

Н.В. НИКОЛЕНКО, д-р хим. наук, проф., ГВУЗ УГХТУ,
Днепропетровск,

И.С. САМЧИЛЕЕВ, асп., ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск,

А.Н. КАЛАШНИКОВА, канд. техн. наук, асс. ГВУЗ УГХТУ,
Днепропетровск,

В.А. КОТОК, канд. техн. наук, доц., ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск

ВЫБОР СПОСОБА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МОЛИБДЕНА НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ

Выполнен термодинамический и кинетический анализ процессов кислотного и щелочного извлечения молибдена на примере переработки оксидного железо-молибденового катализатора конверсии метанола. Выщелачивание проводили в условиях модельного циркуляционного реактора с неподвижной твердой фазой. Найдено, что при скорости потока растворов через слой частиц твердой фазы не менее 0,04 м/с процессы выщелачивания лимитируются стадией диффузии через слой продукта химической реакции. Впервые теоретически и экспериментально обоснован выбор оптимального реагента для выщелачивания молибдена.

Ключевые слова: молибдат железа, растворимость, внутридиффузионный режим, выщелачивание, катализатор, циркуляционный реактор.

Введение. В научной литературе и патентах описаны различные способы выделения молибдена из отработанных молибденсодержащих катализаторов. Как правило, предлагается использовать термическую возгонку триоксида молибдена при температурах выше 800 °С или растворение молибденсодержащего сырья в кислых или щелочных средах [1 – 5].

Реальное извлечение молибдена в возгон не превышает 70 %. Гидрометаллургические способы переработки молибденсодержащего сырья обеспечивают извлечение до 90 % молибдена.

Для выщелачивания предлагается использовать кислоты (серную, соляную, азотную) или растворы соды (кальцинированную, каустическую) и аммиака.

В литературе до сих пор приводятся противоречивые сведения по эффективности выщелачивания молибдена кислотными и щелочными реагентами.

Например, авторы [2, 3] установили, что из отработанных катализаторов

© Н.В. Николенько, И.С. Самчилеев, А.Н. Калашникова, В.А. Коток, 2015

гидроочистки возможно извлечь до 80 – 90 % молибдена при использовании 10 %-ных растворов карбоната натрия.

Авторы [5 – 6] исследовали возможность извлечения окисленного молибдена серной кислотой.

Установлено, что использование кислоты позволяет разрушить структуру отработанного катализатора и достичь достаточно высокого извлечения молибдена. К недостаткам сернокислотного разложения относят, как правило, большой расход кислоты, потребность в кислотостойком оборудовании и высокую энергоемкость процесса, вызванную высокой температурой проведения процесса выщелачивания. Для интенсификации кислотного разложения молибденитового концентрата авторы [7] предложили использовать автоклавное выщелачивание молибдена раствором азотной кислоты с последующей фильтрацией и промывкой остатка в виде молибденовой кислоты.

Высокоселективными по сравнению с кислотным разложением являются схемы, в которых молибден выделяется аммиачным раствором в форме молибдата аммония. По данным авторов [3], раствор аммиака быстро растворяет триоксид молибдена, обеспечивая высокую степень извлечения. Однако помимо триоксида молибдена в отработанном катализаторе содержатся молибдаты, которые малорастворимы в растворе аммиака. В связи с этим авторы [10] полагают, что наиболее целесообразно извлечение молибдена растворами щелочи, которые легко разлагают молибдаты. По данным их исследований вместо водных растворов следует использовать расплавы гидроксидов щелочных металлов, что позволяет значительно интенсифицировать процесс вскрытия отработанных катализаторов.

Анализ рассмотренных литературных источников показал, что выбор наилучшего способа извлечения молибдена на основании представленной информации невозможен, поскольку исследования проводили в различных условиях и с различными сырьевыми источниками. Поэтому целью настоящей работы была выбрана задача сравнительного анализа процессов кислотного и щелочного извлечения молибдена на примере переработки оксидного железо-молибденового катализатора конверсии метанола. По химическому составу этот катализатор представляет собой смесь молибдата железа(III) с триоксидом молибдена. В процессе эксплуатации молибдат железа частично разлагается, а триоксид молибдена необратимо теряется по причине сублимации. В настоящей работе изучены термодинамика и кинетика процесса химического разложения молибдата железа растворами серной кислоты, со-

ды, щелочи и аммиака. В приближении модели «сжимающегося ядра» определены оптимизирующие условия процесса выщелачивания молибдена и выбран оптимальный реагент.

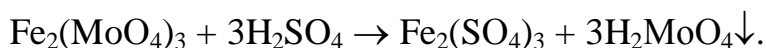
Методика экспериментов. В экспериментах использовали гранулированный методом полусухого прессования молибдат железа(III) стехиометрического состава. Синтез молибдата железа проводили способом постепенного добавления раствора нитрата железа (III) к интенсивно перемешиваемому пропеллерной мешалкой раствору молибдата натрия. Полученную суспензию фильтровали, высушивали при температуре 110 °С и перетирали в порошок. Порошок прессовали при нагрузке в 5 кгс/см².

Спрессованный молибдат железа измельчали и отсеивали на сите с целью отбора частиц с размерами 1 ÷ 3 мм. Затем гранулированный порошок для повышения прочности частиц молибдата железа прокаливали при температуре 500⁰С в течение 24 часов.

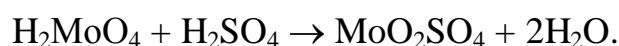
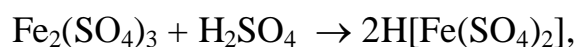
Исследования проводили в модельном циркуляционном реакторе с неподвижной твердой фазой. Навеску гранулированного молибдата железа массой 1,00 г помещали в трубку реактора с внутренним диаметром 10 мм и фиксировали с двух сторон пористыми полимерными фильтрами. Объем жидкой фазы модельного реактора составлял 50 см³. Раствор прокачивали насосом через слой зерен молибдата железа с объемной скоростью 0,2 л/мин (0,042 м/с). Все исследование проводили при температуре 16 ± 1 °С. Содержание Мо (VI) и Fe (III) в растворах определяли фотометрически.

Результаты и их обсуждение. С целью сравнительного анализа теоретически и экспериментально исследовали процессы химического разложения молибдата железа, как основного компонента отработанного железо-молибденового катализатора.

Сернокислотное разложение молибдата железа. Суть сернокислотного разложения молибдата железа описывается химической реакцией:



При избытке серной кислоты также следует учитывать реакции комплексообразования ионов Fe(III) и растворимость молибденовой кислоты:



Согласно этим реакциям, для разделения молибдена и железа необходимо отделить осадок H_2MoO_4 и отмыть его от примеси сульфата железа. Оптимизация этих процессов с целью достижения максимальной степени извлечения молибдена возможна на основании данных диаграмм растворимости, построенных в координатах $\lg S(\text{pH})$, где S – концентрация насыщенных растворов [5, 9].

