

*И.С. Самчилеев, А.Е. Кирпикина, Н.В. Николенко, А.О. Костынюк*

## СЕРНОКИСЛОТНЫЙ ПЕРЕДЕЛ ОТРАБОТАННОГО ЖЕЛЕЗО-МОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Выполнен термодинамический и кинетический анализ процессов сернокислотного разложения молибдата железа с мольным соотношением  $\text{Mo/Fe}=1,5$ . В условиях модельного циркуляционного реактора с неподвижной твердой фазой изучены закономерности кинетики процесса выщелачивания железа из гранулированного молибдата железа с размерами частиц 1+3 мм. Найдено, что при скорости потока растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  через слой частиц твердой фазы не менее 0,04 м/с процесс выщелачивания лимитируется стадией диффузии ионов железа через слой продукта химической реакции – гидратированного триоксида молибдена. Показано, что использование растворов кислоты с концентрациями выше 1 моль/л и повышение температуры нецелесообразно по причине увеличения растворимости триоксида молибдена.

### **Введение**

В настоящее время в Украине железо-молибденовый катализатор конверсии метанола в формальдегид уже длительное время используют в ПАО «Концерн Стирол». Сам катализатор в Украине не производится и после потери эксплуатационных характеристик отправляется за рубеж на переработку. Разработка отечественной технологии промышленного получения и переработки железо-молибденового катализатора представляется интересной с позиций замещения импортно зависимых технологий.

Железо-молибденовый катализатор представляет собой смесь триоксида молибдена с молибдатом железа с мольным соотношением  $\text{Mo/Fe}=2+5$ . В процессе эксплуатации катализатор постепенно снижает свою селективность и активность. Достоверно доказано, что это обусловлено потерями молибдена и частичным разложением молибдата железа с образованием оксида железа [1]. По химическому составу отработанный железо-молибденовый катализатор представляет собой молибдат железа  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  с приблизительно стехиометрическим мольным соотношением  $\text{Mo/Fe}$ . Очевидно, что основной целью переработки отработанного железо-молибденового катализатора является извлечение молибдена, как наиболее ценного продукта. В настоящее время известно относительно много работ, посвященных извлечению молибдена как из руд, так и вторичного сырья [2]. Поскольку состав сырья во многом предопределяет необходимость применения и последовательность стадий разделения его компонентов, то выбор

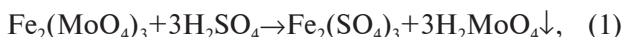
наиболее рационального способа его передела требует, как правило, проведения специальных исследований. Также это касается и отработанного железо-молибденового катализатора. В предыдущем сообщении нами подробно рассматривались процессы выщелачивания молибдена растворами аммиака и щелочи. В результате этих исследований был определен механизм процесса и установлены основные факторы оптимизирующего воздействия процесса выщелачивания молибдена. Вместе с тем, представляет интерес провести исследования по сернокислотному разложению молибдата железа. Такие данные позволят сравнить эффективность кислотной и щелочной переработки отработанного катализатора и определить наиболее оптимальный способ извлечения молибдена при реализации промышленной переработки отработанного катализатора.

Цель данной работы заключалась в установлении основных термодинамических и кинетических закономерностей процесса сернокислотного разложения молибдата железа. Полученные экспериментальные данные проанализированы в приближении модели фронта химической реакции для гетерогенного процесса в системе «твердый реагент – жидкость». На основании полученных данных определены условия оптимизирующего воздействия на процесс сернокислотного передела молибдата железа.

### **Термодинамический анализ**

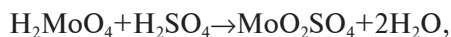
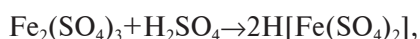
Согласно общепринятым представлениям химии водных растворов, сернокислотная обработка молибдата железа относительно разбав-

ленными растворами серной кислоты в условиях ее избытка<sup>1</sup> может быть описана обменной химической реакцией:



где  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  – молибденовая кислота, которую возможно представить как гидратированный триоксид молибдена  $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

С учетом процессов комплексообразования ионов Fe(III) с сульфат-ионами, частичной диссоциации серной кислоты по второй ступени и возможности растворения молибденовой кислоты в сильноокислых средах, необходимо также рассматривать следующие реакции:



Наибольший интерес для разрабатываемого способа разделения молибдена и железа представляют реакции, протекающие в умеренно кислых средах с образованием осадка малорастворимого гидрата триоксида молибдена<sup>2</sup> и хорошо растворимых сульфатных соединений железа. Их последующее разделение представляется несложным, например, фильтрованием и промывкой осадков разбавленными растворами кислоты. Представляет интерес определить оптимальные концентрации растворов серной кислоты, при которых возможно химическое разложение молибдата железа с образованием осадка гидратированного триоксида молибдена и раствора соли железа.

