

И.С. Самчилеев, И.В. Скар, А.Н. Абрамова, Н.В. Николенко

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МОЛИБДЕНА ИЗ ОТРАБОТАННОГО ЖЕЛЕЗО-МОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СПОСОБОМ «МОКРОГО» ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск
Лаборатория оксидов и фторидов университета г. Ман, Франция

Изучена возможность извлечения молибдена из железо-молибденового катализатора растворами аммиака и щелочи. Найдено, что при относительно высоких скоростях циркуляции выщелачивающих растворов процесс извлечения молибдена лимитируется стадией диффузии в слое продукта реакции – гидроксида железа. Определены факторы оптимизирующего воздействия процесса выщелачивания молибдена.

Введение

В настоящее время наиболее экономичным и ресурсосберегающим способом производства формальдегида является окисление метанола в избытке кислорода воздуха на оксидном железо-молибденовом катализаторе. По химическому составу этот катализатор представляет собой смесь молибдата железа(III) с триоксидом молибдена. Несмотря на успешное промышленное использование, работы по его совершенствованию не прекращаются до сих пор [1–3]. Достоверно доказано, что катализатор постепенно и необратимо теряет избыток молибдена. При этом молибдат железа подвергается необратимому разложению с образованием фазы оксида железа, что необратимо снижает его селективность и активность катализатора. После окончания срока службы катализатор отправляют на переработку с целью утилизации дорогостоящего молибдена. В Украине до сих пор отсутствует технология переработки отработанного железо-молибденового катализатора, что не позволяет организовать полномасштабное производство катализатора, включающее как стадию его синтеза, так и репроцессинга.

Поскольку молибден в отработанном железо-молибденовом катализаторе находится преимущественно в форме молибдата железа, то основной задачей при извлечении молибдена является разложение этой соли. В литературных источниках и патентах описаны различные способы выделения молибдена, основанные либо на термической возгонке¹ триоксида молибдена при нагревании оксидных соединений молибдена выше 800°C, либо на их растворении в кислых или щелочных средах [4–7]. Очевидно, что

если целевым продуктом переработки молибденосодержащего сырья является не триоксид молибдена, а раствор молибденовой соли (востребованный, например, при синтезе железо-молибденового катализатора), то извлечение молибдена способом выщелачивания является менее энергозатратным процессом [8].

Целью данной работы являлось исследование закономерностей процесса разложения молибдата железа способом «мокрого» выщелачивания без использования стадии предварительной термической обработки растворами аммиака и щелочи. Рассмотрена возможность определения лимитирующей стадии процесса выщелачивания в приближении модели фронта химической реакции для гетерогенного процесса в системе «твердый реагент–слой инерта–раствор второго реагента». На основании полученных данных определены оптимальные условия проведения процесса выщелачивания молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора.

Методика экспериментов

В экспериментах использовали гранулированный методом полусухого прессования молибдат железа(III) стехиометрического состава. Синтез молибдата железа проводили способом постепенного добавления раствора нитрата железа(III) к интенсивно перемешиваемому пропеллерной мешалкой раствору молибдата натрия. Полученную суспензию фильтровали, высушивали при температуре 110°C и перетирали в ступке в порошок. Порошок прессовали при нагрузке в 5 кгс/м². Сформированные таблетки молибдата железа разрушали и отсеивали на сите с целью отбора его зерен с размерами 1–3 мм. За-

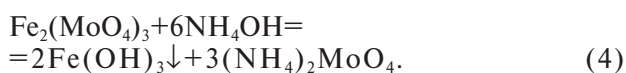
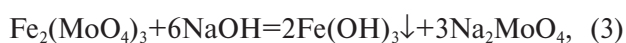
¹ Следует отметить, что после возгонки триоксида молибдена остаются молибденосодержащие шлаки, которые приходится подвергать дополнительному выщелачиванию.

