

Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний університет»
Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний університет»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Самчилєєв Ілля Сергійович

УДК 66.097.3–039.672

ДИСЕРТАЦІЯ

Комплексна переробка залізо- та молібденовмісної вторинної сировини з одержанням неорганічних сполук молібдену та феруму

05.17.01 – технологія неорганічних речовин

16 – Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело _____ І.С. Самчилєєв

Науковий керівник: Ніколенко Микола Васильович, доктор хімічних наук, професор

Дніпро – 2018

АНОТАЦІЯ

Самчилєєв І. С. Комплексна переробка залізо- та молібденовмісної вторинної сировини з отриманням неорганічних сполук молібдену та феруму. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 «Технологія неорганічних речовин» (16 – Хімічна та біоінженерія). – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, 2018.

Дисертаційну роботу присвячено встановленню закономірностей процесу комплексної переробки залізо- і молібденовмісної вторинної сировини і розробки на їх основі технологічних параметрів отримання неорганічних сполук молібдену і заліза. У роботі розглядаються фізико-хімічні процеси вилуговування молібдену розчином аміаку, соди, лугу і сульфатної кислоти з наступним визначенням технологічно доцільного реагенту.

Молібден знаходить широке застосування в сучасній техніці. З усієї кількості молібдену, що споживається промисловістю, до 85 % використовується в металургії для виробництва чавунів, сталей та сплавів з кольоровими металами. Близько 5 % молібдену випускають у вигляді дроту, прутків і листа для електро- та радіотехнічної промисловості. Решта – 10 % – застосовується у виробництві хімічних реактивів, каталізаторів і активаторів каталізу в процесах крекінгу, риформінгу, алкілування тощо. Багатьом країнам, у тому числі й Україні, доводиться імпортувати молібден. Тому вилучення молібдену із вторинних сировинних джерел є актуальним завданням.

Серед молібденовмісних промислових відходів особливо слід відзначити відпрацьовані каталізатори. Високі темпи використання каталітичних процесів в останні десятиліття призвели до значного збільшення використання каталізаторів, до складу яких входить молібден. Ці каталізатори мають відносно короткий термін служби, не більше 1,5–2 років.

Основною причиною їх дезактивації є руйнування гранул і часткове видалення активного компонента з поверхні каталізатора. У цьому відношенні виникає питання про їх утилізацію чи переробку для вилучення цінного молібдену.

Аналіз патентів та наукової літератури свідчить, що всі відомі способи вилучення молібдену базуються або на термічному перегоні триоксиду молібдену при температурах вище 800°C (пірометалургійний спосіб), або на розчиненні молібденовмісної сировини в кислих чи лужних середовищах (гідрометалургійні способи). Реальне вилучення молібдену пірометалургійним способом не перевищує 70 %. Тому такий спосіб доцільний при відносно високому вмісті молібдену в сировині. Гідрометалургійні способи забезпечують вилучення в промислових умовах не менше 90 % молібдену. На жаль, визначити найкращий реагент для вилуговування молібдену на основі літературних джерел неможливо, оскільки всі випробування проводили в різних умовах та з різними сировинними джерелами.

В останнє десятиріччя в УДХТУ проводяться дослідження з розробки технології оксидного залізо-молібденового каталізатора для конверсії метанолу у формальдегід. Залізо-молібденовий каталізатор представляє собою суміш молібден(VI) оксиду з ферум(III) молібдатом із мольним співвідношенням $\text{Mo/Fe} = 2\div 5$. Літературні дані про спосіб вилучення молібдену з такого відпрацьованого каталізатора відсутні, а присутність у його складі сполук феруму ускладнює використання відомих способів вилуговування молібдену. Оскільки повний технологічний цикл синтезу, експлуатації й утилізації каталізатора включає стадію його переробки після втрати необхідної каталітичної активності, то розробка технології переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора є актуальною та представляє собою нетривіальне завдання, рішення якого потребує проведення багатоаспектних досліджень.