Как известно, в равновесных условиях растворимость осадков удобно анализировать с помощью диаграммы растворимости, которую при постоянных температурах и давлении удобно представить в координатах  $\lg S(\text{pH})$ , где  $S$  – равновесная растворимость осадка (концентрация его насыщенного раствора). Примеры таких диаграмм растворимостей представлены на рис. 1. Растворимость молибдата железа рассчитывали с учетом процессов комплексообразования ионов железа, диссоциации серной и молибденовой кислот, а также протонизации

$\text{H}_2\text{MoO}_4$ :

$$\begin{aligned} \lg S = & \frac{1}{5} \lg \left( \frac{\text{ПР}}{2^2 3^3 K_1^3 K_2^3} \right) + \\ & + \frac{3}{5} \lg \left( \frac{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1 K_2}{+ K_3[\text{H}^+]^3 + K_3 K_4[\text{H}^+]^4} \right) + \\ & + \frac{2}{5} \lg \left( \frac{1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_1 \beta_2[\text{OH}^-]^2}{+ \beta_1 \beta_2 \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \beta_4[\text{SO}_4^{2-}] +} \right. \\ & \left. + \beta_4 \beta_5[\text{SO}_4^{2-}]^2 \right), \end{aligned}$$

где ПР – произведение растворимости молибдата железа,  $K_i$  – константы диссоциации ( $K_1, K_2$ ) и протонизации ( $K_3, K_4$ ) молибденовой кислоты,  $\beta_i$  – константы устойчивости гидроксидных ( $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ ) и сульфатных ( $\beta_4, \beta_5$ ) комплексов железа(III).

Из-за отсутствия справочных данных величины произведений растворимости осадков  $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{ПР} = 10^{-13}$ ) и  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{ПР} = 10^{-50}$ ) рассчитывали на основании экспериментального определения концентраций их насыщенных растворов [9]. В расчетах учитывали только мономерные формы гидроксокомплексов железа(III) и молибдат-ионов, и пренебрегали влиянием ионной силы исследуемых растворов. Полагали, что процессы полимеризации из-за относительно низких концентраций насыщенных растворов исследуемых осадков не влияют существенно образом на величины их растворимостей. Равновесные концентрации сульфат-ионов рассчитывали с учетом константы диссоциации ионов  $\text{HSO}_4^-$ .

Для сравнения на рис. 1 также показаны диаграммы растворимости продуктов гидролиза катионов и анионов осадка – гидроксида железа(III) и гидратированного триоксида молибдена. Учитывая относительно высокую растворимость в водных растворах солей  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{Fe}(\text{HSO}_4)_3, [\text{Fe}(\text{SO}_4)]_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ , их диаграммы растворимостей не рассматривали.

Согласно данным рис. 1 (кривая б), в условиях равновесия и отсутствия в растворе сульфат-ионов наиболее стабильной твердой фазой является молибдат железа. В растворах с  $\text{pH} < 1,5$  осадки гидроксида железа не образуются, а осадок  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , хотя и растворяется с уменьшением  $\text{pH}$ , но остается довольно малораствори-

<sup>1</sup> Избыток кислоты требуется для предотвращения гидролиза катионов Fe(III).

<sup>2</sup> Поскольку при подкислении растворов инициируются процессы полимеризации молибдат-ионов, то можно предположить, что побочными продуктами реакции (1) могут быть полимолибдаты железа. В литературе образование полимолибдатов железа(III) в настоящее время не описано [4]. По-видимому, при прокаливании такие соединения трансформируются в смеси  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{MoO}_3$ , что не позволяет экспериментально доказать их образование.