тем эти гранулы подвергали прокаливанию в муфельной печи при температуре 500°C в течение 10 ч.

Исследования процесса выщелачивания молибдена проводили в модельном проточном реакторе с объемом жидкой фазы 50 см³ при объемном расходе циркулирующего раствора через слой зерен катализатора 0,20–0,25 л/мин. Навеску гранулированного молибдата железа массой 1,00 г помещали в трубку реактора диаметром 10 мм и фиксировали с двух сторон пористыми полимерными фильтрами. Реактор помещали в водяную баню для поддержания постоянной температуры. С целью определения динамики изменения концентрации молибдена в процессе его выщелачивания периодически проводили отбор проб раствора (объем пробы не превышал 1 мл). Концентрацию молибдена определяли спектрофотометрически роданидным методом.

Результаты и их обсуждение

Известно, что молибдат железа подвергается разложению как в кислых, так и в сильнощелочных средах:



В умеренно кислых средах образуется малорастворимая молибденовая кислота, которая с ростом кислотности и температуры растворяется с образованием ионов MoO_2^{2+} . Промышленное использование реакции (2) не представляется целесообразным из-за повышенного расхода кислоты и по причине необходимости разработки специального способа разделения смеси ионов молибдена и железа в сильнокислотных средах.

Реакции (1) и (3) позволяют разделить ионы железа и молибдена за счет образования малорастворимых осадков H_2MoO_4 или $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В обоих случаях на поверхности молибдата железа образуются слои продуктов реакции, затрудняющие протекание реакции его разложения. Электронно-микроскопические исследования поверхности зерен молибдата железа, подвергнутых обработке растворами щелочи и кислоты, показали, что образовавшийся слой малорастворимого гидроксида железа быстро разрушается в процессе сушки, в то время как слой молибденовой кислоты остается практически без существенных изменений (рис. 1–3). Как известно, степень агломерации осадков при их вы-

сушивании определяется прочностью межчастичных связей. Очевидно, что чем прочнее такие связи, тем более плотным является осадок и, соответственно, он становится менее проницаемым, для диффузии через него ионов реагентов. В связи с этим нами был сделан вывод о целесообразности применения реакций (3) и (4) для извлечения молибдена из отработанного катализатора.

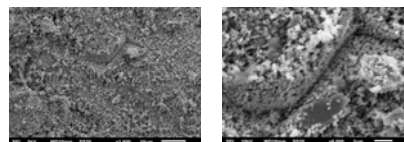


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки поверхности железо-молибденового катализатора до извлечения молибдена

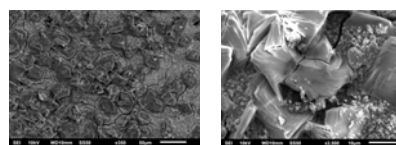


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности железо-молибденового катализатора после обработки 0,1 М раствором NH_4OH

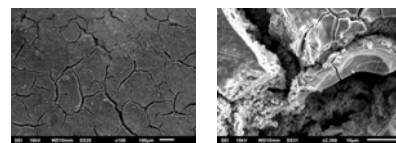


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки поверхности железо-молибденового катализатора после обработки 0,1 М раствором HCl

На рис. 4 и 5 представлены результаты проведенных исследований по динамике извлечения молибдена из отработанного катализатора растворами NaOH и NH_4OH при температуре $16 \pm 2^\circ\text{C}$. Во всех экспериментах наблюдали закономерное увеличение степени извлечения молибдена из навески катализатора в раствор по мере увеличения продолжительности выщелачивания и концентрации щелочного реагента.

