie metod pozyskiwania molibdenu w formie rynkowej.

Następnie zweryfikowano wpływ parametrów ługowania H_2SO_4 o niskim stężeniu na skuteczność odzysku niklu i kobaltu, wykazując możliwość osiągnięcia wysokiej efektywności ekstrakcji przy ograniczonym zużyciu reagentów, co stanowi znaczący wkład w rozwój zrównoważonych metod hydrometalurgicznych. W ramach niniejszej pracy wykonano szereg badań nad ekstrakcją rozpuszczalnikową z wykorzystaniem rzeczywistych roztworów procesowych. Jednakże, mając na uwadze aspekt wydajnościowy i środowiskowy opracowywanej technologii – w szczególności emisję zanieczyszczeń oraz generowanie odpadów wtórnych – uznano przewagę w praktyce przemysłowej prostszego, mniej obciążającego środowiskowo podejścia, polegającego na bezpośrednim strącaniu pierwiastków z roztworu. Uzyskano w ten sposób efektywną, zrównoważoną metodę kompleksowego

zagospodarowania niebezpiecznych odpadów przemysłowych, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej skuteczności odzysku strategicznych surowców w postaci koncentratów niklu i kobaltu.

7.3 Wnioski utylitarne

Opracowana technologia charakteryzowała się kluczowym potencjałem aplikacyjnym, co zostało potwierdzone przemysłową skalą badań oraz wdrożeniem technologii do warunków operacyjnych. Technologia pozwala na kompleksowe zagospodarowanie odpadu niebezpiecznego, co eliminuje konieczność jego deponowania lub dalszego przetwarzania, zmniejszając tym samym obciążenia środowiskowe oraz ryzyka prawno-ekologiczne związane z gospodarką odpadami niebezpiecznymi.

Z ekonomicznego punktu widzenia, odzysk składników o wysokiej wartości rynkowej, takich jak molibden, nikiel i kobalt, w postaci produktów o jakości handlowej, stanowi potencjalnie opłacalne źródło surowców dla przemysłu zaawansowanych technologii. Technologia wspiera realizację założeń gospodarki cyrkularnej oraz strategii odzysku ww. składników, zgodnie z politykami Unii Europejskiej i globalnymi trendami w zakresie zielonych technologii i efektywnego zarządzania zasobami.

Proces może być zastosowany jako modelowy przykład nowoczesnej technologii odpadowej, służącej odzyskowi surowców cennych, strategicznych i krytycznych z surowców wtórnych, co czyni go konkurencyjnym wobec tradycyjnych metod pozyskiwania tych składników ze źródeł pierwotnych.

Opracowana technologia została wdrożona do działalności produkcyjnej przedsiębiorstwa, przyczyniając się bezpośrednio do generowania rzeczywistych przychodów z tytułu sprzedaży nowych wyrobów chemicznych. W okresie od stycznia 2023 roku do czerwca 2025 roku zrealizowano sprzedaż kwasu molibdenowego(VI) w ilości 6696 kg, co umożliwiło przedsiębiorstwu wejście na rynek europejski producentów związków molibdenu i potwierdziło komercyjny potencjał opracowanego rozwiązania technologicznego.

8. SPIS TABEL

Tabela 1	Skuteczność separacji Co / Ni w procesie ekstrakcji rozpuszczalnikowej, w zależności od rodzaju ekstrahenta, wyrażona współczynnikiem separacji Co/ Ni (stosunek współczynników ekstrakcji kobaltu i niklu)	s. 27
Tabela 2	Czynniki i ich wartości brzegowe w doświadczeniach prażenia zużytego katalizatora petrochemicznego według planu d- optymalnego	s. 38
Tabela 3	Parametry jednostkowych eksperymentów prażenia zużytych katalizatorów petrochemicznych według planu D-optymalnego	s. 38
Tabela 4	Parametry eksperymentów ługowania molibdenu z wyprażonych katalizatorów petrochemicznych przy użyciu NaOH	s. 39
Tabela 5	Badane parametry procesu ługowania niklu i kobaltu roztworem kwasu siarkowego według planu d-optymalnego DOE	s. 42
Tabela 6	Zakres badanych parametrów procesu ekstrakcji rozpuszczalnikowej roztworu pochodzącego z ługowania pozostałości po katalizatorze	s. 45
Tabela 7	Skład zużytego katalizatora petrochemicznego badanego laboratoryjnie	s. 48
Tabela 8	Zestawienie wyników badań prażenia próbek katalizatora	s. 49
Tabela 9	Statystyki opisowe eksperymentów dotyczących prażenia zużytych katalizatorów petrochemicznych	s. 51
Tabela 10	Macierz korelacji zmiennych dla procesu prażenia. Istotnie statystycznie współczynniki (poziom istotności $p < 0,05$) oznaczono kolorem czerwonym	s. 51
Tabela 11	Średni skład katalizatora petrochemicznego wyprażonego w skali przemysłowej	s. 57
Tabela 12	Zestawienie rezultatów prażenia zużytych katalizatorów petrochemicznych w skali wdrożeniowej	s. 57
Tabela 13	Skład wyprażonego zużytego katalizatora petrochemicznego stosowanego w badaniach ługowania alkalicznego	s. 60
Tabela 14	Statystyki opisowe podsumowujące rezultaty eksperymentów ługowania molibdenu według d-optymalnegoplanu DOE d-optimal	s. 60
Tabela 15	Zestawienie warunków i wyników eksperymentów ługowania Mo	s. 62

Tabela 16	Współczynniki korelacji zmiennych w eksperymencie ługowania molibdenu za pomocą NaOH. Istotnie statystycznie współczynniki korelacji ($p < 0,05$) oznaczono kolorem czerwonym	s. 63
Tabela 17	Zestawienie rezultatów analizy zmiennej RMo, opisującej odzysk molibdenu, względem modelu statystycznego. Test SS dla pełnego modelu względem SS dla reszt w modelu	s. 64
Tabela 18	Zestawienie rezultatów analizy zmiennej RAl, opisującej odzysk glinu, względem modelu statystycznego. Test SS dla pełnego modelu względem SS dla reszt w modelu	s. 64
Tabela 19	Zestawienie rezultatów analizy zmiennej S Mo, opisującej selektywność ługowania molibdenu, względem modelu statystycznego, przy zastosowaniu metody krokowej wstecznej z uwzględnieniem wyrazu wolnego. Test SS dla pełnego modelu względem SS dla reszt w modelu	s. 65
Tabela 20	Ocena parametrów modelu powierzchni odpowiedzi dla zmiennej R _{Mo} , opisującej odzysk molibdenu w procesie ługowania wyprażonych katalizatorów petrochemicznych, z zastosowaniem metody krokowej wstecznej	s. 66
Tabela 21	Zestawienie wyników ługowania molibdenu z odpadowego katalizatora petrochemicznego w skali przemysłowej	s. 76
Tabela 22	Zawartość Mo i Al w roztworach molibdenianu(VI) sodu, stosowanych w eksperymentach otrzymywania kwasu molibdenowego(VI)	s. 77
Tabela 23	Wydajność wydzielania kwasu molibdenowego(VI) z roztworu Na ₂ MoO ₄ za pomocą HCl – seria 1	s. 79
Tabela 24	Wydajność wydzielania kwasu molibdenowego(VI) z roztworu Na ₂ MoO ₄ za pomocą HCl, – seria 2	s. 79
Tabela 25	Rozpuszczalność kwasu molibdenowego(VI) w zależności od siły jonowej roztworów NaCl, NH ₄ Cl i KCl	s. 81
Tabela 26	Zestawienie danych opisujących próby przemysłowe wytrącania kwasu molibdenowego(VI)	s. 84
Tabela 27	Skład chemiczny pozostałości po ługowaniu molibdenu, ługowanego kwasem siarkowym w celu odzysku niklu i kobaltu	s. 86

Tabela 28	Statystyki opisowe eksperymentów ługowania Ni i Co za pomocą kwasu siarkowego(VI) wg planu d-optimal DOE	s. 87
Tabela 29	Macierz korelacji zmiennych niezależnych t, T, stosunku molowego względem wydajności odzysku Ni i Co. Statystycznie istotne współczynniki korelacji ($p < 0,01$) oznaczono kolorem czerwonym	s. 87
Tabela 30	Zestawienie parametrów i substratów procesu ługowania Ni i Co z pozostałości po odzysku Mo za pomocą kwasu siarkowego(V)	s. 89
Tabela 31	Zestawienie testów SS dla pełnego modelu względem SS dla reszt w procesie ługowania niklu i kobaltu za pomocą kwasu siarkowego w modelu regresji wielomianowej, powierzchni odpowiedzi i powierzchni odpowiedzi dla mieszaniny z uwzględnieniem wszystkich efektów	s. 90
Tabela 32	Ocena parametrów modelu matematycznego opisującego przewidywaną wartość odzysku niklu (estymatory statystycznie istotne oznaczono kolorem czerwonym)	s. 91
Tabela 33	Ocena parametrów modelu matematycznego opisującego przewidywaną wartość odzysku kobaltu (estymatory statystycznie istotne oznaczono kolorem czerwonym)	s. 91
Tabela 34	Skład chemiczny pozostałości stałej katalizatora poddanej procesowi ługowania niklu i kobaltu kwasem siarkowym(VI)	s. 96
Tabela 35	Podsumowanie wyników ługowania niklu i kobaltu z pozostałości katalizatora przy użyciu kwasu siarkowego(VI)	s. 97
Tabela 36	Skład chemiczny roztworu kwasu siarkowego(VI), wykorzystywanego w procesie ekstrakcji Ni, Co, Mo, Fe i Al	s. 100
Tabela 37	Zakres parametrów ekstrakcji niklu i kobaltu zgodnie z przyjętym planem eksperymentów	s. 100
Tabela 38	Podsumowanie parametrów i wyników eksperymentów ekstrakcji względem pH, stosunku objętości fazy wodnej do fazy organicznej (FW: FO) oraz stężenia ekstrahenta (Cm)	s. 101
Tabela 39	Podsumowanie statystyczne eksperymentów II etapu ekstrakcji w zależności od stężenia ekstraktanta, stosunku faz A/O oraz wartości pH – etap II	s. 101