Согласно рис. 1 (кривая 6), 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 H_2MoO_4 , хотя и растворяется с уменьшением pH , но остается довольно малорастворимым: содержание молибдат-ионов в растворе поддерживается на уровне $10^{-6} \div 10^{-3}$ моль/л.

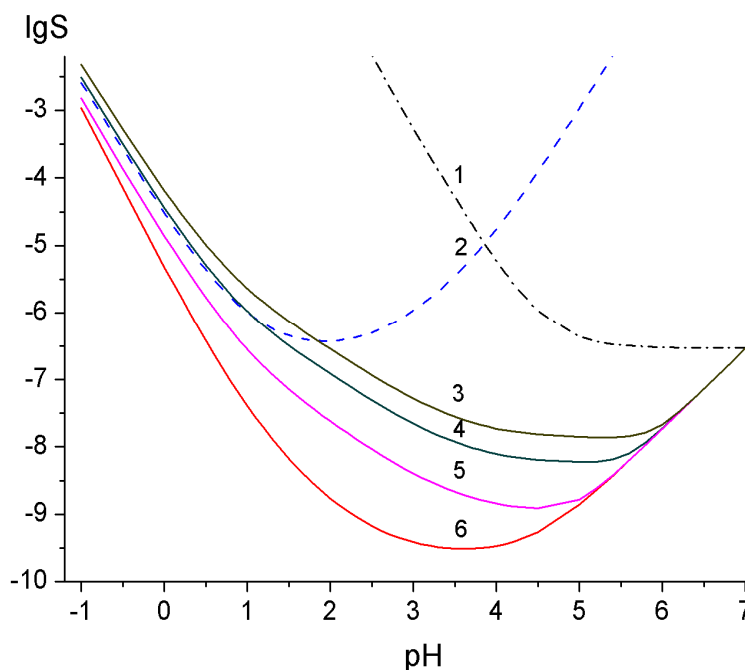


Рис. 1 – Фрагмент диаграммы растворимости осадков: 1 – $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 2 – H_2MoO_4 , 3 – 6 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ в водных растворах при комнатной температуре и содержании Na_2SO_4 : 3 – 3,0, 4 – 1,0, 5 – 0,1, 6 – 0 (моль/л).

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 H_2MoO_4 не образуется, так как не достигается его значение PP по причине низких концентраций молибдат-ионов в насыщенном растворе молибдата железа. Очевидно, что в таких условиях кислотное разложение молибдата железа, например, азотной или соляной кислотами практически нецелесообразно, так как никакого разделения железа и молибдена не достигается.

Этот вывод кардинально меняется в случае использования для разложения молибдата железа серной кислоты.

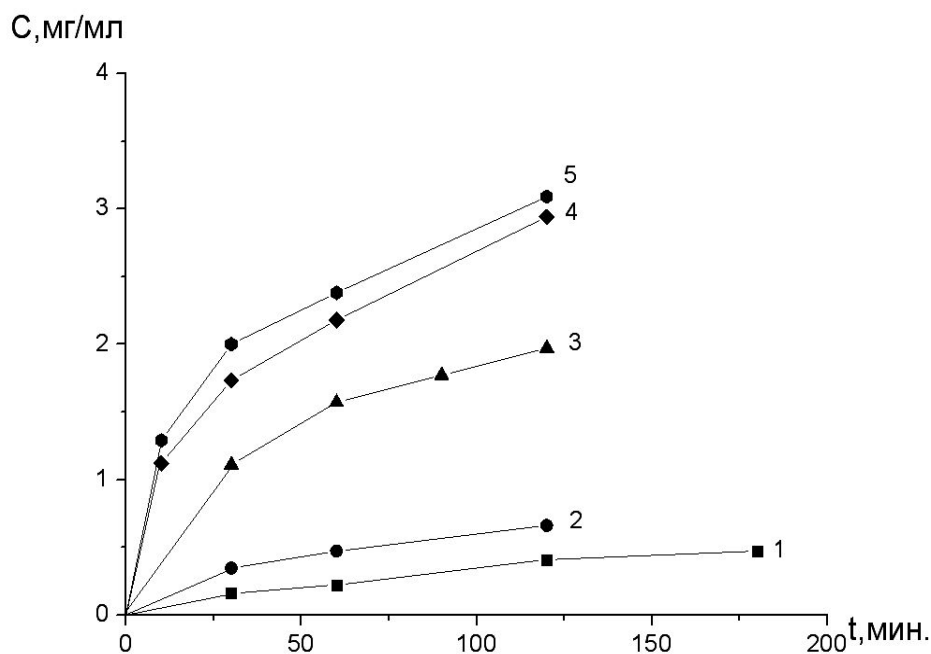
На рис. 1 (кривые 3 – 5) показаны диаграммы растворимости молибдата железа при различном содержании в растворах сульфат-ионов. Расчеты показывают, что при $C > 0,8$ моль/л кривые растворимостей молибденовой кислоты и молибдата железа пересекаются и поэтому возможна ситуация, когда растворимость осадка 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 не рационально по причине растворения H_2MoO_4 , 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.

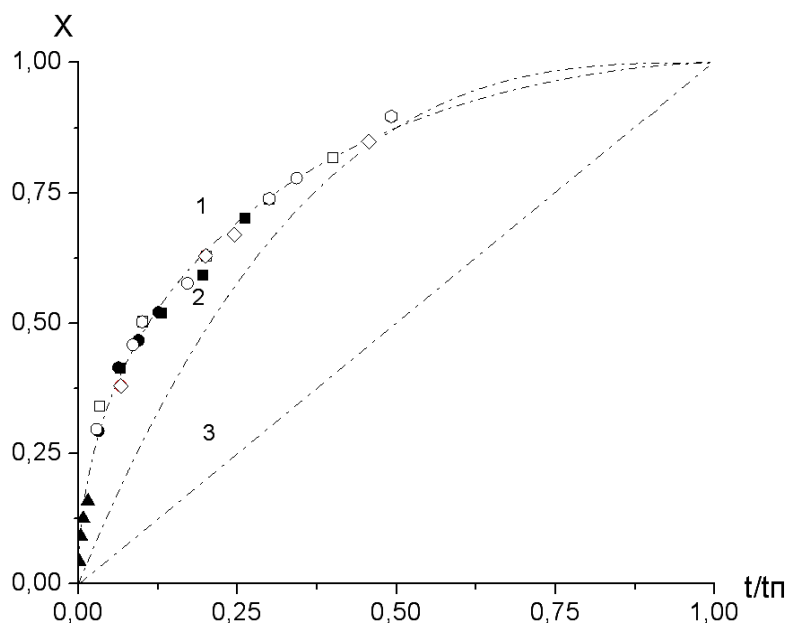
Следует учитывать, что растворимости осадков, как и эффективность гетерогенного процесса химического разложения, определяется не только термодинамическими, но и кинетическими факторами химических реакций и процессов массопереноса. Например, кислотное разложение молибдата железа может быть сильно заторможено 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 представляло интерес экспериментально исследовать процессы растворения в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{MoO}_4^{2-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}^+$.

На рис. 2а представлены результаты исследований кинетики 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.