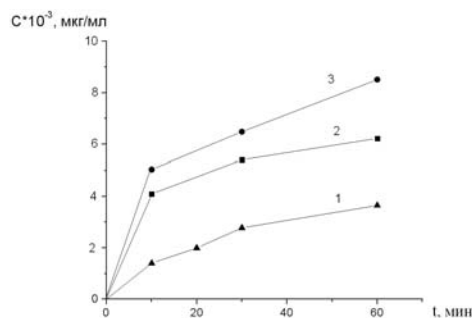


Рис. 4. Кинетика извлечения молибдена растворами NaOH с концентрацией 0,1 (1), 0,5 (2) и 1,0 (3) моль/л (модуль $m/V=1:50$ кг/л, $T=16 \pm 2^\circ\text{C}$, объемный расход раствора – 0,2 л/мин)

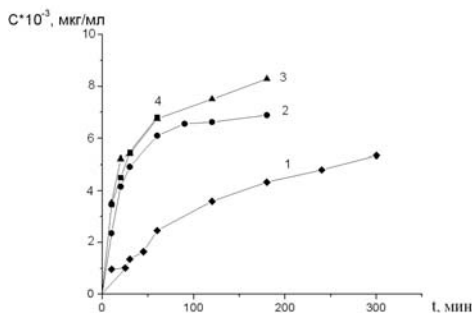


Рис. 5. Кинетика извлечения молибдена растворами NH_4OH с концентрацией 0,18 (1), 0,9 (2), 1,8 (3) и 9,0 (4) моль/л (модуль $m/V=1:50$ кг/л, $T=16\pm 2^\circ\text{C}$, объемный расход раствора – 0,2 л/мин)

В отличие от выщелачивания молибдена растворами щелочи степень извлечения молибдена растворами аммиака с увеличением их концентрации более 1,8 М практически не изменяется (рис. 5, кривые 3 и 4). По нашему мнению, наблюдаемая закономерность хорошо объясняется тем, что с увеличением концентрации растворов аммиака концентрация гидроксид-ионов (т.е. реагента, инициирующего химическое растворение молибдата железа) изменяется непропорционально вследствие проявления смеси слабого основания и ее соли буферных свойств.

Для определения факторов оптимизирующего воздействия процесса выщелачивания молибдена необходимы данные о механизме исследуемого гетерогенного процесса. Согласно общепринятым представлениям, после образования пленки гидроксида железа на поверхности зерна катализатора механизм процесса извлечения молибдена возможно рассматривать как совокупность ряда стадий диффузии и химической реакции. В приближении модели фронта химической реакции [9], в системе «твердый реагент–слой инерта–раствор второго реагента» время достижения заданной степени превращения может быть определено по уравнению:

$$\frac{t}{t_{\text{п}}} = X + \left[1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \right] + \left[1 - (1 - X)^{1/3} \right], \quad (5)$$

где X – степень превращения ключевого компонента реакционной смеси, $t_{\text{п}}$ – время полного превращения твердого реагента. Первый, второй и третий члены уравнения определяют вклады, соответственно, стадий внешней диффузии реагента в приповерхностном слое раствора, внутренней диффузии в слое инерта и химической реакции² на поверхности твердого реагента.

Для определения лимитирующей стадии

процесса нами были построены теоретические зависимости $X(t/t_{\text{п}})$ по уравнению (5) для каждой стадии в отдельности (рис. 6). На полученные графики $X(t/t_{\text{п}})$ были нанесены данные кинетических исследований по выщелачиванию молибдена. Значения $t_{\text{п}}$ определяли путем экстраполяции экспериментальных данных рис. 4 и 5, представленных в логарифмических координатах, до значений $X=1$.

Установлено, что экспериментальные данные по выщелачиванию молибдена растворами щелочи для всех изученных концентраций хорошо совпадают с теоретической зависимостью $X(t/t_{\text{п}})$ для внутридиффузионного режима (рис. 6). Такое совпадение позволяет сделать вывод, что лимитирующей стадией процесса извлечения молибдена во всем изученном концентрационном диапазоне является стадия диффузии реагентов через слой инерта – гидроксида железа.