Tabela 40	Współczynniki korelacji zmiennych w eksperymentach ekstrakcji. Statystycznie istotne współczynniki korelacji ($p < 0,05$) oznaczono kolorem czerwonym	s. 101
Tabela 41	Wyniki eksperymentów ekstrakcji i reekstrakcji pierwiastków w eksperymencie laboratoryjnym dla $pH=4,5$, $0,6M$ Cyanex-272, $FW:FO=5$	s. 103
Tabela 42	Skład chemiczny roztworu kwasu siarkowego(VI), wykorzystanego w procesie otrzymywania koncentratu niklu i kobaltu	s. 104
Tabela 43	Skład zużytego katalizatora petrochemicznego wykorzystanego do demonstracji technologii w warunkach operacyjnych	s. 110
Tabela 44	Bilans masowy demonstracji opracowanej technologii w warunkach operacyjnych przedsiębiorcy	s. 111
Tabela 45	Narastający uzysk molibdenu, niklu i kobaltu w technologii przetwarzania zużytych katalizatorów petrochemicznych opracowaną w ramach projektu metodą, sporządzony w oparciu o średnie wyniki prób wdrożeniowych	s. 112

9. SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1	Schemat dystrybucji molibdenu w fazie wodnej jako funkcja pH	s.	17
Rysunek 2	Wydajność ekstrakcji pierwiastków z zastosowaniem Cyanex-272 w zależności od pH nadawy	s.	27
Rysunek 3	Struktura globalnego zużycia molibdenu według głównych obszarów zastosowań, na podstawie danych International Molybdenum Association, 2021	s.	30
Rysunek 4	Udział poszczególnych krajów w globalnej produkcji molibdenu według danych z 2021 roku	s.	31
Rysunek 5	Diagram Mo-O	s.	37
Rysunek 6	Schemat dystrybucji molibdenu w fazie wodnej jako funkcja pH	s.	43
Rysunek 7	Wzór strukturalny kwasu bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinowego – Cyanex-272 $C_{16}H_{35}O_2P$	s.	45
Rysunek 8	Diagram Pourbaix niklu	s.	46
Rysunek 9	Wzór XRD próbki katalizatora. Pliki pasujące do wybranych plików danych ICDD PDF-2 oznaczono gwiazdką	s.	49
Rysunek 10	Wartości zmierzone i przewidywane stopnia odsiarczenia WS dla modelu powierzchni odpowiedzi	s.	52
Rysunek 11	Wartości zmierzone i przewidywane odzysku molibdenu dla modelu powierzchni odpowiedzi	s.	53
Rysunek 12	Wpływ czasu i temperatury na wydajności odsiarczenia katalizatora w procesie prażenia	s.	53
Rysunek 13	Wpływ czasu i temperatury na wydajność odzysku molibdenu w procesie prażenia katalizatora petrochemicznego	s.	54
Rysunek 14	Wykres przewidywanej zawartości siarki w wyprażonym katalizatorze w zależności od czasu i temperatury procesu prażenia	s.	54
Rysunek 15	Instalacja pieca KPO1	s.	56
Rysunek 16	Widmo XRD katalizatora w próbach przemysłowych. Linie dyfrakcyjne pasujące do wybranych baz danych ICDD PDF-2 oznaczono gwiazdką	s.	59
Rysunek 17	Przewidywana wartość odzysku molibdenu względem wartości zmierzonej w zależności dla poszczególnych eksperymentów	s.	66

	procesu ługowania Mo za pomocą NaOH. Linia czerwona oznaczono 5% przedział ufności.	
Rysunek 18	Wpływ stężenia NaOH i (a) czasu, (b) temperatury oraz (c) stosunku L/S na odzysk molibdenu podczas alkalicznego ługowania próbek uprzednio wyprażonego katalizatora HDS	s. 68-69
Rysunek 19	Wpływ zawartości NaOH i (a) stosunku L/S, (b) czasu i (c) temperatury na odzysk glinu podczas alkalicznego ługowania wypalonego zużytego katalizatora	s. 70-71
Rysunek 20	Wpływ stężenia NaOH i (a) czasu oraz (b) temperatury na selektywność ługowania molibdenu z prażonego katalizatora petrochemicznego	s. 72
Rysunek 21	Cylindryczne zbiorniki tworzywowe do procesu ługowania	s. 74
Rysunek 22	Układ absorpcji par procesowych	s. 75
Rysunek 23	Filtr ciśnieniowy – komorowa- membranowa prasa filtracyjna	s. 76
Rysunek 24	Wydajność wytrącania kwasu molibdenowego(VI) z roztworu molibdenianu(VI) sodu wyrażona uzyskiem Mo w serii badań 1 i 2	s. 78
Rysunek 25	Dyfraktogram kwasu molibdenowego otrzymanego w skali przemysłowej	s. 85
Rysunek 26	Wykres rozrzutu zmiennych R Co zmierzonych względem przewidywanych	s. 88
Rysunek 27	Wykres rozrzutu zmiennych R Ni zmierzonych względem przewidywanych	s. 89
Rysunek 28	Przewidywany odzysk kobaltu w zależności od czasu t i stosunku molowego MR	s. 92
Rysunek 29	Przewidywany odzysk niklu w zależności od czasu t i stosunku molowego MR	s. 92
Rysunek 30	Przewidywany odzysk niklu w zależności od temperatury i stosunku molowego kwasu siarkowego(VI) do ilości moli Ni i Co	s. 93
Rysunek 31	Przewidywany odzysk kobaltu w zależności od temperatury i stosunku molowego kwasu siarkowego(VI) do sumy moli Ni i Co	s. 93
Rysunek 32	Przewidywany odzysk kobaltu w zależności od temperatury i czasu trwania procesu ługowania pozostałości katalizatora za pomocą kwasu siarkowego(VI)	s. 94

Rysunek 33	Przewidywany odzysku niklu w zależności od temperatury i czasu trwania procesu ługowania pozostałości katalizatora za pomocą kwasu siarkowego(VI)	s.	94
Rysunek 34	Wpływ wartości pH na stopień ekstrakcji niklu, kobaltu, molibdenu, żelaza oraz glinu przy stałym stężeniu ekstraktanta Cyanex-272 wynoszącym 0,6 M	s.	98
Rysunek 35	Efektywność wytrącania wodorotlenków Ni i Co z roztworu kwasu siarkowego(VI) za pomocą NaOH	s.	105
Rysunek 36	Schemat technologiczny procesu prażenia utleniającego odpadowych katalizatorów petrochemicznych	s.	107
Rysunek 37	Schemat technologiczny procesu ługowania molibdenu z wyprążonego katalizatora petrochemicznego oraz wytrącania kwasu molibdenowego(VI) z ługu zasadowego	s.	108
Rysunek 38	Schemat technologiczny procesu odzysku niklu i kobaltu ze zużytych katalizatorów petrochemicznych w procesach ługowania kwasem siarkowym(VI) i wytrącania przy użyciu wodorotlenku sodu	s.	109

10. SPIS SYMBOLI I SKRÓTÓW

HDS	hydroodsiarczanie
L / S	stosunek fazy ciekłej do stałej
t	czas, h
T	temperatura, °C
Cp	stężenie procentowe, %
R_{Mo}	wydajność odzysku molibdenu, %
R_{Al}	wydajność odzysku glinu %
S_{Mo}	selektywność odzysku molibdenu, %
MR	stosunek molowy n H ₂ SO ₄ /n Ni,Co
Fw	faza wodna
Fo	faza organiczna
AAS	atomowa spektrometria absorpcyjna
WS	wydajność odsiarczenia, %
KPO	krótki piec obrotowy
I	siła jonowa, M
R_{Ni}	odzysk niklu, %
R_{Co}	odzysk kobaltu, %
Cm	stężenie molowe, mol/dm ³