мым: концентрация молибдат-ионов в растворе поддерживается на уровне  $10^{-6}$ – $10^{-3}$  моль/л. Минимум растворимости молибдата железа достигается при  $\text{pH}=3,5$ . С ростом кислотности раствора растворимость  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  увеличивается, но даже при  $\text{pH}=0$  остается на уровне  $10^{-5}$  моль/л. При этом осадок гидратированного триоксида молибдена не образуется, так как не достигается его значение ПР по причине низких концентраций молибдат-ионов в насыщенном растворе молибдата железа. Очевидно, что в таких условиях кислотное<sup>1</sup> разложение молибдата железа практически нецелесообразно, так как никакого разделения железа и молибдена не достигается.

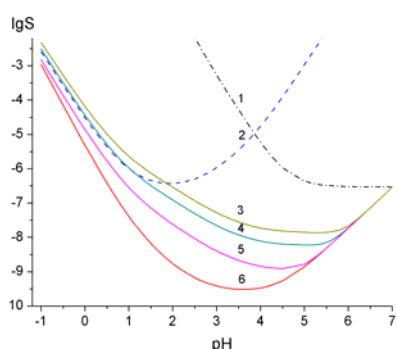


Рис. 1. Термодинамические диаграммы растворимости осадков  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (1),  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2) и  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (3–6) в водных растворах при комнатной температуре и содержании сульфата натрия, моль/л: 3,0 (3), 1,0 (4), 0,1 (5) и 0 (6)

Этот вывод кардинально меняется в случае использования для разложения молибдата железа серной кислоты. На рис. 1 (кривые 3–5) показаны диаграммы растворимости молибдата железа при различном содержании в растворах сульфат-ионов. Расчеты показывают, что при  $C > 0,8$  моль/л кривые растворимостей  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  пересекаются и поэтому возможна ситуация, когда растворимость осадка гидратированного триоксида молибдена становится меньше растворимости молибдата железа. Это означает, что по мере кислотного разложения молибдата железа высвобождающиеся молибдат-ионы будут связываться в осадок  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , сдвигая тем самым равновесие реакции растворения  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  вправо.

Таким образом, данные термодинамического анализа показывают, что сернокислотное разложение молибдата железа возможно при условии, что концентрация сульфат-ионов поддерживается на уровне не менее 0,8 моль/л и кислотность раствора не снижается ниже  $\text{pH}=1$ .

Следует учитывать, что использование растворов серной кислоты с концентрациями 0,8 моль/л нерационально по причине растворения  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а, значит, и снижения селективности процесса выщелачивания. Поэтому наиболее оптимальным представляется использование для выщелачивания 0,1 М растворов серной кислоты в смеси с избытком сульфата натрия или аммония.

Следует учитывать, что растворимости осадков, как и эффективность гетерогенного процесса химического разложения, определяется не только термодинамическими, но и кинетическими факторами химических реакций и процессов массопереноса. Например, кислотное разложение молибдата железа может быть сильно заторможено по причине образования на его поверхности осадка  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Поскольку теоретически определить степень влияния этого процесса на эффективность растворения  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  невозможно, то представляет интерес экспериментально исследовать процессы растворения в системе  $\text{Fe}^{3+} - \text{MoO}_4^{2-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}^+$ .

#### 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  $110^\circ\text{C}$  и перетирали в порошок. Порошок прессовали при нагрузке в  $5 \text{ кг/см}^2$ . Спрессованный молибдат железа измельчали и отсеивали на сите с целью отбора частиц с размерами  $1 \div 3$  мм. Затем гранулированный порошок для спекания<sup>2</sup> частиц молибдата железа прокачивали в муфельной печи при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 24 ч.

Исследования процесса выщелачивания проводили в модельном циркуляционном реакторе с неподвижной твердой фазой. Навеску гранулированного молибдата железа массой 1,00 г помещали в трубку реактора с внутренним диаметром 10 мм и фиксировали с двух сторон пористыми полимерными фильтрами. Объем жидкой фазы модельного реактора составлял  $50 \text{ см}^3$ . Раствор серной кислоты прокачивали насосом через слой зерен катализатора с объемной скоростью 0,2 л/мин (линейная скорость потока раствора составляла 0,042 м/с). Для поддержания постоянной температуры реактор помещали в водяную баню объемом 10 л. С целью определения динамики изменения концен-

<sup>1</sup> Речь идет об использовании, например, азотной или соляной кислот.