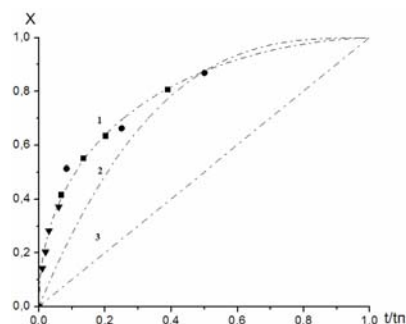


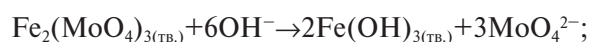
Рис. 6. Сопоставление экспериментальных данных по извлечению молибдена растворами NaOH с теоретическими зависимостями $X(t/t_{\text{п}})$ при лимитирующих стадиях диффузии через слой продукта (1), химической реакции (2) и внешней диффузии (3). (Концентрации растворов NaOH – 0,1 (▼), 0,5 (■) и 1,0 (●) моль/л)

Следует отметить, что модель исследуемого процесса должна включать, как минимум, стадии диффузии двух реагентов – гидроксид-ионов и молибдат-ионов:

- диффузия ионов OH^- через слой неподвижного раствора у поверхности зерна катализатора (стадия внешней диффузии);

- диффузия ионов OH^- через слой $\text{Fe}(\text{OH})_3$ на поверхности зерна катализатора к поверхности $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (стадия внутренней диффузии);

- химическая реакция на поверхности $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$:



- диффузия ионов MoO_4^{2-} через слой $\text{Fe}(\text{OH})_3$ к поверхности зерна катализатора(ста-

² Уравнение записано при допущении, что процесс химического взаимодействия подчиняется кинетическому уравнению псевдопервого порядка.

для внутренней диффузии);

– диффузия ионов MoO_4^{2-} через приповерхностный слой неподвижного раствора у поверхности зерна катализатора (стадия внешней диффузии).

Представляет интерес определить какая стадия внутридиффузионного процесса – диффузия OH^- -ионов или диффузия молибдат-ионов – является лимитирующей стадией процесса выщелачивания молибдена в изученных экспериментальных условиях. Как известно [9], скорости диффузии ионов OH^- и MoO_4^{2-} на основании закона Фика можно описать уравнениями:

$$W_1 = -4\pi R_0 D_1 \frac{z_{\text{я}}}{1-z_{\text{я}}} (C_{1,\text{п}} - C_{1,\text{я}}); \quad (6)$$

$$W_2 = -4\pi r_{\text{я}} D_2 \frac{z_{\text{я}}}{1-z_{\text{я}}} (C_{2,\text{я}} - C_{2,\text{п}}), \quad (7)$$

где R_0 – радиус частицы, $r_{\text{я}}$ – радиус ядра частицы, D_1 и D_2 – коэффициенты диффузии ионов OH^- и MoO_4^{2-} , $z_{\text{я}}$ – безразмерный радиус ядра частицы, $C_{1,\text{п}}$ – концентрация ионов OH^- у наружной поверхности частицы, $C_{1,\text{я}}$ – концентрация ионов OH^- у поверхности ядра, $C_{2,\text{я}}$ – концентрация ионов MoO_4^{2-} на поверхности ядра частицы, $C_{2,\text{п}}$ – концентрация ионов MoO_4^{2-} на наружной поверхности частицы.

Максимальная движущая сила для ионов OH^- имеет место на начальном этапе процесса. При условии $C_{0,1} \approx C_{1,\text{п}}$ (где $C_{0,1}$ – концентрация OH^- ионов в ядре потока) имеем: $C_{1,\text{я}} \ll C_{1,\text{п}}$ и $C_{1,\text{п}} - C_{1,\text{я}} \approx C_{0,1}$. Аналогично для молибдат-ионов примем, что $C_{0,2} = C_{2,\text{я}}$, где $C_{0,2}$ – концентрация MoO_4^{2-} ионов на поверхности ядра, освобождаемая при растворении молибдата железа по уравнению (3) или (4). Поскольку $C_{2,\text{п}} \ll C_{2,\text{я}}$, то $C_{2,\text{я}} - C_{2,\text{п}} \approx C_{0,2}$.

