

## Recikliranje opasnog otpada na bazi nikla iz industrije biljnih ulja

*U radu su prikazani rezultati reciklaže opasnog otpada na bazi nikla koji nastaje u procesu hidrogenovanja ulja. Katalizatori na bazi nikla se koriste za selektivno hidrogenovanje biljnih ulja visoke aktivnosti. Istrošeni katalizatori na bazi nikla su svrstani u kategoriju H11 opasnih materija, koji se nakon završenog procesa, trenutno deponuju na prostoru generatora i na taj način predstavljaju potencijalnu opasnost po životnu sredinu. Eksperimentalnim istraživanjima definisani su optimalni uslovi (temperatura, vreme, odnos Č:T) tehnološkog postupka reciklaže istrošenih katalizatora. Izdvajanjem nikla u obliku nikl-sulfata opasan otpad prelazi u kategoriju neopasnog, a dobijeni proizvod ima komercijalnu vrednost. Step en iskorišćenja nikla je veći od 95%.*

**Ključne reči:** opasan otpad, istrošeni katalizatori, recikliranje nikla

### 1. UVOD

Nagli razvoj industrijske proizvodnje povećao je količinu industrijskog otpada. Veći deo industrijskog otpada se reciklira i vraća u osnovnu proizvodnju a manji deo se minimizira ili odlaže po ekološkim važećim standardima i propisima. Ekološki standardi, koji iz dana u dan postaju sve strožiji, primorali su mnoge istraživačke timove na razmišljanje kako postupiti sa otpadom [1-6]. Neopasan otpad koji se razgrađuje sa vremenom ili se ne razgrađuje, ne predstavlja opasnost za životnu sredinu.

Opasan otpad, koji nastaje kao nus produkt osnovne proizvodnje, je veliki problem za životnu sredinu počev od njegovog pravilnog skladištenja, transporta i daljeg tretmana. Najbolja varijanta za preradu opasnog otpada je na mestu nastanka, mada to nije čest slučaj. Posebno su opasni materijali koji sadrže teške metale i njihova jedinjenja koja su rastvorna ili nerastvorna u raznim sredinama.

Opasan otpad, koji nastaje pri selektivnom hidrogenovanju biljnih ulja sa visokom aktivnošću, su istrošeni katalizatori na bazi nikla. Aktivnost katalizatora se tokom procesa smanjuje i posle određenog vremena postaju neupotrebljivi. Navedeni katalizatori predstavljaju opasan otpad indeksnog broja 160802 opasne karakteristike H11. Trenutno se skladište na

prostoru generatora i izvoze uz veliku nadoknadu. Istraživanja na sličnim materijalima [7-9], rađena u ITNMS-u, navela su istraživače da pokušaju da iz ovog opasnog otpada izdoje korisnu komponentu nikl a opasan otpad prevedu u neopasan ili manje opasan.

Na osnovu literaturnih podataka postoje dva tipa procesa za recikliranje istrošenih katalizatora nikla, a to su piroproces i hidroproces. Piroproces uključuju visoko temperaturnu oksidaciju istrošenih katalizatora i niklove rude, topljenje te oksidne mešavine, potom redukciju i na kraju separaciju nikla. Hidroproces se baziraju na selektivnom rastvaranju komponenti odgovarajućim rastvorom za luženje i njihovim izdvajanjem iz tih rastvora. U novije vreme koriste se i kombinovani piro i hidro procesi za preradu istrošenih katalizatora [10].

### 2. EKSPERIMENTALNI POSTUPAK

Eksperimentalnim istraživanjima su definisani parametri procesa za preradu opasnog otpada, koji ima upotrebnu vrednost, u neopasan otpad i komercijalni proizvod. Otpadni katalizator je praškastog oblika, sa veoma razvijenom površinom, pogodnim za hidrometaluršku preradu.

Tabela 1 - Hemijski sastav opasnog otpada i referentne vrednosti\*

	Sadržaj metala, mg/kg														
	Pb	Cd	Zn	Cu	Cr	Hg	As	Ba	Sb	Co	Mo	V	Al	Be	Ni
<b>U1</b>	27,2	0,5	21,7	0,2	4,4	0,2	2,2	4,6	2,2	69,2	0,4	3,5	1134,2	0,05	195000
<b>RV</b>	1000	60	5000	60000	2500	7	50	100000	700	100000	9000	2000	-	30	3000

U1-Uzorak opasnog otpada, RV-Referentna vrednost, \*-Rezultati gradskog zavoda za javno zdravlje

Adresa autora: Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franše d'Eperea 86, Beograd, Srbija  
Rad primljen: 25.10.2012.