<sup>2</sup> Такой термообработке подвергается промышленный железо-молибденовый катализатор. В процессе отжига снижается количество нежелательной примеси оксида железа и увеличивается прочность гранул катализатора.

трации железа в процессе его выщелачивания периодически проводили отбор проб раствора (объем пробы не превышал 1 мл). Концентрацию железа определяли спектрофотометрически роданидным методом.

#### Экспериментальная часть

Согласно термодинамическим расчетам, при кислотном разложении молибдата железа возможно образование малорастворимого осадка  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Данные электронно-микроскопических исследований хорошо подтверждают этот вывод. На рис. 2 показана поверхность железомолибденового катализатора до и после непродолжительной обработки 0,1 М раствором серной кислоты. Как видно из этих фотографий, поверхность катализатора под воздействием кислоты покрывается гелеобразным слоем малорастворимого продукта реакции. По нашему мнению, исчезновение наблюдаемой на рис. 2,а «зернистости» поверхности катализатора после его обработки раствором кислоты позволяет считать, что гель гидратированного триоксида молибдена формируется в виде сплошного слоя. Наблюдаемые же на рис. 2,б поры и трещины образовались в процессе дегидратации исследуемых образцов, поскольку электронно-микроскопические исследования проводились в условиях вакуума. Как известно, при сушке оксидов имеет место явление капиллярного сжатия по причине формирования в их порах вогнутого мениска воды.

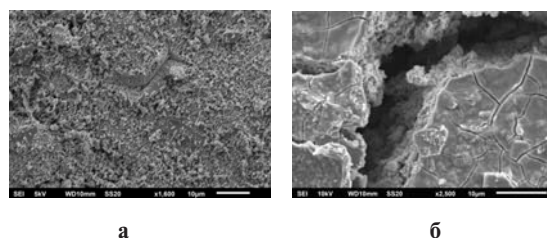


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности железомолибденового катализатора до сернокислотной обработки (а) и после обработки 0,1 М раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (б)

Очевидно, что образование на поверхности молибдата железа гелеобразного слоя гидратированного триоксида молибдена будет тормозить процесс его химического разложения. По причине малой прочности при перемешивании суспензии катализатора слой геля будет подвергаться механическому разрушению. Поэтому можно предположить, что кинетические закономерности процесса разложения молибдата железа в таком случае должны в сильной степени зависеть от условий перемешивания, массы суспензии и даже формы реактора. Чтобы избежать влияния этих факторов и упростить методику определения лимитирующей стадии процесса кислотного разложения молибдата железа

исследования проводили в проточном циркуляционном реакторе с неподвижным слоем частиц молибдата железа. При проведении экспериментов скорость перемещения раствора составляла 0,04 м/с, однако отрыва пленки геля с поверхности частиц не наблюдали. Выбранные условия эксперимента позволили использовать наиболее простую модель гетерогенного процесса – модель фронта химической реакции (ФХР), в которой рассматривается зерно твердой частицы со слоем инертного вещества на ее поверхности в условиях продвижения фронта химической реакции тангенциально к поверхности раздела фаз.

На рис. 3–5 представлены результаты исследований динамики кислотного разложения молибдата железа растворами серной кислоты. Во всех экспериментах наблюдали закономерное увеличение концентрации ионов железа в растворах по мере увеличения продолжительности выщелачивания. Установлено, что такие факторы, как увеличение температуры, концентрации серной кислоты и сульфата натрия, также способствуют росту степени извлечения ионов железа из твердой фазы молибдата железа в раствор. Исключение составили данные по разложению молибдата железа в смесях 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с сульфатом натрия (рис. 5, кривые 1 и 2). Установлено, что в таких растворах степень извлечения не возрастает за счет связывания ионов железа в сульфатные комплексы, а, наоборот, уменьшается. Объяснение такого результата было найдено при измерении кислотности растворов: добавление к 0,1 М раствору  $\text{H}_2\text{SO}_4$  сульфата натрия обуславливает увеличение рН до 1,6 ед. по причине связывания части  $\text{H}^+$  в малодиссоциирующие ионы  $\text{HSO}_4^-$ . Поскольку согласно термодинамическим расчетам, кислотное разложение молибдата железа возможно при  $\text{pH} \leq 1$  и концентрации сульфат-ионов не менее 0,8 моль /л, то снижение степени извлечения железа при  $\text{pH}=1,6$  является закономерным результатом.