Поэтому уравнения (6) и (7) можно переписать в виде:

$$W_1 = -4\pi R_0 D_1 \frac{z_{\text{я}}}{1-z_{\text{я}}} C_{0,1}; \quad (8)$$

$$W_2 = -4\pi r_{\text{я}} D_2 \frac{z_{\text{я}}}{1-z_{\text{я}}} C_{0,2}. \quad (9)$$

Таким образом, для начального этапа процесса выщелачивания уравнения скорости диффузии OH^- и MoO_4^{2-} -ионов имеют одинаковый вид. Также одинаковы и зависимости $X(t/t_{\text{п}})$ для этих ионов. Поэтому данные рис. 6 не позволяют получить ответ на вопрос, диффузия какого иона является скоростью определяющим процес-

сом. Учитывая, что радиус иона MoO_4^{2-} более чем в 2 раза больше радиуса гидроксид-иона (0,345 и 0,153 нм, соответственно) можно предположить, что $D_2 \ll D_1$ и $W_2 \ll W_1$, т.е. лимитирующей стадией процесса должна являться диффузия молибдат-ионов в слое инерта на поверхности зерна катализатора.

В отличие от извлечения молибдена растворами NaOH закономерности его выщелачивания растворами аммиака не удается описать с помощью выше рассмотренной модели гетерогенного процесса. Сопоставление данных рис. 5 с теоретическими зависимостями $X(t/t_{\text{п}})$ показало, что экспериментальные кинетические кривые не совпадают ни с одной из кривых $X(t/t_{\text{п}})$ даже в предположении, что в процессе выщелачивания изменяются его лимитирующие стадии. Варьирование величины $t_{\text{п}}$ позволяет совместить только начальные участки кривых рис. 5 с кривой $X(t/t_{\text{п}})$ внутридиффузионного режима. При этом с ростом концентрации растворов аммиака степень извлечения молибдена практически не изменяется (рис. 5, кривые 3 и 4).

По нашему мнению, основная причина таких закономерностей заключается в том, что в растворах аммиака даже при условии его большого избытка концентрация гидроксид-ионов не может оставаться постоянной, так как по мере накопления в растворе ионов аммония (продукта реакции выщелачивания) уменьшается степень диссоциации NH_4OH :



Очевидно, что нарушение условия $C_{0,1} = \text{const}$ ограничивает применимость уравнения (5) при описании процесса выщелачивания в растворах аммиака. Поэтому нами было получено новое уравнение для скорости диффузии, в котором учитывали изменение концентрации ионов OH^- по мере растворения молибдата железа по реакции (4) и накопления в растворе ионов аммония.

Согласно константе диссоциации, концентрация OH^- -ионов определяется начальной концентрацией основания и его соли:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \approx \frac{C_{\text{соли}} C_{\text{OH}^-}}{C_0}.$$

Выражая концентрацию соли в этом уравнении через степень превращения молибдата железа и безразмерный радиус частицы зерна катализатора (так как $X=1-z^3$), а также объединяя все постоянные уравнения в константу α , имеем:

$$C_{\text{OH}^-} = \alpha \frac{C_0}{1 - z^3},$$

где α – константа для данных условий эксперимента, C_0 – концентрация NH_4OH .

Таким образом, концентрация OH^- -ионов в системе «молибдат железа – раствор аммиака» зависит не только от концентрации аммиака, но и связана функциональной зависимостью со степенью превращения целевого продукта.