а



б

Рис. 2 – Результаты исследования кинетики сернокислотного разложения молибдата железа: а) кинетические кривые выщелачивания железа растворами H_2SO_4 (2, 3) и смеси H_2SO_4 с Na_2SO_4 (1, 4 и 5): 1 – смесь 0,1 М H_2SO_4 и 1,0 М Na_2SO_4 , 2 – 0,1 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 ; б) сопоставление экспериментальных данных по извлечению железа растворами H_2SO_4 с теоретическими зависимостями $X(t/t_n)$ при лимитирующих стадиях диффузии через слой продукта (1), химической реакции (2) и внешней диффузии (3).

Исключение составили данные по разложению молибдата железа в смесях 0,1 М H_2SO_4 с сульфатом натрия (рис. 2а, 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 этих данных было найдено при измерении кислотности растворов: добавление к 0,1 М раствору H_2SO_4 сульфата натрия обуславливает увеличение рН до 1,6 ед. по причине связывания части H^+ в малодиссоциирующие ионы 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. 2а, кривые 3 – 5). Кислотность 0,5 М раствора H_2SO_4 в присутствии избытка Na_2SO_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 оптимизирующего воздействия и интенсифицировать процесс кислотного разложения молибдата железа необходимы данные о лимитирующей стадии исследуемого гетерогенного процесса. Очевидно, что после образования пленки гидратированного триоксида молибдена на поверхности частиц молибдата железа процесс выщелачивания возможно рассматривать как совокупность ряда стадий диффузии и химической реакции. В приближении модели «сжимающегося ядра» время достижения заданной степени превращения может быть определено по уравнению [10]:

$$t = t_{\text{п1}}X + t_{\text{п2}}\left(1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)\right) + t_{\text{п3}}\left(1 - (1 - X)^{1/3}\right), \quad (1)$$

где X – степень превращения твердого реагента, $t_{\text{п1}}$, $t_{\text{п2}}$ и $t_{\text{п3}}$ – характерные времена, определяющие вклады в полную длительность процесса соответственно внешней диффузии реагента в приповерхностном слое раствора, внутренней диффузии в слое инерта и химической реакции на поверхности твердого реагента.

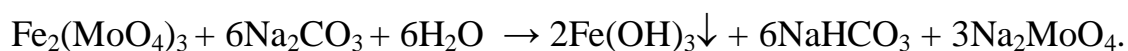
Первый, второй и третий члены этого уравнения определяют вклады, соот-

ветственно, 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. 4.

Там же показаны данные рис. 2 и рис. 3 кинетических исследований по выщелачиванию железа.

Как видно из рис. 2б, 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. 2б, кривая 1). Такое совпадение позволяет сделать вывод, что лимитирующей стадией процесса является стадия диффузии реагентов через слой осадка молибденовой кислоты. 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 с ними координационную связь. Поскольку 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.

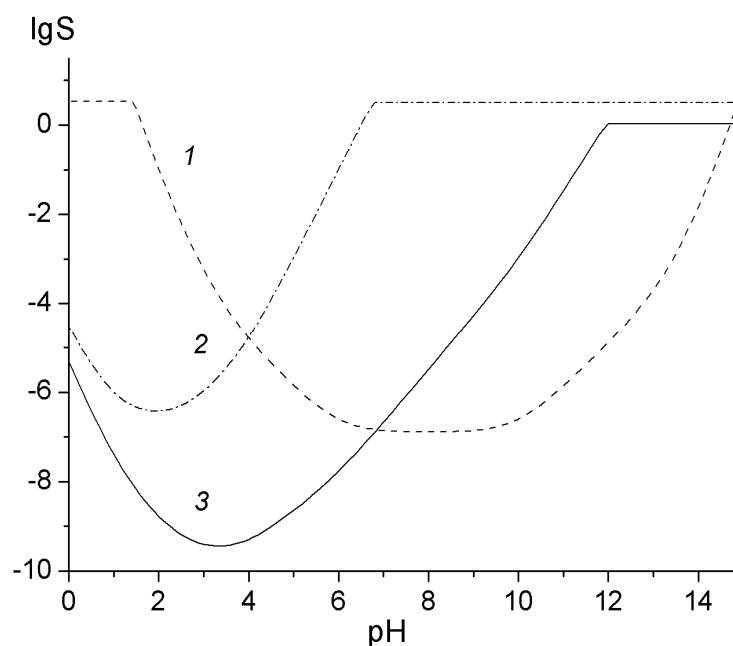
Разложение молибдата железа растворами Na_2CO_3 . Как известно, в водных растворах карбонат-ионы подвергаются гидролизу с образованием ионов HCO_3^- и OH^- . В их концентрированных растворах содержание OH^- -ионов может увеличиваться до 10^{-2} моль/л. Поэтому суммарная реакция химического превращения молибдата железа в растворе соды может быть представлена в виде:



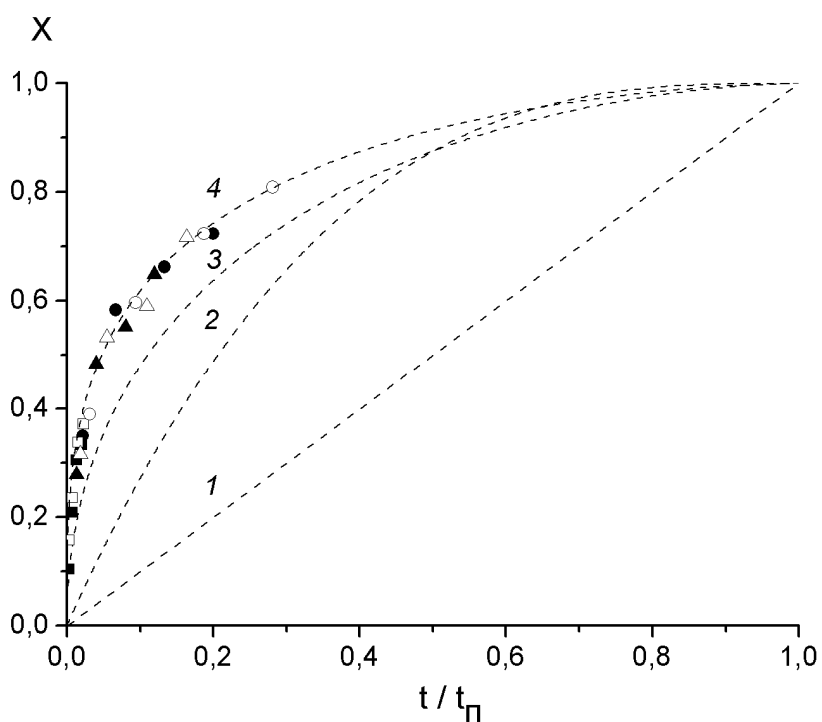
Очевидно, что эта реакция позволяет разделить ионы железа и молибдена за счет образования малорастворимого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и относительно высокой растворимости Na_2MoO_4 . Согласно диаграммам растворимости рассматриваемых осадков (рис. 3а), наибольшую растворимость $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ можно обеспечить в щелочных растворах.