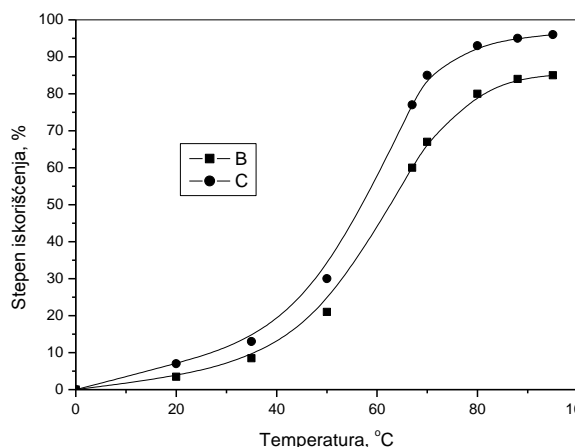
U tabeli 1. je prikazan hemijski sastav opasnog otpada i referentne vrednosti.

Očigledno je da ovakav hemijski sastav ispitivanog uzorka, čini otpad opasnim zbog visokog sadržaja nikla. Njegovim odstranjenjem, opasan otpad se doводи u kategoriju neopasnog.

Najpre je vršena priprema opasnog otpada za hidrometalurški tretman. Priprema obuhvata dva postupka: odmašćivanje i termički tretman kako bi se uklonile organske materije. Hidrometalurški tretman obuhvata dvostepeno luženje sumpornom kiselinom početne koncentracije 220g/l.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Eksperimentalnim istraživanjima ispitan je uticaj temperature, vremena i odnos Č:T na stepen iskorišćenja nikla za oba stepena luženja. Rezultati istraživanja su prikazani na slikama 1, 2 i 3.

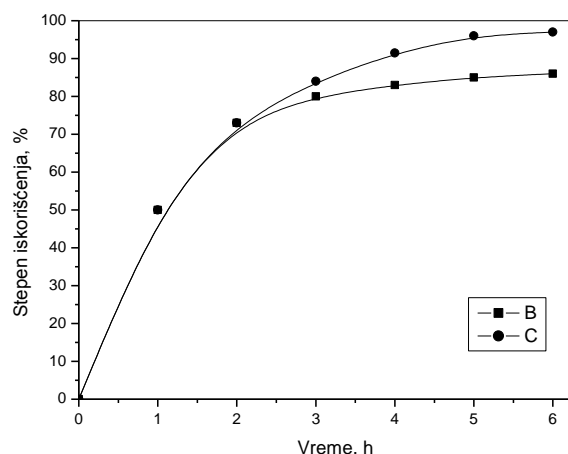


Slika 1 - Uticaj temperature na stepen iskorišćenja; B) prvostepeno luženje,  $t=3h$  C) drugostepeno luženje,  $t_1=3h$ ,  $t_2=2h$

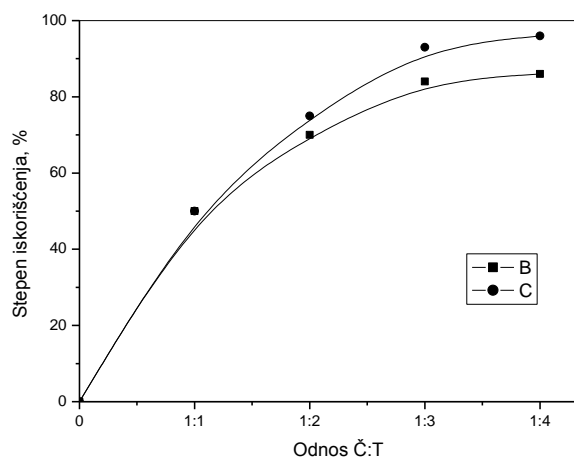
Luženje nikla iz istrošenih katalizatora je egzoterman proces. Na početku luženja reakcija je spora a sa povećanjem temperature i vremena se ubrzava. Optimalni parametri luženja su temperatura 80-90°C i vreme od 2-5h. Vremenom se koncentracija kiseline smanjuje i kada dostigne vrednost ispod 30g/l, naknadnim dodavanjem se proces aktivira. Najpovoljniji odnos Č:T je 1:4.