11. LITERATURA

- [1] A. Upadhyay, T. Laing, V. Kumar, i M. Dora; Exploring barriers and drivers to the implementation of circular economy practices in the mining industry; *Resources Policy*; 72; 102037; 2021; doi: 10.1016/j.resourpol.2021.102037.
- [2] P. H.-M. Kinnunen i A. H. Kaksonen; Towards circular economy in mining: Opportunities and bottlenecks for tailings valorization; *Journal of Cleaner Production*; 228; 153–160; 2019; doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.171.
- [3] S. Huang i in.; Extraction of Molybdenum from Spent HDS Catalyst by Two-Stage Roasting Followed by Water Leaching; *JOM*; 71; 4681–4686; 2019; doi: 10.1007/s11837-019-03741-z.
- [4] T. Chiranjeevi, R. Pragya, S. Gupta, D. T. Gokak, i S. Bhargava; Minimization of Waste Spent Catalyst in Refineries; *Procedia Environmental Sciences*; 35; 610–617; 2016; doi: 10.1016/j.proenv.2016.07.047.
- [5] A. Yaraş i H. Arslanoğlu; Extraction of selected metals from spent hydrodesulfurization catalyst using alkali leaching agent; *Separation Science and Technology*; 55; 11; 2037–2048; 2020; doi: 10.1080/01496395.2019.1673412.
- [6] H. Yu i in.; High-efficiency recycling of Mo and Ni from spent HDS catalysts: Enhanced oxidation with O₂-rich roasting and selective separation with organic acid leaching-complexation extraction; *Journal of Hazardous Materials*; 464; 132982; 2024, doi: 10.1016/j.jhazmat.2023.132982.
- [7] V. Ruiz, E. Meux, M. Schneider, i V. Georgeaud; Hydrometallurgical Treatment for Valuable Metals Recovery from Spent CoMo/Al₂ O₃ Catalyst. 2. Oxidative Leaching of an Unroasted Catalyst Using H₂ O₂; *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 50; 9; 5307–5315; 2011; doi: 10.1021/ie102428r.
- [8] M. Marafi i A. Stanislaus; Studies on recycling and utilization of spent catalysts: Preparation of active hydrodemetallization catalyst compositions from spent residue hydroprocessing catalysts; *Applied Catalysis B: Environmental*; 71; 3–4; 199–206; 2007; doi: 10.1016/j.apcatb.2006.09.005.
- [9] M. Marafi i A. Stanislaus; Options and processes for spent catalyst handling and utilization; *Journal of Hazardous Materials*; 101; 2; 123–132; 2003; doi: 10.1016/S0304-3894(03)00145-6.

- [10] M. Marafi i A. Stanislaus; Spent hydroprocessing catalyst management: A review; Resources, Conservation and Recycling; 53; 1–2; 1–26; 2008; doi: 10.1016/j.resconrec.2008.08.005.
- [11] G. Wirtz; Sublimation of MoO₃ from catalysts during the oxidation of toluene; Journal of Catalysis; 38; 1–3; 196–205; 1975; doi: 10.1016/0021-9517(75)90078-0.
- [12] Y. Huang, K. Shi, S. Su, B. Liu, H. Sun, i G. Han; Selectively stepwise separation and recovery of molybdenum and vanadium from simulated leaching solution of spent hydrodesulfurization catalysts; Journal of Environmental Chemical Engineering; 10; 5; 108462; 2022; doi: 10.1016/j.jece.2022.108462.
- [13] M. N. Le i M. S. Lee; A Review on Hydrometallurgical Processes for the Recovery of Valuable Metals from Spent Catalysts and Life Cycle Analysis Perspective; Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review; 42; 5; 335–354; 2021; doi: 10.1080/08827508.2020.1726914.
- [14] I. R. Rodrigues, C. Deferm, K. Binnemans, i S. Riaño; Separation of cobalt and nickel via solvent extraction with Cyanex-272: Batch experiments and comparison of mixer-settlers and an agitated column as contactors for continuous counter-current extraction; Separation and Purification Technology; 296; 121326; 2022; doi: 10.1016/j.seppur.2022.121326.
- [15] A. Akcil, F. Vegliò, F. Ferella, M. D. Okudan, i A. Tuncuk; A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash; Waste Management; 45; 420–433; 2015; doi: 10.1016/j.wasman.2015.07.007.
- [16] T. Outteridge, N. Kinsman, G. Ronchi, i H. Mohrbacher; Editorial: Industrial relevance of molybdenum in China; Advances in Manufacturing; 8; 1; 35–39; 2020; doi: 10.1007/s40436-019-00270-5.
- [17] M. L. C. M. Henckens, P. P. J. Driessen, i E. Worrell; Molybdenum resources: Their depletion and safeguarding for future generations; Resources, Conservation and Recycling; 134; 61–69; 2018; doi: 10.1016/j.resconrec.2018.03.002.
- [18] S. P. Barik, K.-H. Park, P. K. Parhi, i J. T. Park; Direct leaching of molybdenum and cobalt from spent hydrodesulphurization catalyst with sulphuric acid; Hydrometallurgy; 111–112; 46–51; 2012; doi: 10.1016/j.hydromet.2011.10.001.
- [19] A. Delia Rojas-Rodríguez, O. Flores-Fajardo, F. Selene Alcántar González, N. Noé López Castillo, i M. Javier Cruz Gómez; Chemical Treatment to Recover Molybdenum and Vanadium from Spent Heavy Gasoil Hydrodesulfurization Catalyst; ACES; 02; 03; 408–412; 2012; doi: 10.4236/aces.2012.23050.

- [20] M. L. C. M. Henckens, P. P. J. Driessen, i E. Worrell; Metal scarcity and sustainability, analyzing the necessity to reduce the extraction of scarce metals; *Resources, Conservation and Recycling*; 93; 1–8; 2014; doi: 10.1016/j.resconrec.2014.09.012.
- [21] D. Vollprecht i in.; Recovery of Molybdenum, Chromium, Tungsten, Copper, Silver, and Zinc from Industrial Waste Waters Using Zero-Valent Iron and Tailored Beneficiation Processes; *Processes*; 8; 3; 279; 2020; doi: 10.3390/pr8030279.
- [22] H. Arslanoğlu i A. Yaraş; Recovery of molybdenum, cobalt and nickel from spent hydrosulphurization catalyst through oxidizing roast followed by sodium persulfate leaching; *Sustainable Materials and Technologies*; 28; e00286; 2021; doi: 10.1016/j.susmat.2021.e00286.
- [23] Y. Ding, S. Zhang, B. Liu, H. Zheng, C. Chang, i C. Ekberg; Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review; *Resources, Conservation and Recycling*; 141; 284–298; 2019; doi: 10.1016/j.resconrec.2018.10.041.
- [24] G. Alvial-Hein, H. Mahandra, i A. Ghahreman; Separation and recovery of cobalt and nickel from end of life products via solvent extraction technique: A review; *Journal of Cleaner Production*; 297; 126592; 2021; doi: 10.1016/j.jclepro.2021.126592.
- [25] J. V. Lauritsen i in.; Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts; *Journal of Catalysis*; 249; 2; 220–233; 2007; doi: 10.1016/j.jcat.2007.04.013.
- [26] Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Technologii Paliw i M. Lewandowski; Chemia i katalizatory procesu głębokiego hydroodsiarczania; *NG*; 73; 9; 685–690; 2017; doi: 10.18668/NG.2017.09.08.
- [27] G. Ertl, H. Knözinger, i J. Weitkamp, Red., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 1. wyd. Wiley; 1997; doi: 10.1002/9783527619474.
- [28] K. Leszczyńska-Sejda, P. Dydo, i E. Szydłowska-Braszak; Industrial-Scale Technology for Molybdic Acid Production from Waste Petrochemical Catalysts; *Materials*; 16; 17; 5762; 2023; doi: 10.3390/ma16175762.
- [29] A. S. Medvedev i N. V. Malochkina; Sublimation of molybdenum trioxide from exhausted catalysts employed for the purification of oil products; *Russ. J. Non-ferrous Metals*; 48; 2; 114–117; 2007; doi: 10.3103/S1067821207020071.
- [30] P. Dufresne; Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling; *Applied Catalysis A: General*; 322; 67–75; 2007; doi: 10.1016/j.apcata.2007.01.013.