При условии $\text{pH} > 7$ наиболее стабильной твердой фазой становится $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а осадок H_2MoO_4 полностью растворяется. Исследования кинетики содового разложения молибдата железа 0,1 ÷ 1,0 М растворами соды показали, что по мере увеличения продолжительности выщелачивания и concentra-

ции соды степень извлечения молибдена закономерно увеличивается.



а



б

Рис. 3 – Диаграммы растворимости: а – осадков $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (1), H_2MoO_4 (2), $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (3), б – сопоставление экспериментальных данных по выщелачиванию молибдена растворами соды с теоретическими зависимостями $X(t/t_n)$ при лимитирующих стадиях внешней диффузии (1), химической реакции (2) и диффузии через слой продукта при $C_{\text{OH}^-} = \text{const}$ (3) и диффузии через слой продукта при $C_{\text{OH}^-} = f(X)$ (4).

Для определения лимитирующей стадии процесса нами были построены теоретические зависимости $X(t/t_n)$ по уравнению (1) для стадий химической реакции, внешней и внутренней диффузии (рис. 3б, кривые 1 – 3). Сопоставление экспериментальных данных с теоретическими зависимостями $X(t/t_n)$ показало, что они не совпадают ни с одной из кривых $X(t/t_n)$ даже в предположении, что в ходе выщелачивания изменяются лимитирующие стадии процесса. По нашему мнению, основной причиной наблюдаемого несоответствия закономерностей содового выщелачивания модели «сжимающегося ядра» является то, что концентрация выщелачиваемого реагента (а именно ОН-ионов, которые образуются в результате гидролиза ионов CO_3^{2-}) не остается постоянной, как это требуют условия модели. Дело в том, что равновесие реакции гидролиза зависит от степени превращения молибдата железа, поскольку в результате выщелачивания в растворе накапливаются ионы HCO_3^- , влияющие на степень гидролиза карбонат-ионов. Используя выражение для константы гидролиза и выразив концентрацию HCO_3^- через степень превращения молибдата железа и безразмерный радиус его частиц ($z = R/R_0$ и $X = 1 - z^3$), концентрацию ОН-ионов можно описать уравнением:

$$C_{\text{OH}^-} = \alpha \frac{C_0}{1 - z^3}, \quad (2)$$

где C_0 – начальная концентрация Na_2CO_3 , α – константа для данных условий эксперимента, которая объединяет константу гидролиза, коэффициенты активности ионов, массу молибдена в навеске разлагаемого молибдата железа, объем раствора и молярную массу молибдата железа.

С учетом формулы (2) нами были получены новые уравнения, описывающие время достижения заданной степени превращения в приближении модели «сжимающегося ядра» при условии $C_{\text{OH}^-} = f(X)$:

- для внешнелдффузионного режима:

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

- для внутрдиффузионного режима:

$$\frac{t}{t_n} = 1 - 1,25(1 - X)^2 + 1,5(1 - X)^{5/3} + 2,5(1 - X) - 3,75(1 - X)^{2/3}, \quad (4)$$

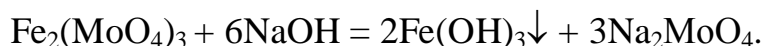
- для кинетического режима:

$$\frac{t}{t_n} = 1 - \frac{4}{3}(1 - X)^{1/3} + \frac{1}{3}(1 - X)^{4/3}, \quad (5)$$

Сопоставление экспериментальных данных рис.4а по выщелачиванию молибдена растворами соды с новыми зависимостями $X(t/t_n)$ показало, что они совпадают только с $X(t/t_n)$ -кривой для лимитирующей стадии внутренней диффузии (рис. 3б, кривая 4).

Таким образом, в условиях проточного реактора при скорости движения раствора не менее 0,04 м/с лимитирующей стадией процесса содового выщелачивания молибдена из молибдата железа является стадия диффузии реагентов через слой осадка гидроксида железа. Очевидно, что в качестве таких реагентов следует рассматривать ионы OH^- , MoO_4^{2-} или CO_3^{2-} . Учитывая, что радиус иона MoO_4^{2-} (0,345 нм) в 2,3 раза больше радиуса гидроксид-иона (0,153 нм) и в 1,3 раза больше радиуса карбонат-иона (0,26 нм), можно предположить, что наименьшей подвижностью обладают ионы MoO_4^{2-} .

Разложение молибдата железа растворами щелочи. Разложение молибдата железа щелочью описывается уравнением:



На рис. 4 представлены результаты проведенных исследований по кинетике извлечения молибдена из молибдата железа растворами NaOH.

Установлено, что экспериментальные данные по выщелачиванию молибдена растворами щелочи для всех изученных концентраций хорошо совпадают с теоретической зависимостью $X(t/t_n)$ для внутридиффузионного режима в приближении классической модели «сжимающегося ядра». 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 [4].

Следует отметить, что модель исследуемого процесса включает, как минимум, стадии диффузии двух реагентов – гидроксид-ионов и молибдат-ионов.

К сожалению, данные рис. 5 не позволяют получить ответ на вопрос, диффузия какого иона является скоростьюопределяющим процессом.

Учитывая, что радиус иона MoO_4^{2-} в 2,3 раза больше радиуса гидроксид-иона, можно предположить, что лимитирующей стадией процесса должна являться диффузия молибдат-ионов в слое инерта на поверхности зерна ка-