Опыты по извлечению железа с использованием более кислых растворов сульфата натрия показали резкое увеличение степени превращения  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  по сравнению с аналогичным выщелачиванием растворами серной кислоты без добавок сульфат-ионов (рис. 5, кривые 3–5). Кислотность 0,5 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии избытка  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  снижается всего лишь до 0,5 ед. рН. Согласно данным рис. 1, при таких кислотностях и концентрации сульфат-ионов более 1 моль/л растворимость молибдата железа превышает растворимость молибденовой кислоты и поэтому реакция (1) протекает самопроизвольно до полного растворения фазы молибдата железа.

Чтобы определить факторы оптимизирую-

шего воздействия и интенсифицировать процесс кислотного разложения молибдата железа необходимы данные о лимитирующей стадии исследуемого гетерогенного процесса. В приближении модели ФХР время достижения заданной степени превращения может быть определено по уравнению [9]:

$$\frac{t}{t_n} = X + [1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)] + [1 - (1 - X)^{1/3}], \quad (2)$$

где  $X$  – степень превращения ключевого компонента реакционной смеси,  $t_n$  – время полного превращения твердого реагента.

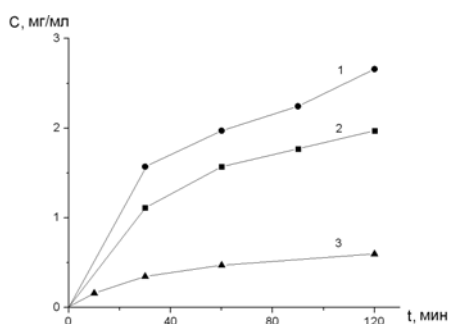


Рис. 3. Кинетика извлечения железа растворами  $H_2SO_4$  с концентрацией 1,0 (1), 0,5 (2) и 0,1 (3) моль/л при температуре  $16^\circ C$

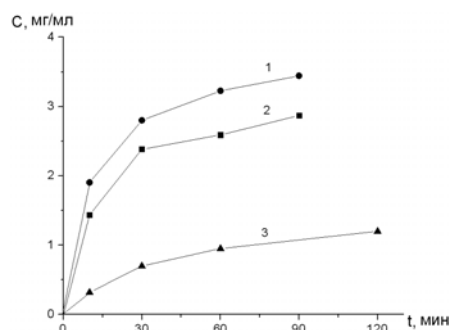


Рис. 4. Кинетика извлечения железа растворами  $H_2SO_4$  с концентрацией 1,0 (1), 0,5 (2) и 0,1 (3) моль/л при температуре  $50^\circ C$

Первый, второй и третий члены этого уравнения определяют вклады, соответственно, стадий внешней диффузии реагента в приповерхностном слое раствора, внутренней диффузии в слое инерта и химической реакции на поверхности твердого реагента. Графики зависимостей  $X(t/t_n)$  для каждой стадии в отдельности показаны на рис. 6. Там же показаны данные рис. 3–5 кинетических исследований по выщелачиванию железа. Значения  $t_n$  определяли путем экстраполяции экспериментальных данных в логарифмических координатах до значений  $X=1$ .

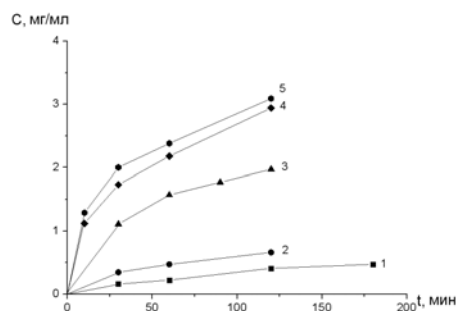


Рис. 5. Кинетика извлечения железа растворами  $H_2SO_4$  (2,3) и растворами смесей  $H_2SO_4$  с  $Na_2SO_4$  (1,4 и 5) при температуре  $16^\circ C$ : 1 – смесь 0,1 М  $H_2SO_4$  и 1,0 М  $Na_2SO_4$ , 2 – 0,1 М  $H_2SO_4$ , 0,5 М  $H_2SO_4$ , 3 – 0,5 М  $H_2SO_4$ , 4 – смесь 0,5 М  $H_2SO_4$  и 1,0 М  $Na_2SO_4$ , 5 – смесь 0,5 М  $H_2SO_4$  и 2,0 М  $Na_2SO_4$