- [31] F. Ferella, V. Innocenzi, i F. Maggiore; Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling technologies; *Resources, Conservation and Recycling*; 108; 10–20; 2016; doi: 10.1016/j.resconrec.2016.01.010.
- [32] K. H. Park, B. R. Reddy, D. Mohapatra, i C.-W. Nam; Hydrometallurgical processing and recovery of molybdenum trioxide from spent catalyst; *International Journal of Mineral Processing*; 80; 2–4; 261–265; 2006; doi: 10.1016/j.minpro.2006.05.002.
- [33] I. M. Valverde, J. F. Paulino, i J. C. Afonso; Hydrometallurgical route to recover molybdenum, nickel, cobalt and aluminum from spent hydrotreating catalysts in sulphuric acid medium; *Journal of Hazardous Materials*; 160; 2–3; 310–317; 2008; doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.003.
- [34] A. S. Hindawi, R. Tahawy, Sabah. M. Abdelbasir, A. A. El-Gendy, i H. Ibrahim; Management and valuation of spent molybdenum catalyst: A review; *Separation and Purification Technology*; 376; 134018; 2025; doi: 10.1016/j.seppur.2025.134018.
- [35] L. Wang, G. Zhang, J. Dang, i K. Chou; Oxidation roasting of molybdenite concentrate; *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*; 25; 12; 4167–4174; 2015; doi: 10.1016/S1003-6326(15)64067-5.
- [36] N. Xhaferaj i F. Ferella; Extraction and Recovery of Metals from Spent HDS Catalysts: Lab- and Pilot-Scale Results of the Overall Process; *Metals*; 12; 12; 2162; 2022; doi: 10.3390/met12122162.
- [37] M. Li i in.; A promising approach to recover a spent SCR catalyst: Deactivation by arsenic and alkaline metals and catalyst regeneration; *Chemical Engineering Journal*; 342; 1–8; 2018; doi: 10.1016/j.cej.2017.12.132.
- [38] R. He, D. Li, K. Yang, Z. Yang, T. Li, i B. Ren; Process optimization and modeling of recycling Mo (VI) from spent Mo-Fe₂O₃/Al₂O₃ catalyst by roasting with sodium carbonate using response surface methodology (RSM); *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*; 87; 105162; 2020; doi: 10.1016/j.ijrmhm.2019.105162.
- [39] H. Al-Sheeha, M. Marafi, V. Raghavan, i M. S. Rana; Recycling and Recovery Routes for Spent Hydroprocessing Catalyst Waste; *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 52; 36; 12794–12801; 2013; doi: 10.1021/ie4019148.
- [40] C. Kansomket, P. Laokhen, T. Yingnakorn, T. Patcharawit, i S. Khumkoa; Extraction of molybdenum from a spent HDS catalyst using alkali leaching reagent; *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*; 32; 2; 88–94; 2022; doi: 10.55713/jmmm.v32i2.1252.

- [41] B. Gao i in.; High-efficiency recycling method for Mo and Ni from spent catalyst via soda roasting and solvent extraction; *Journal of Cleaner Production*; 367; 132976; 2022; doi: 10.1016/j.jclepro.2022.132976.
- [42] B. B. Kar, P. Data, i V. N. Mishra; Recovery of molybdenum from spent hydro-refining catalysts by soda ash roasting - A statistical approach; *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*; 5;1; 100–104, 2004.
- [43] L. Zeng i C. Yong Cheng; A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrosulphurisation catalysts; *Hydrometallurgy*; 98; 1–2; 10–20; 2009; doi: 10.1016/j.hydromet.2009.03.012.
- [44] X. Ye i in.; Microwave sodium roasting (MWSR) spent HDS catalysts for recovery Mo and in situ sulfur fixation; *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*; 97; 146–157; 2019; doi: 10.1016/j.jtice.2019.01.009.
- [45] E. R. Rene, E. Sahinkaya, A. Lewis, i P. N. L. Lens; Sustainable Heavy Metal Remediation: Volume 2: Case studies; *Environmental Chemistry for a Sustainable World*; 207–239; 2017; doi: 10.1007/978-3-319-61146-4_7.
- [46] X. Liang, J. Tang, L. Li, Y. Wu, i Y. Sun; A review of metallurgical processes and purification techniques for recovering Mo, V, Ni, Co, Al from spent catalysts; *Journal of Cleaner Production*; 376; 134108; 2022; doi: 10.1016/j.jclepro.2022.134108.
- [47] L. K. Mohamed, S. A. Shaban, i F. Y. El-Kady; Effect of Calcination Temperature on the Characterization of Spent Catalyst; *Petroleum Science and Technology*; 28; nr 3; 322–330; 2010; doi: 10.1080/10916460903058103.
- [48] C. Kansomket, T. Chandakhiaw, N. Ma-ud, T. Yingnakorn, T. Patcharawit, i S. Khumkoa; Study on Leaching of Molybdenum from a Spent HDS Catalyst; *Materials Science Forum*; 1009; 143–148; 2020; doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1009.143.
- [49] D. Mohapatra i K. H. Park; Selective recovery of Mo, Co and Al from spent Co/Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst: Effect of calcination temperature; *Journal of Environmental Science and Health, Part A*; 42; 4; 507–515; 2007; doi: 10.1080/10934520601188409.
- [50] J. Wang i in.; Recovering valuable metals from spent hydrosulfurization catalyst via blank roasting and alkaline leaching; *Journal of Hazardous Materials*; 416; 125849; 2021; doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125849.
- [51] T. N. Angelidis, E. Tourasanidis, E. Marinou, i G. A. Stalidis; Selective dissolution of critical metals from diesel and naptha spent hydrosulphurization catalysts; *Resources, Conservation and Recycling*; 13; 3–4; 269–282; 1995; doi: 10.1016/0921-3449(94)00049-B.

- [52] A. Yaraş i H. Arslanoğlu; Extraction of selected metals from spent hydrodesulfurization catalyst using alkali leaching agent; *Separation Science and Technology*; 55; 11; 2037–2048; 2020, doi: 10.1080/01496395.2019.1673412.
- [53] E. Furimsky; Spent refinery catalysts: Environment, safety and utilization; *Catalysis Today*; 30; 4, 223–286; 1996; doi: 10.1016/0920-5861(96)00094-6.
- [54] R. E. Siemens, B. W. Jong, i J. H. Russell; Potential of spent catalysts as a source of critical metals; *Conservation & Recycling*; 9; 2; 189–196; 1986; doi: 10.1016/0361-3658(86)90107-4.
- [55] I. Gaballah, M. Djona, J. C. Mugica, i R. Solozobal; Valuable metals recovery from spent catalysts by selective chlorination; *Resources, Conservation and Recycling*; 10; 1–2; 87–96; 1994; doi: 10.1016/0921-3449(94)90041-8.
- [56] F. Ferella, A. Ognyanova, I. De Michelis, G. Taglieri, i F. Vegliò; Extraction of metals from spent hydrotreating catalysts: Physico-mechanical pre-treatments and leaching stage; *Journal of Hazardous Materials*; S0304389411005528; 2011; doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.05.005.
- [57] B. B. Kar, P. Datta, i V. N. Misra; Spent catalyst: secondary source for molybdenum recovery; *Hydrometallurgy*; 72; 1–2; 87–92; 2004; doi: 10.1016/S0304-386X(03)00122-1.
- [58] Z. Ma, Y. Liu, J. Zhou, M. Liu, i Z. Liu; Recovery of vanadium and molybdenum from spent petrochemical catalyst by microwave-assisted leaching; *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*; 26; 1; 33–40; 2019; doi: 10.1007/s12613-019-1707-y.
- [59] I. S. S. Pinto i H. M. V. M. Soares; Recovery of molybdates from an alkaline leachate of spent hydrodesulphurisation catalyst – proposal of a nearly-closed process; *Journal of Cleaner Production*; 52; 481–487; 2013; doi: 10.1016/j.jclepro.2013.03.021.
- [60] C. Kansomket, P. Laokhen, T. Yingnakorn, T. Patcharawit, i S. Khumkoa; Extraction of molybdenum from a spent HDS catalyst using alkali leaching reagent; *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*; 32; 2; 88–94; 2022; doi: 10.55713/jmmm.v32i2.1252.
- [61] K. Park, D. Mohapatra, i B. Reddy; Selective recovery of molybdenum from spent HDS catalyst using oxidative soda ash leach/carbon adsorption method; *Journal of Hazardous Materials*; 138; 2, 311–316; 2006; doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.115.
- [62] N. Rokukawa; Method for selective recovery of molybdenum values from spent catalysts; 1983

- [63] I. Al-Zubaidi i C. Yang, „Waste Management of Spent Petroleum Refinery Catalyst”, EJERS, t. 5, 8; 938–947; 2020; doi: 10.24018/ejers.2020.5.8.1929.
- [64] R. Banda, T. H. Nguyen, S. H. Sohn, i M. S. Lee; Recovery of valuable metals and regeneration of acid from the leaching solution of spent HDS catalysts by solvent extraction; Hydrometallurgy; 133; 161–167; 2013; doi: 10.1016/j.hydromet.2013.01.006.
- [65] H.-I. Kim, K.-H. Park, i D. Mishra; Influence of sulfuric acid baking on leaching of spent Ni–Mo/Al₂O₃ hydro-processing catalyst; Hydrometallurgy; 98; 1–2; 192–195; 2009; doi: 10.1016/j.hydromet.2009.04.002.
- [66] H.-I. Kim, K.-H. Park, i D. Mishra; Sulfuric acid baking and leaching of spent Co–Mo/Al₂O₃ catalyst; Journal of Hazardous Materials; 166; 2–3; 1540–1544; 2009; doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.11.051.
- [67] D. Mishra, G. R. Chaudhury, D. J. Kim, i J. G. Ahn; Recovery of metal values from spent petroleum catalyst using leaching-solvent extraction technique; Hydrometallurgy; 101; 1–2; 35–40; 2010; doi: 10.1016/j.hydromet.2009.11.016.
- [68] A. Khoshnevisan, H. Yoozbashizadeh, M. Mozammel, i S. K. Sadrnezhad; Kinetics of pressure oxidative leaching of molybdenite concentrate by nitric acid; Hydrometallurgy; 111–112; 52–57; 2012; doi: 10.1016/j.hydromet.2011.10.002.
- [69] R. Oza, N. Shah, i S. Patel; Nickel Recovery from Spent Ni/Al₂O₃ Catalysts Using Nitric Acid Solution; Asian Journal of Water, Environment and Pollution; 8; 3; 51–58; 2011; doi: 10.3233/AJW-2011-8_3_08.
- [70] Y.-C. Lai, W.-J. Lee, K.-L. Huang, i C.-M. Wu; Metal recovery from spent hydrodesulfurization catalysts using a combined acid-leaching and electrolysis process; Journal of Hazardous Materials; 154; 1–3; 588–594; 2008; doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.061.
- [71] T. S. De Lima, P. C. Campos, i J. C. Afonso; Metals recovery from spent hydrotreatment catalysts in a fluoride-bearing medium; Hydrometallurgy; 80; 3; 211–219; 2005; doi: 10.1016/j.hydromet.2005.08.009.
- [72] A. G. Kholmogorov, O. N. Kononova, i O. N. Panchenko; A review of the use of ion exchange for molybdenum recovery in Russia; Canadian Metallurgical Quarterly; 43; 3; 297–304; 2004; doi: 10.1179/cm.2004.43.3.297.
- [73] Lee, Manseung, Son, Seong Ho, i Lee, Myung-Ho; Ionic Equilibria and Ion Exchange of Molybdenum(VI) from Strong Acid Solution; Bulletin of the Korean Chemical Society; 32; 10; 3687–3691; 2011; doi: 10.5012/BKCS.2011.32.10.3687.