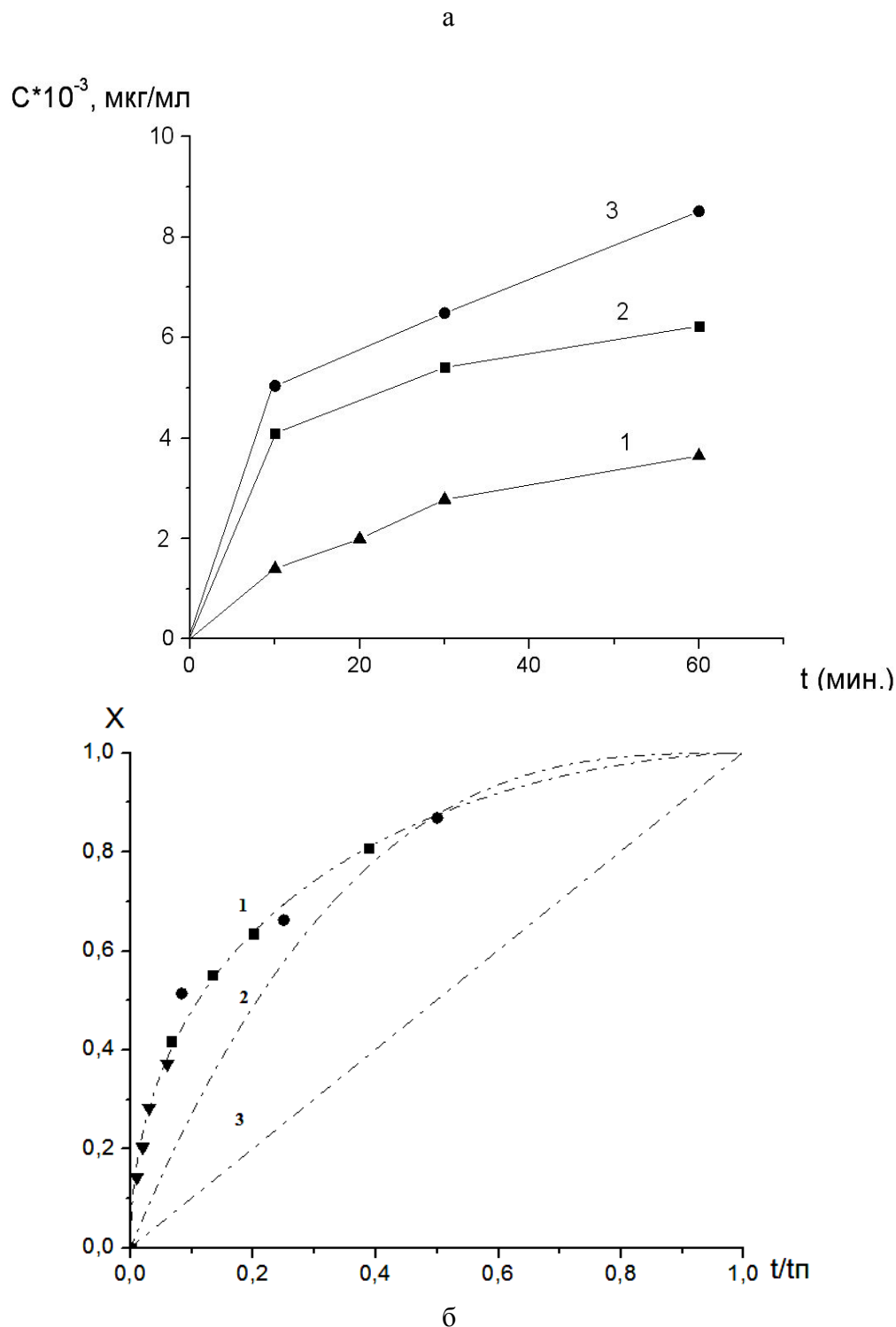


Рис. 4 – Результаты исследования кинетики щелочного разложения молибдата железа: а – кинетические кривые выщелачивания молибдена растворами NaOH с концентрациями 0,1 (1), 0,5 (2) и 1,0 (3) моль/л; б – Сопоставление экспериментальных данных по извлечению молибдена растворами NaOH с теоретическими зависимостями $X(t/t_n)$ при лимитирующих стадиях диффузии через слой инерта (1), химической реакции (2) и внешней диффузии (3).

Разложение молибдата железа растворами аммиака. Разложение

молибдат железа в аммиачных средах описывается уравнением:



Результаты исследований кинетики извлечения молибдена из молибдата железа растворами NH_4OH показаны на рис. 5.

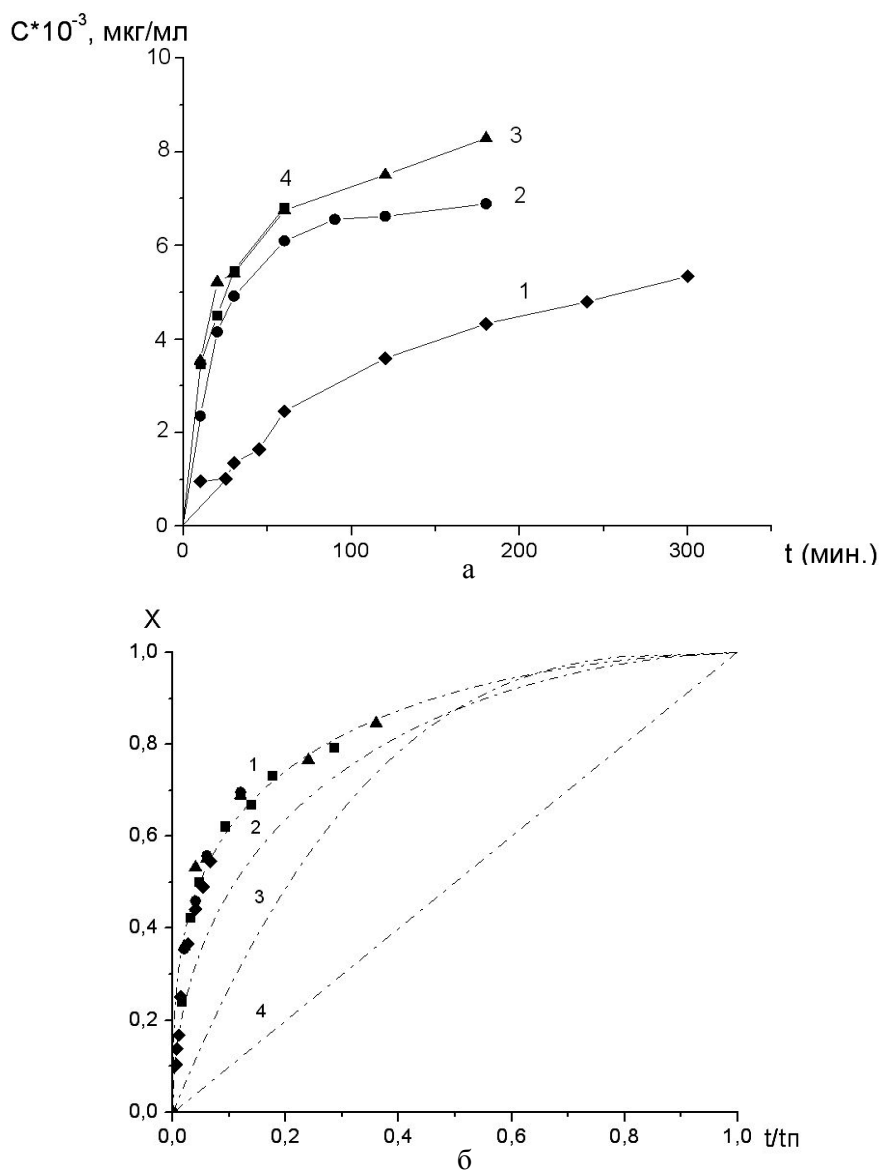


Рис. 5 – Результаты исследования кинетики аммиачного разложения молибдата железа: а – кинетические кривые выщелачивания молибдена растворами NH_4OH с концентрациями 0,18 (1), 0,9 (2), 1,8 (3) и 9,0 (4) моль/л; б – сопоставление экспериментальных данных по аммиачному выщелачиванию молибдена с теоретическими зависимостями $X(t/t_n)$ при лимитирующих стадиях диффузии через слой продукта при $C_{\text{OH}^-} = f(X)$ (1), диффузии через слой продукта при $C_{\text{OH}^-} = \text{const}$ (2), химической реакции (3) и внешней диффузии (4).

Также как и в случае содового выщелачивания, экспериментальные дан-

ные для аммиачного выщелачивания не совпали ни с одной из теоретических кривых $X(t/t_n)$ модели «сжимающегося ядра».