Используя это выражение при выводе уравнений для скорости фронта химической реакции, для внутридиффузионного режима процесса выщелачивания нами получено уравнение:

$$\frac{t}{t_n} = 1 - 3,75(1-X)^{\frac{2}{3}} + 1,5(1-X)^{\frac{5}{3}} + 2,5(1-X) - 1,25(1-X)^2, \quad (10)$$

которое позволяет рассчитать степень превращения молибдата железа в зависимости от относительного времени контакта реагентов. Результаты таких расчетов представлены на рис. 7 (кривая 1). Там же приведены экспериментальные данные по кинетике выщелачивания молибдена растворами аммиака с концентрациями от 0,18 до 9 моль/л.

Как видно из рисунка, все экспериментальные точки хорошо совпадают с теоретической зависимостью $X(t/t_n)$, что позволяет сделать вывод, что скорость аммиачного выщелачивания молибдена в выбранных экспериментальных условиях определяется скоростью диффузии ионов OH^- через слой гидроксида железа на поверхности зерен катализатора.

С точки зрения общепринятых представлений о диффузии ионов в матрице инерта, как процессе их перемещения по дефектам и порам твердой фазы, такой вывод представляется сомнительным, так как радиус ионов MoO_4^{2-} более чем в 2 раза больше радиуса OH^- -ионов. По нашему мнению, это противоречие разрешимо, если учесть, что концентрации молекул NH_4OH и ионов OH^- в выщелачивающих растворах отличаются почти на пять порядков. По-видимому, такое соотношение их количеств сохраняется и в слое инерта на поверхности зерна катализатора. Относительно высокий градиент концентрации молекул NH_4OH в фазе инерта позволяет рассматривать их в качестве «средства

доставки» OH^- -ионов к поверхности ядра, т.е. в зону фронта химической реакции. Очевидно, что даже при высоком концентрационном градиенте молекулы NH_4OH перемещаются в слое инерта значительно медленней, чем OH^- -ионы. Поэтому следует сделать вывод, что лимитирующей стадией аммиачного выщелачивания молибдена является диффузия не OH^- -ионов, а молекул NH_4OH . При этом скорость их диффузии заметно меньше, чем ионов MoO_4^{2-} , так как в противном случае экспериментальные данные на рис. 7 совпадали бы с кривой 2.

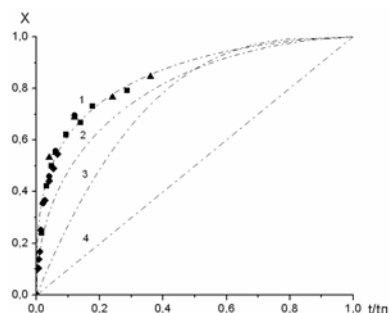


Рис. 7. Сопоставление экспериментальных данных по аммиачному выщелачиванию молибдена с теоретическими зависимостями $X(t/t_n)$ при лимитирующих стадиях диффузии через слой продукта при $C_{\text{OH}^-}=f(X)$ (1), диффузии через слой продукта при $C_{\text{OH}^-}\neq f(X)$ (2), химической реакции (3) и внешней диффузии (4). Концентрации растворов аммиака – 0,18 (▼), 0,9 (■), 1,8 (●) и 9,0 (◆) моль/л

Таким образом, проведенные исследования показывают, что процессы выщелачивания молибдена из отработанного катализатора растворами щелочи и аммиака в выбранных экспериментальных условиях³ протекают во внутридиффузионном режиме. Поэтому их интенсификация возможна только за счет дополнительного дробления зерен катализатора (т.е. при уменьшении R_0 , т.к. $t_n \sim R_0^2$) и при увеличении концентрации выщелачивающего реагента (т.к. $t_n \sim 1/C_0$). Общепринято считать [9], что других способов влияния на процесс в этом режиме нет, так как коэффициент диффузии слабо зависит от температуры⁴ и является индивидуальным параметром образуемого продукта реакции – слоя инерта. По нашему мнению, представляет интерес исследовать возможность влияния на «проницаемость» слоя гидроксида железа ряда синтетических поверхностно-активных веществ. Можно предположить, что такие технологические добавки в выщелачивающие растворы смо-

³ Скорость циркуляции растворов составляла 0,2 л/мин, модуль – 1:50 кг/л.