- [74] T. H. Nguyen i M. S. Lee; Recovery of molybdenum and vanadium with high purity from sulfuric acid leach solution of spent hydrodesulfurization catalysts by ion exchange; Hydrometallurgy; 147–148; 142–147; 2014; doi: 10.1016/j.hydromet.2014.05.010.
- [75] D. M. Imam i Y. A. El-Nadi; Recovery of molybdenum from alkaline leach solution of spent hydrotreating catalyst by solvent extraction using methyl tricaprylammonium hydroxide; Hydrometallurgy; 180; 172–179; 2018; doi: 10.1016/j.hydromet.2018.07.022.
- [76] K. K. Sahu, A. Agrawal, i D. Mishra; Hazardous waste to materials: Recovery of molybdenum and vanadium from acidic leach liquor of spent hydroprocessing catalyst using alamine 308; Journal of Environmental Management; 125; 68–73; 2013; doi: 10.1016/j.jenvman.2013.03.032.
- [77] A. A. Palant, N. A. Iatsenko, i V. A. Petrova; Solvent extraction of molybdenum (VI) by diisododecylamine from sulphuric acid solution; Hydrometallurgy; 48; 1; 83–90; 1998; doi: 10.1016/S0304-386X(97)00068-6.
- [78] J. W. An, Y. H. Lee, S. J. Kim, T. Tran, S. O. Lee, i M. J. Kim; Production of high purity molybdenum compounds from a Cu–Mo acid-washed liquor using solvent extraction. Part 1: Laboratory studies; Minerals Engineering; 22; 12; 1020–1025; 2009; doi: 10.1016/j.mineng.2008.08.011.
- [79] H.-I. Kim i in.; Separation of molybdenum and vanadium from oxalate leached solution of spent residue hydrodesulfurization (RHDS) catalyst by liquid–liquid extraction using amine extractant; Journal of Industrial and Engineering Chemistry; 21; 1265–1269; 2015; doi: 10.1016/j.jiec.2014.05.043.
- [80] M. N. Le i M. S. Lee, „Separation of Al(III), Mo(VI), Ni(II), and V(V) from model hydrochloric acid leach solutions of spent petroleum catalyst by solvent extraction; Journal of Chemical Technology and Biotechnology; 95; 11; 2886–2897; 2020; doi: 10.1002/jctb.6448.
- [81] X. Li i in.; Co-extraction and selective stripping of vanadium (IV) and molybdenum (VI) from sulphuric acid solution using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester; Separation and Purification Technology; 86; 64–69; 2012; doi: 10.1016/j.seppur.2011.10.021.
- [82] J. Wu, C. Wei, X. Li, S. Wang, M. Wang, i C. Li; Selective extraction of Mo using Cyanex-272 and tributyl phosphate from low grade Ni–Mo ore leach liquor; Separation and Purification Technology; 99; 120–126; 2012; doi: 10.1016/j.seppur.2012.08.007.

- [83] E. Quijada-Maldonado, M. J. Torres, i J. Romero; Solvent extraction of molybdenum (VI) from aqueous solution using ionic liquids as diluents; *Separation and Purification Technology*; 177; 200–206; 2017; doi: 10.1016/j.seppur.2016.12.045.
- [84] H. Mahandra, R. Singh, i B. Gupta; Development of a hydrometallurgical route for the recovery of molybdenum from spent hydrodesulphurization catalyst using Cyphos IL 104; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*; 65; 213–223; 2018; doi: 10.1016/j.jiec.2018.04.031.
- [85] W. Sun i H. M. Selim; Kinetics of Molybdenum Adsorption and Desorption in Soils; *Journal of Environmental Quality*; 47; 3; 504–512; 2018; doi: 10.2134/jeq2018.01.0013.
- [86] P. Derakhshi, G. Hossein, i K. Morteza; Optimization of Molybdenum Adsorption from Aqueous Solution Using Granular Activated Carbon; *World Applied Sciences Journal*; 7; 2; 230–238; 2009.
- [87] C. Namasivayam i M. V. Sureshkumar; Removal and Recovery of Molybdenum from Aqueous Solutions by Adsorption onto Surfactant-Modified Coir Pith, a Lignocellulosic Polymer; *Clean Soil Air Water*; 37; 1; 60–66; 2009; doi: 10.1002/clen.200800130.
- [88] J. J. Cruywagen i H. F. De Wet; Equilibrium study of the adsorption of molybdenum(VI) on activated carbon; *Polyhedron*; 7; 7; 547–556; 1988; doi: 10.1016/S0277-5387(00)86331-7.
- [89] D. Pradhan, D. Mishra, D. J. Kim, J. G. Ahn, G. R. Chaudhury, i S. W. Lee; Bioleaching kinetics and multivariate analysis of spent petroleum catalyst dissolution using two acidophiles; *Journal of Hazardous Materials*; 175; 1–3; 267–273; 2010; doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.159.
- [90] F. Amiri, S. M. Mousavi, i S. Yaghmaei; Enhancement of bioleaching of a spent Ni/Mo hydroprocessing catalyst by *Penicillium simplicissimum*; *Separation and Purification Technology*; 80; 3; 566–576; 2011; doi: 10.1016/j.seppur.2011.06.012.
- [91] A. Pathak, H. Srichandan, i D.-J. Kim; Feasibility of Bioleaching in Removing Metals (Al, Ni, V and Mo) from as Received Raw Petroleum Spent Refinery Catalyst: A Comparative Study on Leaching Yields, Risk Assessment Code and Reduced Partition Index; *Materials Transactions*; 56; 8; 1278–1286; 2015; doi: 10.2320/matertrans.M2015104.
- [92] I. Asghari, S. M. Mousavi, F. Amiri, i S. Tavassoli; Bioleaching of spent refinery catalysts: A review; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*; 19; 4; 1069–1081; 2013; doi: 10.1016/j.jiec.2012.12.005.

- [93] D. Santhiya i Y.-P. Ting; Bioleaching of spent refinery processing catalyst using *Aspergillus niger* with high-yield oxalic acid; *Journal of Biotechnology*; 116; 2; 171–184; 2005; doi: 10.1016/j.jbiotec.2004.10.011.
- [94] F. Beolchini, V. Fonti, A. Dell’Anno, L. Rocchetti, i F. Vegliò; Assessment of biotechnological strategies for the valorization of metal bearing wastes; *Waste Management*; 32; 5; 949–956; 2012; doi: 10.1016/j.wasman.2011.10.014.
- [95] B. Miazga i Wł. Mulak; Leaching of nickel from spent catalysts in hydrochloric acid solution; *Physicochemical Problems of Mineral Processing*; 2008.
- [96] N. R. Batti i N. R. Mandre; Nickel and aluminium recovery from spent reforming catalyst through selective leaching, crystallization and precipitation; *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*; 32; 1; 345–353; 2022; doi: 10.1016/S1003-6326(22)65799-6.
- [97] Widi Astuti i in.; Nickel recovery from nickel-containing spent catalyst using atmospheric leaching and oxalate precipitation; *Jurnal Rekayasa Proses*; 19; 1; 66–72; 2025; doi: 10.22146/jrekpros.17589.
- [98] *Chemistry of the Elements*. Elsevier; 1997; doi: 10.1016/C2009-0-30414-6.
- [99] N. M. Al-Mansi i N. M. Abdel Monem; Recovery of nickel oxide from spent catalyst; *Waste Management*; 22; 1; 85–90; 2002; doi: 10.1016/S0956-053X(01)00024-1.
- [100] K. K. Sahu, A. Agarwal, i B. D. Pandey; Nickel recovery from spent nickel catalyst; *Waste Manag Res*; 23; 2; 148–154; 2005; doi: 10.1177/0734242X05052334.
- [101] V. Coman, B. Robotin, i P. Ilea; Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review; *Resources, Conservation and Recycling*; 73; 229–238; 2013; doi: 10.1016/j.resconrec.2013.01.019.
- [102] J. Y. Lee, S. V. Rao, B. N. Kumar, D. J. Kang, i B. R. Reddy; Nickel recovery from spent Raneynickel catalyst through dilute sulfuric acid leaching and soda ash precipitation; *Journal of Hazardous Materials*; 176; 1–3; 1122–1125; 2010; doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.137.
- [103] E. Padhan i K. Sarangi; Separation of molybdenum and cobalt from spent catalyst using Cyanex-272 and Cyanex-301; *International Journal of Mineral Processing*; 127; 52–61; 2014; doi: 10.1016/j.minpro.2014.01.003.
- [104] P. K. Parhi, K. H. Park, i G. Senanayake; A kinetic study on hydrochloric acid leaching of nickel from Ni–Al₂O₃ spent catalyst; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*; 19; 2; 589–594; 2013; doi: 10.1016/j.jiec.2012.09.028.
- [105] A. B. Botelho Junior, D. B. Dreisinger, i D. C. R. Espinosa; A Review of Nickel, Copper, and Cobalt Recovery by Chelating Ion Exchange Resins from Mining Processes and