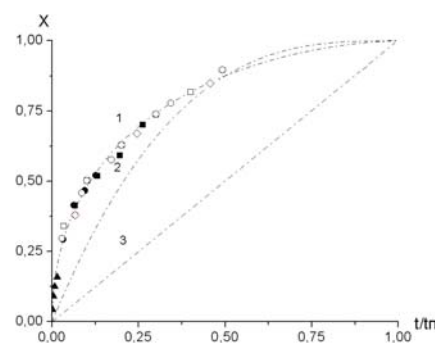


Рис. 6. Сопоставление экспериментальных данных по извлечению железа растворами  $H_2SO_4$  при температуре  $16^\circ C$  и  $50^\circ C$  с теоретическими зависимостями  $X(t/t_n)$  при лимитирующих стадиях диффузии через слой продукта (1), химической реакции (2) и внешней диффузии (3). (Состав и концентрации выщелачивающих растворов:  $\blacktriangledown$  – 0,1 М  $H_2SO_4$ ;  $\bullet$  – 0,5 М  $H_2SO_4$ ;  $\blacksquare$  – 1,0 М  $H_2SO_4$ ;  $\circ$  – смесь 0,5 М  $H_2SO_4$  и 1,0 М  $Na_2SO_4$ ;  $\square$  – смесь 0,5 М  $H_2SO_4$  и 2,0 М  $Na_2SO_4$ )

Как видно из рис. 6, все экспериментальные данные по кислотному выщелачиванию железа для всего изученного диапазона концентраций хорошо совпадают с теоретической зависимостью  $X(t/t_n)$  для внутридиффузионного режима (рис. 6, кривая 1). Такое совпадение позволяет сделать вывод, что лимитирующей стадией процесса является стадия диффузии реагентов через слой осадка молибденовой кислоты. Согласно уравнению реакции (1), в качестве таких реагентов следует рассматривать ионы  $H_3O^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$  и  $Fe^{3+}$ . Последние в присутствии сульфат-ионов могут заменить часть своей сольватной оболочки на ионы  $SO_4^{2-}$ , образуя более крупные ионы обладают при прочих равных условиях меньшей подвижностью, то можно

высказать предположение, что лимитирующей стадией кислотного разложения молибдата железа является диффузия ионов  $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$  или  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$  в слое инерта – осадка молибденовой кислоты.

Для подтверждения вывода о природе лимитирующей стадии нами были проведены исследования по определению величины кажущейся энергии активации процесса кислотного разложения молибдата железа. Для этого по данным кинетики извлечения железа из навесок молибдата железа растворами серной кислоты при температурах 16, 50 и 70°C были определены коэффициенты диффузии. В соответствии с

уравнением  $D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ , в полулогарифмических координатах  $\ln D(1/T)$  была получена прямая (рис. 7), из угла наклона которой найдено, что  $E_a = 27$  кДж/моль.

Относительно низкое значение кажущейся энергии активации свидетельствует о протекании процесса сернокислотного разложения молибдата железа в диффузионной области. В отдельных экспериментах было установлено, что при увеличении скорости прокачки раствора кислоты в модельном реакторе в полтора раза скорость извлечения железа практически не изменяется. Поэтому следует сделать вывод, что найденное значение  $E_a$  характеризует не внешнюю, а внутреннюю диффузию ионов железа в слое продукта реакции (1).

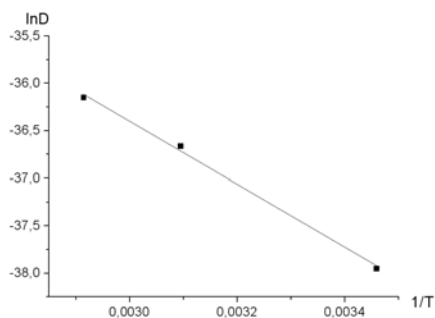


Рис. 7. Температурная зависимость коэффициентов диффузии ионов железа в слое гидратированного триоксида молибдена, образуемого в процессе кислотного разложения молибдата железа

Полученные данные позволяют определить условия оптимизирующего воздействия для сернокислотного передела молибдата железа. Наиболее значимыми для интенсификации этого процесса являются два приема: дополнительное уменьшение размера частиц молибдата железа и увеличение концентрации выщелачивающего реагента [9].