Очевидно, что в растворах аммиака, как и в растворах соды, концентрация гидроксид-ионов по мере протекания реакции химического разложения не остается постоянной. Если в растворах соды концентрация OH^- -ионов контролируется равновесием процесса гидролиза карбонат-ионов, то в растворах аммиака их содержание определяется равновесием реакции диссоциации NH_4OH . Используя выражение для константы диссоциации NH_4OH и выразив концентрацию ионов NH_4^+ через степень превращения молибдата железа и безразмерный радиус его частиц, нами было показано, что концентрацию OH^- -ионов можно описать таким же уравнением, как и уравнение (2), с тем отличием, что C_0 – начальная концентрация раствора аммиака.

Поэтому для описания кинетических данных аммиачного выщелачивания использовали уравнения (3) – (5) для модели «сжимающегося ядра» при условии $C_{\text{OH}^-} = f(X)$. Было найдено, что все экспериментальные точки хорошо совпадают с теоретической зависимостью $X(t/t_n)$ для внутридиффузионного режима (рис. 5б, кр. 1).

С точки зрения общепринятых представлений в качестве лимитирующей стадии процесса следует рассматривать диффузию наиболее крупных частиц. Для аммиачного выщелачивания можно предположить, что кроме диффузии молибдат-ионов скорость процесса может контролироваться также и скоростью диффузии молекул NH_4OH . Дело в том, что концентрации молекул NH_4OH и ионов OH^- в выщелачивающих растворах отличаются почти на пять порядков. Поэтому 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 [4].

Сравнительный анализ способов выщелачивания молибдена. Для сравнения эффективностей рассмотренных способов выщелачивания молибдена на рис. 6 представлены результаты сопоставления значений времени полного превращения молибдата железа с обратными концентрациями выщелачивающих реагентов.

Сумма радиусов ионов NH_4^+ (0,159 нм) и OH^- (0,153 нм) сопоставима с радиусом ионов MoO_4^{2-} . Однако отсутствие избыточного заряда на молекуле NH_4OH может существенно изменить ее скорость перемещения в матрице инерта.

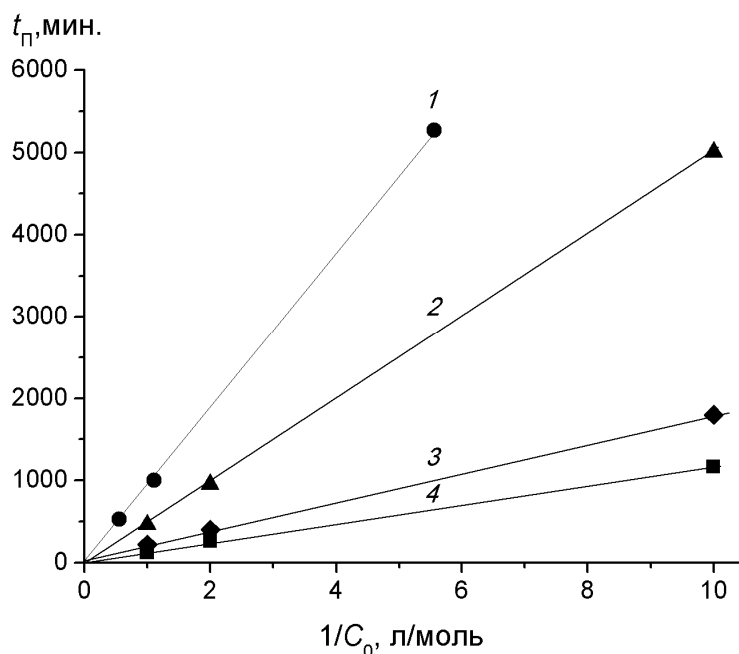


Рис. 6 – Зависимость времени полного превращения твердого реагента от обратной концентрации выщелачивающего раствора: 1 – NH_4OH , 2 – H_2SO_4 , 3 – Na_2CO_3 , 4 – NaOH .

Как известно [10], в приближении модели «сжимающегося ядра» для процесса с лимитирующей стадией диффузии через слой твердого продукта время полного превращения твердого реагента определяется уравнением:

$$t_{\text{П}} = \frac{R_0^2 n_0}{6DC_0},$$

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 $t_{\text{П}}(1/C_0)$ 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. Установлено, что для всех изученных реагентов зависимости $t_{\text{П}}(1/C_0)$ линейны и проходят через начало координат. Из сравнения углов наклона этих прямых следует, что эффективность (скорость) процесса разложения молибдата железа растворами реагентов с равными концентрациями изменяется в ряду: $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{OH}$.

Таким образом, наиболее интенсивно процесс выщелачивания молибде-

на протекает в случае использования растворов NaOH. По причине хорошей растворимости щелочи представляется возможным интенсифицировать процесс выщелачивания за счет применения ее концентрированных растворов. Однако увеличение концентрации щелочи возможно только до определенных пределов по причине возможного ухудшения качества целевого продукта из-за его загрязнения примесями железа. Согласно диаграмме растворимости (рис. 3а), с ростом pH увеличивается растворимость осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и поэтому применение для выщелачивания растворов NaOH с концентрациями выше 1 моль/л ($\text{pH} \geq 14$) приведет к накоплению в растворе значительного количества примеси железа. На стадии кристаллизации молибдата натрия такая примесь соли железа также попадет в осадок, ухудшая качество получаемого реактива.

В отличие от растворов NaOH, в процессе содового выщелачивания молибдена кислотность растворов не превышает $\text{pH} \sim 12$.

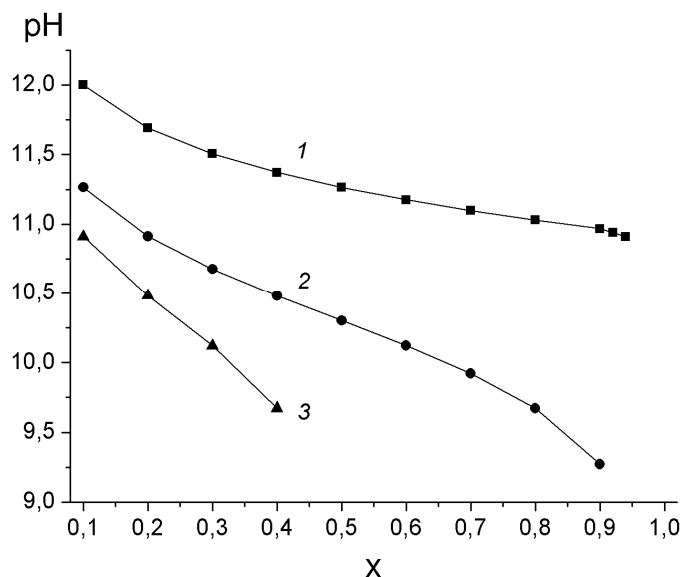
На рис. 7а показаны примеры изменения кислотности в процессе разложения молибдата железа 1,0 М растворами Na_2CO_3 при различных соотношениях массы молибдата железа и объема раствора соды.