- Mining Tailings; Mining, Metallurgy & Exploration; 36; ;1; 199–213; 2019; doi: 10.1007/s42461-018-0016-8.
- [106] A. B. Botelho Junior, A. D. A. Vicente, D. C. R. Espinosa, i J. A. S. Tenório; Recovery of metals by ion exchange process using chelating resin and sodium dithionite; Journal of Materials Research and Technology; 8; 5; 4464–4469; 2019; doi: 10.1016/j.jmrt.2019.07.059.
- [107] J. Van Deventer; Selected Ion Exchange Applications in the Hydrometallurgical Industry; Solvent Extraction and Ion Exchange; 29; 5–6; 695–718; 2011; doi: 10.1080/07366299.2011.595626.
- [108] B. R. Reddy i K. H. Park; Process for the Recovery of Cobalt and Nickel from Sulphate Leach Liquors with Saponified Cyanex-272 and D2EHPA; Separation Science and Technology; 42; 9; 2067–2080; 2007; doi: 10.1080/01496390701310496.
- [109] G. Zante, M. Boltoeva, A. Masmoudi, R. Barillon, i D. Trébouet; Selective separation of cobalt and nickel using a stable supported ionic liquid membrane; Separation and Purification Technology; 252; 117477; 2020; doi: 10.1016/j.seppur.2020.117477.
- [110] S. V. Rao, D. H. Yang, J. S. Sohn, i S.-K. Kim; Purification of Sulphate Leach Liquor of Spent Raneynickel Catalyst Containing Al and Ni by Solvent Extraction with Organophosphorus-Based Extractants; The Scientific World Journal; 2012; 1–5; 2012; doi: 10.1100/2012/286494.
- [111] P. Meshram, Abhilash, i B. D. Pandey; Advanced Review on Extraction of Nickel from Primary and Secondary Sources; Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review; 40; 3; 157–193; ;2019; doi: 10.1080/08827508.2018.1514300.
- [112] D. Darvishi, D. F. Haghshenas, E. K. Alamdari, S. K. Sadrnezhad, i M. Halali; Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex-302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA; Hydrometallurgy, t. 77, nr 3–4, s. 227–238, cze. 2005, doi: 10.1016/j.hydromet.2005.02.002.
- [113] M. Nazemi i F. Rashchi; Recovery of nickel from spent NiO/Al₂O₃ catalyst through sulfuric acid leaching, precipitation and solvent extraction; Waste Management and Research; 30; 5; 492–497; 2012; doi: 10.1177/0734242X11417984.
- [114] K. H. Park, D. Mohapatra, i C.-W. Nam; Two stage leaching of activated spent HDS catalyst and solvent extraction of aluminium using organo-phosphinic extractant, Cyanex-272; Journal of Hazardous Materials; 148; 1–2; 287–295; 2007; doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.02.034.

- [115] P. Sivasakthi i N. Sathaiyan; Cobalt Recovery from Waste Catalysts (Petroleum Refining Industry from Gujarat); *Open Journal of Metal*; 02; 01; 24–30; 2012; doi: 10.4236/ojmetal.2012.21004.
- [116] R. A. Kumbasar; Selective extraction and concentration of cobalt from acidic leach solution containing cobalt and nickel through emulsion liquid membrane using PC-88A as extractant; *Separation and Purification Technology*; 64; 3; 273–279; 2009; doi: 10.1016/j.seppur.2008.10.011.
- [117] S. K. Sahu, A. Agrawal, B. D. Pandey, i V. Kumar; Recovery of copper, nickel and cobalt from the leach liquor of a sulphide concentrate by solvent extraction; *Minerals Engineering*; 17; 7–8; 949–951; 2004; doi: 10.1016/j.mineng.2004.03.009.
- [118] M. V. Rane i in.; Recovery of high purity cobalt from spent ammonia cracker catalyst; *Hydrometallurgy*; 77; 3–4; 247–251; 2005; doi: 10.1016/j.hydromet.2004.12.004.
- [119] W. A. Rickelton, D. S. Flett, i D. W. West; Cobalt-nickel separation by solvent extraction with bis(2,4,4 trimethylpentyl)phosphinic acid; *Solvent Extraction and Ion Exchange*; 2; 6; 815–838; 1984; doi: 10.1080/07366298408918476.
- [120] N. Mans i in.; Cobalt–Nickel Pertraction Refinery to Process Pregnant Leach Solution from Recycled Spent Catalysts Part 1: Cobalt Extraction from a Binary System; *Solvent Extraction and Ion Exchange*; 38; 4; 441–454; 2020; doi: 10.1080/07366299.2020.1729328.
- [121] H.-J. Lunk i H. Hartl; Discovery, properties and applications of molybdenum and its compounds; *ChemTexts*; 3; 3; 13; 2017; doi: 10.1007/s40828-017-0048-6.
- [122] International Molybdenum Association (IMOIA); 2021 Facts & Figures <https://www.imoa.info>
- [123] G. M. Mudd i S. M. Jowitt; The New Century for Nickel Resources, Reserves, and Mining: Reassessing the Sustainability of the Devil’s Metal; *Economic Geology*; 117; 8; 1961–1983; 2022; doi: 10.5382/econgeo.4950.
- [124] Maribus, Exzellenzcluster Ozean der Zukunft, i International Ocean Institute, Red., Marine resources - opportunities and risks. w World ocean review [Englische Ausgabe], no. 3.2014. Hamburg: maribus, 2014.
- [125] A. Elshkaki, B. K. Reck, i T. E. Graedel, „Anthropogenic nickel supply, demand, and associated energy and water use”, *Resources, Conservation and Recycling*, t. 125, s. 300–307, paź. 2017, doi: 10.1016/j.resconrec.2017.07.002.
- [126] <https://nickelinstitute.org>

- [127] E. Szydłowska-Braszak, K. Leszczyńska-Sejda, i P. Dydo; Najnowsze trendy w gospodarce odpadami komunalnymi. Technologia odzysku molibdenu z odpadów w postaci zużytych katalizatorów petrochemicznych; Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o. o; ISBN 978-83-67670-87-6
- [128] T. Anuskevicius; <https://insg.org/index.php/about-nickel/production-usage>Dostępne na: <https://insg.org/index.php/about-nickel/production-usage/>
- [129] S. Wang; Cobalt—Its recovery, recycling, and application; JOM; 58; 10; 47–50; 2006; doi: 10.1007/s11837-006-0201-y.
- [130] B. K. Sovacool; Visions of Energy Futures: Imagining and Innovating Low-Carbon Transitions, 1. wyd. Abingdon, Oxon ; 2019; doi: 10.4324/9780367135171.
- [131] Cobalt Mining Industry Research 2024 with Forecasts to 2030 Featuring CMOC Group, Glencore, Jinchuan Group International Resources, and Vale; Dublin; The Global Cobalt Mining to 2030; 2025.
- [132] Z. Wiecka, M. Rzelewska-Piekut, R. Cierpiszewski, K. Staszak, i M. Regel-Rosocka; Hydrometallurgical Recovery of Cobalt(II) from Spent Industrial Catalysts; Catalysts; 10; 1; 61; 2020; doi: 10.3390/catal10010061.
- [133] K.-H. Park i D. Mohapatra; Process for cobalt separation and recovery in the presence of nickel from sulphate solutions by Cyanex-272; Metals and Materials International; 12; 5; 441–446; 2006, doi: 10.1007/BF03027712.
- [134] M. Janiszewska, A. Markiewicz, i M. Regel-Rosocka; Hydrometallurgical separation of Co(II) from Ni(II) from model and real waste solutions; Journal of Cleaner Production; 228; 746–754; 2019; doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.285.
- [135] J. Stefaniak, S. Karwacka, M. Janiszewska, A. Dutta, E. R. Rene, i M. Regel-Rosocka; Co(II) and Ni(II) transport from model and real sulfate solutions by extraction with bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex-272); Chemosphere; 254; 126869; 2020; doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126869.
- [136] Z. Zhu, Y. Pranolo, W. Zhang, i C. Y. Cheng; Separation of cobalt and zinc from concentrated nickel sulfate solutions with Cyane -272; J Journal of Chemical Technology & Biotechnology; 86; 1; 75–81; 2011; doi: 10.1002/jctb.2501.
- [137] J. Stefaniak, S. Karwacka, M. Janiszewska, A. Dutta, E. R. Rene, i M. Regel-Rosocka; Co(II) and Ni(II) transport from model and real sulfate solutions by extraction with bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex-272); Chemosphere; 254; 126869; 2020; doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126869.