Для сравнения эффективности процессов кислотного и щелочного выщелачивания на

рис. 8 представлены графики зависимости времени полного превращения молибдата железа от обратных концентраций выщелачиваемых реагентов – серной кислоты, гидроксида натрия и аммиака. Данные по разложению молибдата железа растворами щелочи и аммиака в аналогичных условиях модельного циркуляционного реактора с неподвижной твердой фазой взяты из предыдущей нашей работы [10].

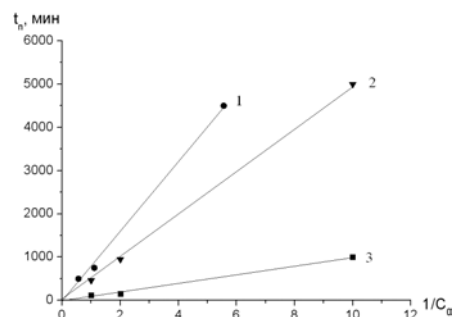


Рис. 8. Зависимость времени полного превращения твердого реагента от обратной концентрации выщелачивающего раствора: 1 –  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; 2 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3 –  $\text{NaOH}$

Как известно, в приближении модели ФХР, время полного превращения твердого реагента определяется уравнением:

$$t_{\text{II}} = \frac{R_0^2 n_0}{6DC_0}, \quad (3)$$

где  $R_0$  – начальный радиус частицы твердого реагента,  $n_0$  – ее мольная плотность,  $D$  – коэффициент диффузии,  $C_0$  – концентрация реагента в ядре потока жидкой фазы.

Согласно этому уравнению, зависимость  $t_{\text{II}}(1/C_0)$  линейна и при одинаковых размерах частиц твердой фазы угол наклона такой прямой обратно пропорционален коэффициенту диффузии. Чем меньше угол наклона, тем больше значение коэффициента диффузии и, следовательно, быстрее протекает процесс выщелачивания при прочих равных условиях. Представленные на рис. 8 данные хорошо подтверждают уравнение (3) и позволяют сделать вывод, что эффективность (скорость) процесса разложения молибдата железа растворами кислоты и оснований с равными концентрациями изменяется в ряду:  $\text{NaOH} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{OH}$ .

#### Выводы

Установлены основные термодинамические и кинетические закономерности процесса сернокислотного разложения молибдата железа. Найдено, что при скорости циркуляции растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  через слой частиц твердой фазы не менее 0,04 м/с процесс выщелачивания проте-

кает во внутридиффузионном режиме и лимитируется стадией диффузии ионов железа через слой гидратированного триоксида молибдена. Определена кажущаяся энергия активации процесса кислотного разложения молибдата железа – 27 кДж/моль.

Установлено, что увеличение температуры, концентрации серной кислоты и добавки сульфата натрия способствуют росту степени извлечения ионов железа из твердой фазы молибдата железа в раствор. Однако применение растворов кислоты с концентрациями выше 1 моль/л и повышение температуры нецелесообразно по причине увеличения растворимости триоксида молибдена. В качестве основных факторов оптимизирующего воздействия процесса сернокислотного разложения молибдата железа следует рассматривать размер частиц катализатора и концентрацию выщелачивающих растворов.

Впервые показано, что эффективность процесса разложения молибдата железа растворами серной кислоты при прочих равных условиях ниже, чем растворами щелочи.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Зеликман А.Н. Молибден. – М.: Металлургия, 1970. – 438 с.
3. *The Selective Oxidation of Methanol on Iron Molybdate Catalysts* / Bowker M., Holroyd R. House M., Bracey R. at al. // *Topics in Catalysis*. – 2008. – Vol.48. – № 1-4. – P.158-165.
4. *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.
5. Михнев А.Д., Пашков Г.Л., Дроздов С.В. Извлечение молибдена и никеля из отработанных катализаторов // *Цветные металлы*. – 2000. – № 11-12. – С.90-93.
6. 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.
7. *Extraction of molybdenum by a supported liquid membrane method* / Carlos Basualto, Jose. Marchese, Fernando Valenzuela, Adolfo Acosta // *Talanta*. – 2003. – № 59. – P.999-1007.
8. 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.
9. Царева З.М., Орлова Е.И. Теоретические основы химической технологии. – К.: Вища шк. Головное изд-во, 1986. – 271 с.
10. Самчильев И.С., Скнар И.В., Николенко Н.В. Извлечение молибдена из отработанного железо-молибдено-

вого катализатора // Новейшие энерго- и ресурсосохраняющие химические технологии и экологические проблемы: VI Междунар. научно-технич. конф. – Труды Одесского политех. ун-та. – 2013. – С.91-92.