Jednostepenim luženjem se izdvoji preko 80% Ni a dvostepenim preko 95%. Dobijeni rastvori se uparavaju do zasićenja, a rastvor od ispiranja taloga

vraća na drugostepeno luženje. Kristali  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  ako zadovoljavaju kvalitetom, suše se i pakuju a ako nisu odgovarajućeg kvaliteta vrši se njihova prekrystalizacija. Zaostali talog sadrži  $Al_2O_3$  (nosač katalizatora) i  $SiO_2$  od filtracionog sredstva. Naknadnim tretmanom se iz taloga izdvaja preostali nikl do referentne vrednosti nikla u talogu od 3000 mg/kg. Na taj način se opasan otpad prevodi u neopasan.

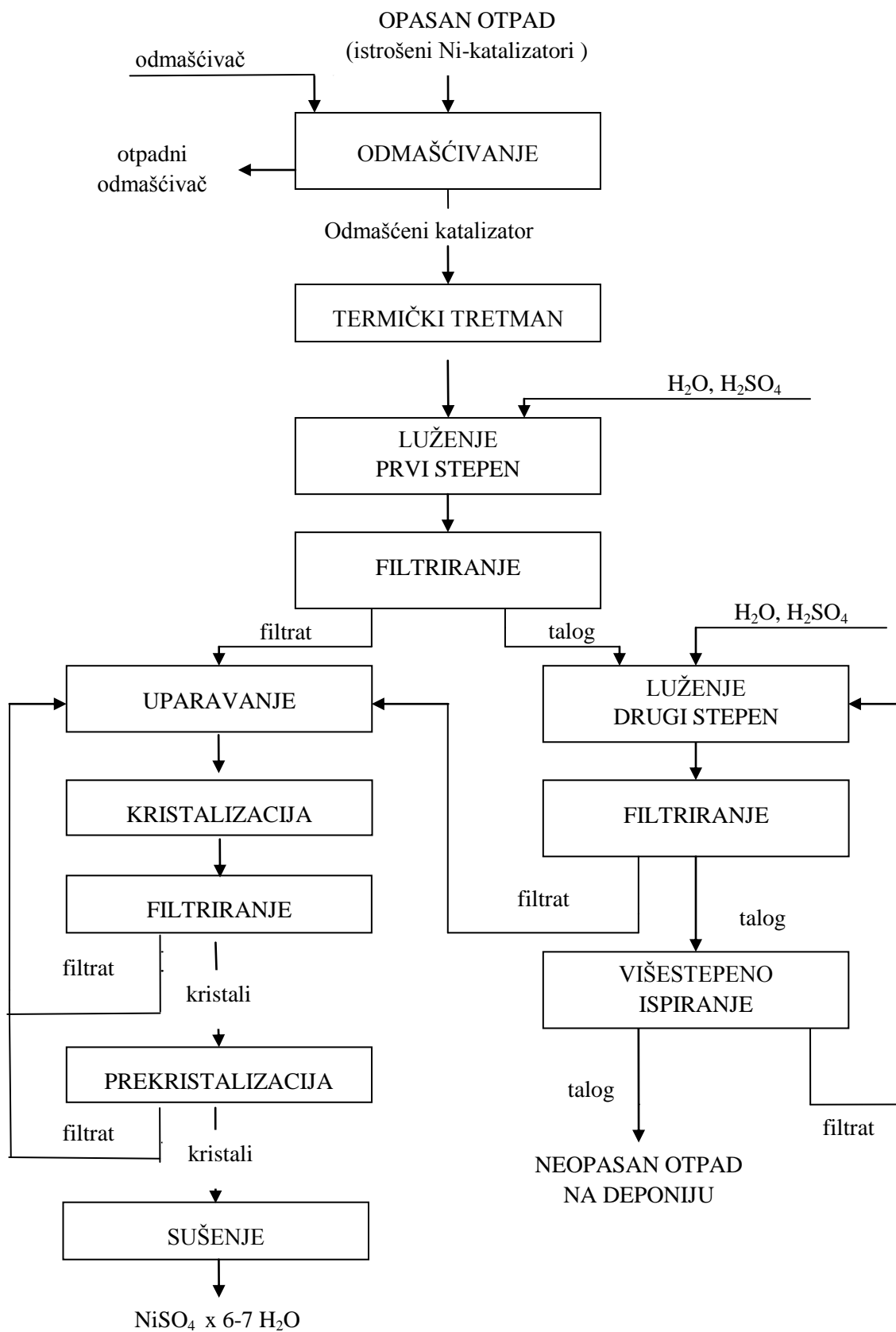


Slika 2 - Uticaj vremena na stepen iskorišćenja  $T=90^\circ C$ ; B) prvostepeno luženje C) drugostepeno luženje



Slika 3 - Uticaj odnosa Č:T na stepen iskorišćenja  $T=90^\circ C$ ; B) prvostepeno luženje C) drugostepeno luženje

Na osnovu eksperimentalnih istraživanja i definisanih optimalnih parametara predložen je tehnološki postupak reciklaže opasnog otpada na bazi nikla, slika 4.