- [138] M. Regel-Rosocka, K. Staszak, K. Wieszczycka, i A. Masalska; Removal of cobalt(II) and zinc(II) from sulphate solutions by means of extraction with sodium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate (Na-Cyanex 272); *Clean Techn Environ Policy*; 18; 6; 1961–1970; 2016; doi: 10.1007/s10098-016-1123-1.
- [139] X. Yi, C. Kirk, i N. Robertson; Nickel hydroxide-based energy storage devices: nickel-metal hydride batteries vs. nickel hydroxide hybrid supercapacitors; *Carb Neutrality*; 3; 1; 39; 2024; doi: 10.1007/s43979-024-00114-7.
- [140] F. Beolchini, V. Fonti, F. Ferella, i F. Vegliò; Metal recovery from spent refinery catalysts by means of biotechnological strategies; *Journal of Hazardous Materials*; 178; 1–3; 529–534; 2010; doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.114.
- [141] Z. Li, M. Chen, Q. Zhang, X. Liu, i F. Saito; Mechanochemical processing of molybdenum and vanadium sulfides for metal recovery from spent catalysts wastes; *Waste Management*; 60; 734–738; 2017; doi: 10.1016/j.wasman.2016.06.035.
- [142] L. Wang, M.-C. Li, Z.-L. Xue, G.-H. Zhang, i A. Huang; Sublimation Behavior of Industrial Grade Molybdenum Trioxide; *Transactions of the Indian Institute of Metals*; 74; 6; 1469–1477; 2021; doi: 10.1007/s12666-021-02233-6.
- [143] C. H. Deng, Q. M. Feng, i Y. Chen; Studies on the leaching kinetics of cobalt from spent catalyst with sulphuric acid; *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*; 116; 3; 159–162; 2007, doi: 10.1179/174328507X163977.
- [144] M. Janiszewska, A. Markiewicz, i M. Regel-Rosocka; Hydrometallurgical separation of Co(II) from Ni(II) from model and real waste solutions; *Journal of Cleaner Production*; 228; 746–754; 2019; doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.285.
- [145] M. Janiszewska, A. Arguillarena, M. Wajs, K. Staszak, i M. Regel-Rosocka; Application of diffusion dialysis for reduction of acidity of real pregnant leach solutions containing Ni and Co ions; *Separation Science and Technology*; 55; 12; 2227–2237; 2020; doi: 10.1080/01496395.2019.1634102.
- [146] N. B. Devi, K. C. Nathsarma, i V. Chakravortty; Separation and recovery of cobalt(II) and nickel(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex-272”, *Hydrometallurgy*; 49; 1–2; 47–61; 1998; doi: 10.1016/S0304-386X(97)00073-X.
- [147] F. Xun i J. A. Golding; Solvent extraction of cobalt and nickel in bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid, “Cyanex-272; *Solvent Extraction and Ion Exchange*; 5; 2; 205–226; 1987;doi: 10.1080/07366298708918562.

12. WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO

12.1 Artykuły naukowe

- 1) Katarzyna Leszczyńska-Sejda, Ewa Szydłowska-Braszak, Piotr Dydo; Industrial-scale technology for molybdic acid production from waste petrochemical catalysts; Materials; 2023; 16; 1-24; punktacja MEiN - 140; IF: 3,2
- 2) Ewa Szydłowska-Braszak, Ryszard Chamer; Odzysk wolframu z odpadów; Rudy i Metale Nieżelazne; 2011; 56; 2; punktacja MEiN,
- 3) Ewa Szydłowska-Braszak, Ryszard Chamer; Jakościowe problemy produkcji nadrenianu amonu; Przemysł Chemiczny; 2008; 87; punktacja MEiN -10,
- 4) Ewa Szydłowska-Braszak, Ryszard Chamer, Zygmunt Kurek, Jacek Orski, Stanisław Bratek, Mikołaj Śnieżewski; Technologia wytwarzania tlenku miedziowego z odpadowej zgorzeliny miedzianej; Rudy i Metale Nieżelazne; 2004; 49; 9; punktacja MEiN; IF

12.2 Rozdziały w monografiach naukowych

- 1) Ewa Szydłowska-Braszak, Katarzyna Leszczyńska-Sejda, Piotr Dydo; Zużyte katalizatory petrochemiczne – wtórne źródło molibdenu; Paulina Pomajda, Kamil Maciąg; Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju; Wydawnictwo Naukowe TYGIEL Sp. z o. o.; 2025; 158-159; 186 p., ISBN 978-83-67670-87-6
- 2) Ewa Szydłowska-Braszak, Katarzyna Leszczyńska-Sejda, Piotr Dydo; Technologia przemysłowego zagospodarowania odpadów niebezpiecznych w postaci zużytych katalizatorów petrochemicznych; Paulina Pomajda, Izabela Mołdoch – Mendoń; Problem odpadów i ich zagospodarowania; 2024; 42; ISBN 978-83-67670-71-5
- 3) Ewa Szydłowska-Braszak, Katarzyna Leszczyńska-Sejda, Piotr Dydo; Odzysk niklu i kobaltu z odpadowych katalizatorów molibdenowych przemysłu petrochemicznego; Maciej Świtalski, Alicja Danielewska; Perspektywy rozwoju w naukach inżyniersko – technicznych – trendy, innowacje i wyzwania. Tom 2. Wydawnictwo Naukowe Rygiel Sp. z o.o.; 2024; 228-244; ISBN 978-83-67881-54-8; punktacja MEiN – 20
- 4) Ewa Szydłowska-Braszak, Katarzyna Leszczyńska-Sejda, Piotr Dydo; Technologia odzysku molibdenu z odpadów w postaci zużytych katalizatorów petrochemicznych; Agnieszka Pilarska; Najnowsze trendy w gospodarce odpadami komunalnymi i przemysłowymi; Wydawnictwo Naukowe TYGIEL Sp. z o. o.; 2023; 130-144; 326; ISBN 978-83-67881-00-5; punktacja MEiN – 20

12.3 Konferencje naukowe

- 1) XVII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2025 „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”; Zużyte katalizatory petrochemiczne- wtórne źródło molibdenu; III.2025
- 2) XVI Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2024; Odzysk niklu i kobaltu z odpadowych katalizatorów molibdenowych z przemysłu petrochemicznego; III.2024
- 3) VIII Ogólnopolska Konferencja Naukowa :Problem odpadów i ich zagospodarowania”; technologia przemysłowego zagospodarowania odpadów niebezpiecznych w postaci zużytych katalizatorów petrochemicznych; online VII.2024
- 4) 206 Kwartalna Konferencja Naukowo-Techniczna SITMN - Metale Lekkie- Działalność Firm na Rzecz Rozwoju Przemysłu Metali Nieżelaznych; Odzysk surowców krytycznych i strategicznych dla UE w Łukasiewicz- IMN; Wisła, VI.2023
- 5) XV Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2023; Technologia odzysku molibdenu z odpadów w postaci zużytych katalizatorów petrochemicznych; III.2023
- 6) Konferencja „Innowacyjne Technologie Metali Nieżelaznych”, w ramach Central European Technology, Forum we Wrocławiu; Odzysk molibdenu z surowców wtórnych; X..2022
- 7) Recykling Metali Nieżelaznych; konferencja międzynarodowa; Innowacyjna technologia przerobu zużytych katalizatorów zawierających wolfram; Kraków, III.2016
- 8) Konferencja Naukowo – Techniczna SITMN; konferencja krajowa; Technologie przerobu ołowiowych surowców odpadowych; Katowice, III.2015
- 9) Seminarium Naukowo Techniczne z okazji 40-lecia Oddziału IMN w Legnicy; z. krajowy; Odzysk wolframu z minerałów wapniowo – wolframowych; Legnica, V.2014
- 10) Seminarium „Hydrometalurgia pyłów”; seminarium zakładowe; Sposób przetwarzania pyłów z pieca elektrycznego w aspekcie odzysku alkaliów, cynku i ołowiu do postaci związków użytecznych; Legnica, IX.2014
- 11) Metalurgia Metali Nieżelaznych; konferencja międzynarodowa; Sposób przetwarzania pyłów ołowiowo – cynkowych w aspekcie odzysku alkaliów, cynku i ołowiu do postaci związków użytecznych; Kraków, XI.2014
- 12) Metalurgia Metali Nieżelaznych; konferencja międzynarodowa; Odzysk wolframu z minerałów wapniowo – wolframowych; Kraków, XI.2014
- 13) Targi Aluminium & Nonfemet; targi; Nowe wyzwanie – odzysk wolframu; Kielce, X.2013