В расчетах учитывали, что по мере протекания процесса выщелачивания в растворе накапливаются ионы HCO_3^- , которые влияют на равновесие реакции гидролиза Na_2CO_3 , а значит и на концентрацию OH-ионов. Поскольку содержание ионов HCO_3^- определяется степенью превращения молибдата железа, то данные по изменению pH были сопоставлены со степенью превращения $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Согласно рис. 7а, с ростом степени превращения молибдата железа содержание гидроксид-ионов непрерывно уменьшается и при условии $T : Ж \geq 1 : 50$ г/мл и $X = 1$ значение pH достигает 10,9 ед. Как следует из диаграммы растворимости гидроксида железа (рис. 3а, кривая 1), при $\text{pH} \leq 10,9$ концентрация ионов железа остается на уровне $\sim 10^{-6}$ моль/л.

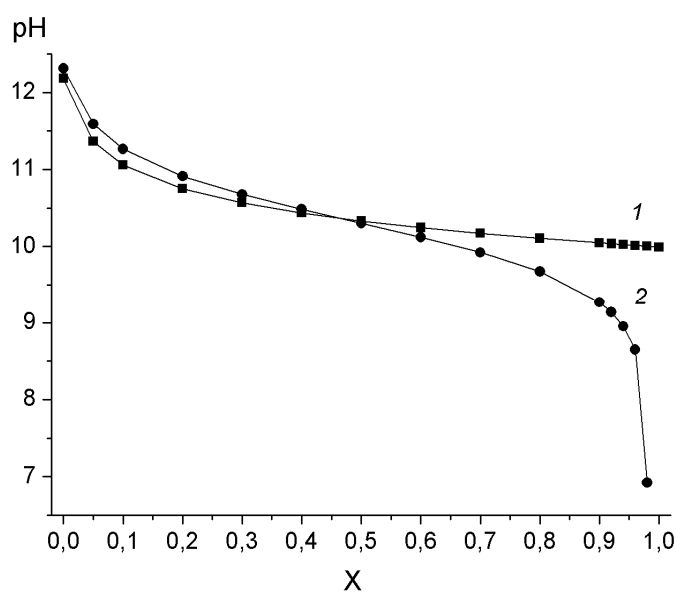
Таким образом можно сделать вывод, что применение растворов кальцинированной соды для выщелачивания молибдена из молибдата железа позволит гарантированно избежать загрязнения растворов примесью железа. Повышение концентрации раствора соды до его насыщения (при 20 °C растворимость соды в воде составляет 17,7 масс. % или 1,987 моль/л) приведет к росту pH всего лишь до 12,3 ед., что не повлияет заметным образом на содержание примеси железа.

Таким образом, сода по сравнению со щелочью представляется более выгодным реагентом для выщелачивания молибдена из железосодержащего

сырья. По окончании выщелачивания в растворе будет содержаться смесь молибдата и карбоната натрия. Очевидно, что их разделение возможно осуществить способом кислотного разложения соды и осаждения молибдена в виде малорастворимого $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.



а



б

Рис. 7 – Результаты расчетов изменения pH растворов в процессе выщелачивания: а – изменение pH 1,0 М растворов соды в процессе разложения молибдата железа в зависимости от степени его превращения при соотношениях Т : Ж = 1 : 50 (1), 1 : 10 (2) и 1 : 5 г/мл (3); б – изменение pH 13,5 М раствора аммиака (1) и 2,0 М раствора соды (2) в процессе разложения $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ в зависимости от степени его превращения при соотношении Т : Ж = 1 : 5.

Избежать стадии нейтрализации щелочного раствора молибдена возможно, по нашему мнению, при аммиачном выщелачивании. Согласно данным рис. 6, при использовании концентрированных растворов аммиака время полного превращения молибдата железа возможно уменьшить на порядок. На рис. 7б показано изменение рН в процессе выщелачивания молибдата железа концентрированными растворами аммиака и соды. Согласно этим данным, при соотношении $T : Ж = 1 : 5$ г/мл концентрация $ОН$ -ионов в 13,5 М растворе аммиака в процессе выщелачивания приблизительно такая же, как и в насыщенном растворе соды, а при $X > 0,5$ становится даже больше. Резкое уменьшение рН раствора соды обусловлено ее расходом в реакции с молибдатом железа, что потребует увеличения ее содержания в процессе выщелачивания или уменьшения задаваемого соотношения $T : Ж$.

По окончании аммиачного выщелачивания растворы будут содержать смесь молибдата аммония с избытком аммиака, который возможно легко отделить на стадии выпаривания растворов при их кристаллизации. Преимуществом аммиачного выщелачивания также является то, что поддержание кислотности на уровне $pH \sim 10$ гарантированно позволяет избежать загрязнения выщелачивающих растворов солями железа (диаграмма растворимости на рис. 3а). Также способ аммиачного выщелачивания обладает тем преимуществом, что в нем отсутствует стадия отмывки осадков от ионов натрия. Как известно, выделение из растворов и промывка осадков от примесных электролитов в промышленных условиях всегда сопровождается потерями целевого продукта. Если же переработка отработанных молибденсодержащих катализаторов осуществляется в связи их репроцессингом, т.е. получаемую соль молибдена планируется использовать в синтезе нового катализатора, то содержание в ней примеси ионов натрия является важным параметром.

Известно [11], например, что примеси ионов натрия в количестве более 0,2 масс. % обуславливает резкое уменьшение удельной поверхности железомолибденового катализатора по причине образования такого соединения, как $NaFe(MoO_4)_2$.

Альтернативный способ кислотного разложения молибдата железа возможен при условии, что концентрация сульфат-ионов поддерживается на уровне не менее 0,8 моль/л, а кислотность раствора – не более 0,1 моль/л. Для интенсификации процесса необходимо увеличивать температуру и концентрации серной кислоты и сульфата натрия. Однако применение растворов кислоты с концентрациями выше 1 моль/л и повышение температуры нецеле-

сообразно по причине увеличения растворимости целевого продукта этого процесса – гидратированного триоксида молибдена. Следует отметить очевидный недостаток данного способа извлечения молибдена: на стадии промывки осадка образуются в большом количестве растворы разбавленной серной кислоты с примесью соли молибдена.

Выводы.

По данным кинетических исследований скорость процесса разложения молибдата железа растворами реагентов с равными концентрациями изменяется в ряду: $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{OH}$.

Термодинамические расчеты показали, что выщелачивание молибдена из молибдата железа рационально проводить при $\text{pH } 12 \div 13$, поскольку при $\text{pH} > 13$ увеличивается степень загрязнения растворов молибдена примесью железа. Также данные термодинамического анализа показали, что кислотное разложение молибдата железа азотной или соляной кислотами нецелесообразно, так как разделение железа и молибдена не достигается. Установлено, что разложение молибдата железа растворами серной кислоты возможно только при добавлении в растворы избытков сульфата натрия или аммония.

Сравнительный анализ рассмотренных способов выщелачивания молибдена с учетом оптимизации последующих стадий выделения целевого продукта (соли молибдена) показал, что лучшим реагентом следует считать концентрированный раствор аммиака.