Поступила в редакцию 26.05.2014

## CONVERSION OF USED IRON-MOLYBDENUM CATALYSTS BY MEANS OF THE TREATMENT WITH SULFURIC ACID. THERMODYNAMIC AND KINETIC ANALYSIS OF THE LEACHING PROCESS

I.S. Samchileev, A.E. Kirpikina, N.V. Nikolenko, A.O. Kostyniuk

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

*In the paper, some aspects of the conversion of used iron-molybdenum catalysts are considered. The main goal of the processing of the used iron-molybdenum catalysts is an extraction of molybdenum as the most valuable component. It is of interest to investigate the possibility of its repartition by treatment with sulfuric acid, wherein molybdenum is in the form of a precipitate of hydrated oxide, and the iron ions pass into solution. Kinetic studies were carried out in a loop reactor with a model stationary solid phase. Spent catalyst simulated granular ferric molybdate with a molar ratio Mo/Fe ~1.5 and a grain size of 1–3 mm. Thermodynamic analysis showed that the decomposition of iron molybdate by sulfuric acid can be used provided the concentration of sulfate ions is maintained at not less than 0.8 mol/L, and the acidity of the solution should be not more than 0.1 mol/L. These conclusions were confirmed experimentally. If a flow rate of the solution was not less than 0.04 m/s, the leaching process was limited by the iron ions diffusion through a layer of chemical reaction product. It is concluded that the use of acid solutions with concentrations above 10% as well as an increase in temperature is impractical because of the increased solubility of molybdenum trioxide. It was shown that the main factors of the process decomposition by sulfuric acid are molybdate catalyst particle size and concentration of the leaching solution.*

**Keywords:** iron-molybdate; sulfuric acid; sodium sulfate.

## REFERENCES

1. 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, no. 1-4, pp. 40-44.
2. Zelikman A.N., *Molibden* [Molybdenum]. Metallurgy, Moscow, 1970. 438 p. (in Russian).
3. Bowker M., Holroyd R. House M., Bracey R. The Selective Oxidation of Methanol on Iron Molybdate Catalysts. *Topics in Catalysis*, 2008, vol. 48, pp. 158-165.
4. Dias A.P.S., Rozanov V.V., Waerenborgh J.C.B., Portela M.F. New Mo-Fe-O silica supported catalysts for methanol to formaldehyde oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 2008, vol. 345, no. 2, pp. 185-194.
5. Mihnev A.D., Pashkov G.L. Extraction of molybdenum and nickel from the fulfilled catalysts. *Nonferrous metals*, 2000, no. 11-12, pp. 90-93.
6. 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, pp. 47-56.
7. Basualto C., Marchese J., Valenzuela F., Acosta A. Extraction of molybdenum by a supported liquid membrane method. *Talanta*, 2003, vol. 59, pp. 999-1007.
8. Prasad P.M., Mankhand T.R., Prasad A.J.K. Molybdenum extraction process: an overview. *NML Technical Journal*, 1997, vol. 39, no. 2, pp. 39-58.
9. Tsareva Z.M., Orlova E.I. *Teoreticheskie osnovy khimi-*

*cheskoi tekhnologii* [Theoretical basis of chemical technology]. Vyshcha shkola, Kyiv, 1986. 271 p. (*in Russian*).

10. Samchileev I.S., Sknar I.V., Nikolenko N.V., Izvlechenie molibdena iz otrabotannogo zhelezo-molibdenovogo katalizatora [Extraction of molybdenum from the used iron-molybdate catalyst]. *Trydy Odesskogo Politekhnicheskogo Universiteta* [Transactions of Odessa Polytechnic University], 2013, no. 1, pp. 91-92. (*in Russian*).