⁴ Очевидно, что верхним пределом температуры является температура кипения раствора. Увеличить ее значение возможно при повышении давления. Увеличение скорости диффузии с ростом температуры хорошо объясняет известные факты ускорения выщелачивания молибдена в автоклавах при повышенных давлениях и температурах.

гут повысить эффективность процесса, поскольку они могут оказывать определенное влияние на процесс кристаллизации гидроксида железа и тем самым повышать дефектность его структуры и влиять на величину коэффициентов диффузии ионов и молекул в его слое.

Выводы

Проведенные эксперименты по «мокрому» выщелачиванию молибдена из спрессованных и отожженных при 500°C частиц молибдата железа показали, что при относительно высоких скоростях циркуляции выщелачивающих растворов и низком модуле процесс извлечения молибдена лимитируется стадией диффузии ионов в слое продукта реакции – гидроксида железа. Сопоставление экспериментальных данных с выводами теории фронта химической реакции для гетерогенной системы «твердый реагент – раствор второго реагента» позволяет считать, что при использовании растворов щелочи наиболее медленной стадией является диффузия молибдат-ионов, а при использовании растворов аммиака – диффузия молекул NH₄OH.

Впервые получено уравнение для скорости гетерогенного процесса во внутридиффузионном режиме, в котором концентрация реагента связана функциональной зависимостью со степенью превращения целевого продукта. Согласно установленным закономерностям, в качестве основных факторов оптимизирующего воздействия процесса выщелачивания молибдена следует рассматривать размер частиц катализатора и концентрацию выщелачивающих растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *The Selective Oxidation of Methanol on Iron Molybdate Catalysts* / Bowker M., Holroyd R. House M., Bracey R. et al. // *Topics in Catalysis*. – 2008. – Vol.48. – № 1-4. – P.158-165.
2. *New Mo–Fe–O silica supported catalysts for methanol to formaldehyde oxidation* / A.P.S. Dias, V.V. Rozanov, J.C.B. Waerenborgh, M.F. Portela // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – Vol.345. – № 2. – P.185-194.
3. *Andersson A., Hernelind M., Augustsson A.* A study of the ageing and deactivation phenomena occurring during operation of an iron molybdate catalyst in formaldehyde production // *Catalysis Today*. – 2006. – Vol.112. – № 1-4. – P.40-44.
4. *Михнев А.Д., Пашков Г.Л., Дроздов С.В.* Извлечение молибдена и никеля из отработанных катализаторов // *Цветные металлы*. – 2000. – № 11-12. – С.90-93.
5. *Takahide Nakamura, Syouhei Nishihama, Kazuharu Yoshizuka.* A novel extractant based on d-glucosamine for the extraction of molybdenum and tungsten // *Solvent extraction research and development*. – 2009. – Vol.16. – P.47-56.
6. *Extraction of molybdenum by a supported liquid membrane method* / Carlos Basualto, Jose. Marchese, Fernando Valenzuela, Adolfo Acosta // *Talanta*. – 2003. – № 59. – P.999-1007.
7. *Prasad P.M., Mankhand T.R., Prasad A.J.K.* Molybdenum extraction process: an overview // *NML Technical Journal*. – 1997. – Vol.39. – № 2. – P.39-58.
8. *Самчилов И.С., Скар И.В., Николенко Н.В.* Извлечение молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора // *Новейшие энерго- и ресурсосохраняющие химические технологии и экологические проблемы: VI Международный научно-технич. конф.* – Одесса, 2013. – С.91-92.
9. *Царева З.М., Орлова Е.И.* Теоретические основы химической технологии. – К.: Вища шк. Головное изд-во, 1986. – 271 с.

Поступила в редакцию: 17.09.2013