Список литературы: 1. Михнев А.Д. Извлечение молибдена и никеля из отработанных катализаторов / А.Д. Михнев, Г.Л. Пашков, С.В. Дроздов // Цветные металлы. – 2000. – № 11-12. – С. 90 – 93. 2. Перехода С.П. Кинетика выщелачивания триоксида молибдена из отработанного катализатора растворами карбоната натрия / С.П. Перехода, Ю.А. Лайнер, Е.Ю. Невская // Химическая технология. – 2006. – № 11. – С. 23 – 26. 3. Medvedev A.S. Sublimation of molybdenum trioxide from exhausted catalysts employed for the purification of oil products / A.S. Medvedev, N.V. Malochkina // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2007. – Vol. 48. – P. 114 – 117. 4. Самчильев И.С. Извлечение молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора способом “мокрого” выщелачивания / [И.С. Самчильев, И.В. Скар, А.Н. Абрамова, Н.В. Николенко] // Вопросы химии и хим. технологии. – 2013. – № 5. – С. 155 – 162. 5. Самчильев И.С. Сернокислотный передел отработанного железо-молибденового катализатора. Термодинамический и кинетический анализ процесса выщелачивания / [И.С. Самчильев, А.Е. Кирпкина, Н.В. Николенко, А.О. Костынюк] // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – № 2. – С. 43 – 49. 6. Абрамов А.А. Обогащение руд цветных металлов / А.А. Абрамов, С.Б. Леонов. – М.: Недра, 1991. – 407 с. 7. Никитина Л.С. Разложение молибденитовых продуктов азотной кислотой / Л.С. Никитина // Цветные металлы. – 1983. – № 4. – С. 64 – 71. 8. Кушихов Х.Б. Извлечение молибдена и других ценных компонентов из отработанных катализаторов нефтепереработки / Х.Б. Кушихов, Д.Л. Шогенова, З.А. Жаникаева //

Новые технологии в науке о Земле: II Всерос. науч.-практ. конф., 07-12 сент. 2012 г.: материалы конф. – Нальчик, 2012. – С. 238 – 243. **9.** *Nikolenko N.V.* The calculation of the thermodynamic equilibrium in $\text{Fe}^{3+} / \text{MoO}_4^{2-} / \text{H}^+(\text{OH}^-) / \text{H}_2\text{O}$ system and determination of reasonable conditions for iron molybdate deposition / [*N.V. Nikolenko, A.O. Kostynjuk, Yu.V. Kalashnikov, E.A. Chemeris*] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – Vol. 85. – № 12. – P. 1814 – 1819. **10.** *Цапева З.М.* Теоретические основы химической технологии / *З.М. Цапева, Е.И. Орлова.* – К.: Вища школа, 1986. – 271 с. **11.** *Ivanov K.* Oxidation of methanol on sodium modified Mo-based catalysts / [*K. Ivanov, S. Krustev, P. Litcheva, I. Mitov*] // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2000. – Vol. 130. – Part 4. – P. 3597 – 3602.

References: **1.** *Mihnev A.D.* Izvlechenie molibdena i nikelja iz otrabotannyh katalizatorov (The extraction nickel and molybdenum from waste catalyst) / *A.D. Mihnev, G.L. Pashkov, S.V. Drozdov* // Cvetnye metally. – 2000. – № 11-12. – S. 90 – 93. (in Russian). **2.** *Perehoda S.P.* Kinetika vyshhelachivaniya trioksida molibdena iz otrabotannogo katalizatora rastvorami karbonata natrija (Leaching kinetics molybdenum trioxide from waste catalyst by sodium carbonate solutions) / *S.P. Perehoda, Ju.A. Lajner, E.Ju. Nevskaja* // Himicheskaja tehnologija. – 2006. – № 11. – S. 23 – 26. (in Russian). **3.** *Medvedev A.S.* Sublimation of molybdenum trioxide from exhausted catalysts employed for the purification of oil products / *A.S. Medvedev, N.V. Malochkina* // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2007. – Vol. 48. – P. 114 – 117. **4.** *Samchileev I.S.* Izvlechenie molibdena iz otrabotannogo zhelezo-molibdenovogo katalizatora sposobom “mokrogo” vyshhelachivaniya (Molybdenum extraction from waste iron-molybdenum catalyst by means of “wet” leaching) / [*I.S. Samchileev, I.V. Sknar, A.N. Abramova, N.V. Nikolenko*] // Voprosy himii i him. tehnologii. – 2013. – № 5. – S. 155 – 162. (in Russian). **5.** *Samchileev I.S.* Sernokislотноy peredel otrabotannogo zhelezo-molibdenovogo katalizatora. Termodinamicheskij i kineticheskij analiz processa vyshhelachivaniya (Sulfuric treatment waste iron-molybdenum catalyst. Thermodynamic and kinetic analysis of leaching process) / [*I.S. Samchileev, A.E. Kirpikina, N.V. Nikolenko, A.O. Kostynjuk*] // Voprosy himii i himicheskoy tehnologii. – 2014. – № 2. – S. 43 – 49. (in Russian). **6.** *Abramov A.A.* Obogashhenie rud cvetnyh metallov (Concentration of colored metals) / *A.A. Abramov, S.B. Leonov.* – Moscow: Nedra, 1991. – 407 s. (in Russian). **7.** *Nikitina L.S.* Razlozhenie molibdenitovyh produktov azotnoj kislotoj (The decomposition of molybdenite products by nitric acid) / *L.S. Nikitina* // Cvetnye metally. – 1983. – № 4. – S. 64 – 71. (in Russian). **8.** *Kushhov H.B.* Izvlechenie molibdena i drugih cennyh komponentov iz otrabotannyh katalizatorov neftepererabotki (The molybdenum extraction and other costly components from waste catalyst for oil refining) / *H.B. Kushhov, D.L. Shogenova, Z.A. Zhanikaeva* // Novye tehnologii v nauke o Zemle: II Vse-ros. nauch.-prakt. конф., 07-12 сент. 2012 г.: материалы конф. – Нальчик, 2012. – С. 238 – 243. (in Russian). **9.** *Nikolenko N.V.* The calculation of the thermodynamic equilibrium in $\text{Fe}^{3+} / \text{MoO}_4^{2-} / \text{H}^+(\text{OH}^-) / \text{H}_2\text{O}$ system and determination of reasonable conditions for iron molybdate deposition / [*N.V. Nikolenko, A.O. Kostynjuk, Yu.V. Kalashnikov, E.A. Chemeris*] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – Vol. 85, № 12. – P. 1814 – 1819. **10.** *Careva Z.M.* Teoreticheskie osnovy himicheskoy tehnologii (Theoretical basis of chemical technology) / *Z.M. Careva, E.I. Orlova.* – Kyiv: Vyshha shkola, 1986. – 271 s. (in Russian). **11.** *Ivanov K.* Oxidation of methanol on sodium modified Mo-based catalysts / *K. Ivanov, S. Krustev, P. Litcheva, I. Mitov* // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2000. – Vol. 130. – Part 4. – P. 3597 – 3602.

Поступила (Received) 09.07.15