Slika 4 - Tehnološki postupak reciklaže opasnog otpada na bazi nikla

## 4. ZAKLJUČAK

Opasan otpad, koji nastaje pri selektivnom hidrogenovanju biljnih ulja može se uspešno prerađivati. Predloženim hidrometalurškim tretmanom postižu se sledeći efekti:

- opasan otpad prevodi se u neopasan, ekološki prihvatljiv po važećim normama,
- dobija se komercijalni proizvod

Eksperimentalnim istraživanjima definisani su optimalni parametri prerade opasnog otpada na bazi nikla (poreklom iz procesa hidrogenovanja biljnih ulja) i predložen je tehnološki postupak njegove reciklaže.

*Zahvalnica*

Rezultati prikazani u radu predstavljaju deo istraživanja na projektu TR34023 čiju realizaciju finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

## LITERATURA

- [1] Đurković B., Đurković D., (1991), Metalurgija retnih metala, Tehnološko metalurški fakultet, Beograd, 250-260.
- [2] C.Cutchey, (2000), Catalyst Recycling-An Elegant Loop, Malaysian Oil Science and Technology, Vol. 11 No.1, 31-33.
- [3] J.Y.Lee, S.V.Rao, B.N.Kumar, D.J.Kang, B.R.Reddy, (2010), Nickel recovery from spent Raney-nickel catalyst through dilute sulfuric acid leaching and soda ash precipitation, Journal of Hazardous Materials 176, 1122-1125.
- [4] E.A.Abdel-Ala, M.M.Rashad, (2004), Kinetic study on the leaching of spent nickel oxide catalyst with sulfuric acid, Hydrometallurgy 74, 189-194.
- [5] B. Sulek, A. Szymczycha, W. Mulak, (2004), Sulphuric acid leaching of nickel from a spent catalysts, in: Proceedings of Global Symposium on Recycling, Waste Management and Clean Technology, Madryt, 2081-2090.
- [6] B.Mulak, A.Miazga, J.Szymczycha, (2005), Kinetics of nickel from spent catalyst in sulfuric acid solution, Int. J. Miner. Process. 77, 231-235.
- [7] V. Matković, B. Marković, M. Sokić, N. Vučković, (2006), Recycling of Spent Nickel Based Catalysts, Acta Metallurgica Slovaca, Special Issue, 12, 1, 284-288.
- [8] V. Matković, V. Vidojković, Lj. Ratković, V. Vujić, M. Paunović, S. Nedeljković, (1993), Mogućnost korišćenja sekundarnih katalizatora na bazi nikla, XXXV Savetovanje SHD, Beograd.
- [9] V. Matković, Lj. Ratković, V. Vidojković, V. Vujić, M. Paunović, D. Stanković, (1993), Prerada otpadnih katalizatora na bazi nikla, II Simpozijum Hemija i zaštita životne sredine, Vrnjačka Banja, 525-527.
- [10] G. Berrebi, P. Dufresne and Y. Jacquier, (1992), Recycling of Spent Catalysts, Proceedings of the International Conference on the Recycling of Metals, Düsseldorf, Germany, 31-36.

**ABSTRACT****RECYCLING OF NICKEL BASED HAZARDOUS WASTE FROM THE PLANT OILS INDUSTRY**

*The results obtained during the recycling of spent nickel based catalysts that generate in the oil hydrogenation process are presented. Nickel based catalysts are used for selective hydrogenation of the highly active plants oils. The used catalysts are classified in the H11 category of hazardous materials; they are deposited on the site and are potentially dangerous to the environment. Laboratory experimental research defined optimal conditions (temperature, time and solid-liquid ratio) and technological process of catalysts recycling. Hazardous waste is being converted to the category of non-hazardous, and extracted nickel as nickel-sulphate represents commercial product. The degree of recovery of nickel is higher than 95%.*

**Key words:** hazardous waste, used catalysts, nickel recycling

Paper received: 25.10.2012.

Scientific paper