- 14) Seminarium Instytutu Metali Nieżelaznych; seminarium zakładowe; Nowe wyzwanie – odzysk wolframu; Legnica, V.2012
- 15) Metale towarzyszące w przemyśle metali nieżelaznych; konferencja krajowa; Problemy jakościowe i ekonomiczne otrzymywania tlenku miedziowego CuO; Wrocław, IV.2008

12.4 Projekty badawcze

- 1) Hybrid – Wolf w ramach 7 naboru na dotacje celowe Sieci Badawczej Łukasiewicz; Hybrydowa metoda wytwarzania proszku wolframu wysokiej czystości; kluczowy personel badawczy; VII.2025 – XII.2026
- 2) M-ERA.NET 2/2020/5/2021, Narodowe Centrum Nauki; Produkcja materiałów proszkowych przeznaczonych do wytwarzania przyrostowego metali i stopów wysokotopliwych do zastosowań w przemyśle lotniczym i kosmicznym; członek zespołu badawczego; Okres realizacji: 01.06.2021 – 31.05.2024
- 3) Doktorat Wdrożeniowy, V edycja programu MNiSW, 2021- 2025, Opracowanie innowacyjnej technologii odzysku molibdenu i innych metali ze zużytych katalizatorów przemysłu petrochemicznego
- 4) POIR.01.01.01-00-1306/20 w ramach konkursy 3/1.1.1/2020 Szybka Ścieżka, 2021 - 2023, Technologia odzysku molibdenu oraz metali towarzyszących ze zużytych katalizatorów molibdenowych; Kierownik B+R
- 5) PB 1110(2) praca badawcza w ramach Funduszu badań Własnych; Przeprowadzenie badań w skali półtechnicznej selektywnego odzysku wolframu, wanadu oraz niklu ze zużytych katalizatorów; Kierownik B+R; XI.2017 – V.2018

Efekt: Częściowe wdrożenie wyników badań do produkcji przemysłowej, wynikające z dostępności surowca.

- 6) PB 1077(3) praca badawcza w ramach Funduszu badań Własnych; Odzysk wolframu ze złomów z zastosowaniem technologii stopionych soli- etap 3. Optymalizacja parametrów procesu w zakresie przetwarzania polimetalicznych zgarów wolframowych oraz węglików spiekanych; Kierownik B+R; XI.2017 – IV.2018

Efekt: Wdrożenie technologii do działalności produkcyjnej - Instytutu Metali Nieżelaznych w Legnicy. Budowa instalacji pilotowej.

- 7) PB 1107 praca badawcza w ramach Funduszu badań Własnych; Badania nad przetwarzaniem metoda chemiczną tlenkowych materiałów wolframowych w kierunku oczyszczenia od metali towarzyszących i otrzymania podwyższonej jakości produktu w postaci parawolframianu(VI) amonu lub wolframianu(VI) wapnia; Kierownik B+R; VI.2015 – VI.2016

Efekt: Wdrożenie technologii do działalności produkcyjnej - Instytutu Metali Nieżelaznych w Legnicy.

- 8) PB 1110 praca badawcza w ramach Funduszu badań Własnych; Opracowanie technologii selektywnego odzysku wanadu, wolframu oraz niklu ze zużytych katalizatorów; Kierownik B+R; IV.2016 – XII.2016

Efekt: Opracowanie technologii selektywnego odzysku wolframu i wanadu do użytecznych produktów handlowych.

- 9) 1323352/IMN-1077/O/L praca statutowa; Badania nad odzyskiem wolframu ze złomów i materiałów odpadowych z zastosowaniem technologii stopionych soli; Kierownik B+R; X.2012 – IX.2013

Efekt: Wdrożenie technologii do działalności produkcyjnej Instytutu Metali Nieżelaznych Oddział w Legnicy

12.5 Patenty udzielone

- 1) 2016.09.26; Sposób odzyskiwania wolframu, zwłaszcza ze stopów wolframu, zawierających miedź i piec do prażenia, zwłaszcza stopów wolframu zawierających miedź; 225219
- 2) 2016.06.24; Sposób ługowania odpadowych odpadów ołowiuowo – cynkowych; 219893
- 3) 2015.11.23; Sposób hydrometalurgicznego przetwarzania pyłów ołowiuowo – cynkowych, zwłaszcza o podwyższonej zawartości metali alkalicznych; 228781
- 4) 2013.01.21; Metalurgiczny piec do utleniania metali nieżelaznych; 67210
- 5) 2008.03.31; Mobilna kolumna jonowymienna; 64618
- 6) 2008.02.18; Sposób odzyskiwania renianu(VII) amonu z kwaśnych roztworów zawierających ren; 208779
- 7) 2008.05.04; Sposób odzyskiwania renianu(VII) amonu z roztworów o wysokim stężeniu kwasu siarkowego(VI); 209065
- 8) 2008.04.28; Sposób odzyskiwania metali, zwłaszcza renu, ze zużytych jonitów; 209146
- 9) 2008.06.09; Sposób rekrytalizacji renianu(VII) amonu; 21077
- 10) 2008.04.28; Sposób odzyskiwania metali nieżelaznych z przemysłowych odpadów hutnictwa miedzi; 210331
- 11) 2007.12.24; Sposób odzyskiwania renianu(VII) amonu z kwaśnych roztworów zawierających ren; 208785

12.6 Nagrody i wyróżnienia

- 1) 2023 r.; Wicemistrz Techniki NOT Zagłębia Miedziowego za rok 2023 za rozwiązanie „odzysk cynku z roztworów odpadowych w procesie zagospodarowania kwasów trawiących z ocynkowni”
- 2) 2021 r.; 61. Międzynarodowe Targi Wynalazczości, Badań Naukowych i Nowych Technik INNOVA, Bruksela; Złoty medal z wyróżnieniem i nagroda Specjalna Ministra Gospodarki RP – „Technologia odzysku wolframu i miedzi ze stopów wolframowych”
- 3) 2020 r.; Konkurs na najlepszą pracę badawczą Łukasiewicz – IMN; drugie miejsce – „Opracowanie technologii odzysku molibdenu, wolframu i niklu z surowców wtórnych oraz zużytych katalizatorów”
- 4) 2018 r.; National Research Council of Thailand, Bangkok; srebrny medal – “Technology for processing vanadium-bearing materials, particularly those with high lead content, to obtain vanadium pentoxide”
- 5) 2017 r.; Eureka – Światowa Wystawa Wynalazków. Badań i Nowych Technologii, Barcelona; złoty medal – „Technologia przetwarzania materiałów wanadowych, zwłaszcza o wysokiej zawartości ołowiu, do otrzymania pięciotlenku wanadu”
- 6) 2015 r.; INTARG, Kraków; złoty medal – „Technologia przetwarzania mineralnego surowca szelitu do koncentratu wolframowego”
- 7) 2015 r.; Mistrz techniki NOT; dyplom – „Technologia – „Technologia przetwarzania mineralnego surowca szelitu do koncentratu wolframowego”
- 8) 2014 r.; Mistrz Techniki NOT – „Technologia przetwarzania mineralnego surowca wolframowego – szelitu do koncentratu wolframowego”
- 9) 2013 r.; konkurs MNiSW; dyplom – „Technologia odzysku wolframu i miedzi z odpadowych złomów wolframowo – miedzianych WCu”
- 10) 2012 r.; 60. Targi Wynalazczości, Badań Naukowych i Nowych Technik, Brussels Innova; srebrny medal – „Piec metalurgiczny do utleniania metali nieżelaznych i ich stopów”
- 11) 2012 r.; Międzynarodowe targi poznańskie – Innowacje – Technologie – maszyny. Nauka dla Gospodarki; złoty medal – „Technologia produkcji wolframianu(VI) sodu dwuwodnego”
- 12) 2012r.; Konkurs MNiSW; dyplom - „Piec metalurgiczny do utleniania metali nieżelaznych i ich stopów”

- 13) 2006 r.: Międzynarodowe Targi Wynalazczości INTARG; złoty medal – „Technologia przetwarzania mineralnego surowca wolframowego szelitu do koncentratu wolframowego
- 14) 2006 r.; 55. Worlds Exhibition on Inventions, Research and new Technologies; złoty medal – “Method for obtaining ammonium perrhenate from acidic solutions containing rhenium”

12.7 Szkolenia

- 1) 27-28.07.2022; szkolenie „Statistica kurs podstawowy” (wykorzystanie narzędzi statystycznych do analizy danych); świadectwo nr 202304MWD02
- 2) 19.04.2023; szkolenie „Metody wizualizacji danych”; świadectwo nr 202207SKP03
- 3) 09.02.2023 – 10.02.2023 – szkolenie ADN Akademia „Asertywność w biznesie i techniki wywierania wpływu – jak być maksymalnie skutecznym?”
- 4) 27.08.2025; webinar Macieja Jabłońskiego "Głos i mowa jako narzędzie pracy naukowca. Jak pracować nad skutecznym przekazem”