Найбільш перспективними для переробки оксидної вторинної сировини є гідрометалургійні методи, оскільки вони дають змогу більш повно вилучити цінний компонент. Для підвищення економічної ефективності запропоновано розглядати процес переробки комплексно, коли цільовими продуктами є не тільки солі молібдену, а й супровідні сполуки феруму.

На підставі термодинамічного аналізу встановлено, що переробка залізо-молібденовмісної сировини можлива як в кислих, так і лужних середовищах, у яких відповідно молібден буде знаходитись або в осаді у формі малорозчинної молібденової кислоти, або в розчині у формі молібдатної солі.

Як об'єкт досліджень використовували синтезований феруму молібдат стехіометричного складу як найбільш близького за хімічним складом до відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора.

Термодинамічний аналіз показує, що в умовах рівноваги в інтервалі рН від 0 до 7 найбільш стабільною твердою фазою є феруму молібдат як фаза з найменшою розчинністю. Мінімум розчинності феруму молібдату досягається при $\text{pH} = 3,5$. З ростом кислотності його розчинність збільшується, але навіть при $\text{pH} = 0$ залишається на рівні 10^{-5} моль/л. Найбільшу розчинність феруму молібдату можливо забезпечити в лужних розчинах. За умови $\text{pH} > 7$ найбільш стабільною твердою фазою стає гідроксид заліза, а осад молібденової кислоти повністю розчиняється, що й зумовлює розчинність феруму молібдату в лужних середовищах.

Для визначення кінетичної моделі процесу проводили аналіз даних з вилуговування з використанням рівнянь Яндера, анти-Яндера, Гінстлінга-Броунштейна, «стискного ядра» та інших. Найкращі результати були отримані в наближенні моделі «стискного ядра».

На відміну від вилуговування молібдену розчинами NaOH закономірності його вилуговування розчинами аміаку не вдається описати за допомогою вище розглянутої моделі. Зіставлення експериментальних даних показало, що вони не збігаються із жодною з цих кривих. На нашу думку,

основна причина таких закономірностей полягає в тому, що в розчинах аміаку навіть за умови його великого надлишку концентрація гідроксид-іонів не може залишатися незмінною, так як у міру накопичення в розчині іонів амонію зменшується ступінь дисоціації NH_4OH . Тому були отримані нові рівняння, що описують час досягнення заданого ступеня перетворення з малодисоціюючим реагентом в моделі «стискного ядра». З нових залежностей випливає, що концентрація OH -іонів залежить не тільки від концентрації аміаку, але також пов'язана функціональною залежністю зі ступенем перетворення сировини. Аналогічні залежності встановлені і для розчинів соди.

Проведено термодинамічні і кінетичні дослідження процесу вилуговування молібдену з попередніми спіканням сировини з кальцинованою содою. Термодинамічний аналіз показав, що спікання соди з феруму молібдатом не викликає його розкладання навіть при $T = 1270 \text{ K}$. Кінетичні дослідження з вилуговування молібдену шляхом попереднього спікання феруму молібдату з содою показали збільшення ступеня перетворення в міру тривалості вилуговування. Такий ефект після спікання сировини з содою можна пояснити двома факторами: по-перше, частковим вилученням молібдену вже на стадії змішування сировини з водним розчином соди і, по-друге, наступним «оновленням» поверхні частинок від шару гідроксиду заліза у процесі прожарювання.

Термодинамічний і кінетичний аналіз процесу розкладання феруму молібдату розчинами сульфатної кислоти свідчать, що процес можливий за умови, коли концентрація сульфат-іонів буде підтримуватися на рівні не менше $0,8 \text{ моль/л}$ і кислотність розчину не буде нижче за $\text{pH} = 1$.

Порівняльний аналіз можливих способів вилуговування молібдену з урахуванням оптимізації за ціною реагенту і наступних стадій виділення цільового продукту показує, що найкращим реагентом слід вважати концентрований розчин аміаку.

Визначені здавані енергії активації процесу вилуговування з використанням аміаку, соди і луги, які склали 21,3, 6,0 і 1,5 кДж/моль відповідно. Відмінність у значеннях енергій активації добре пояснюється тим, що лімітує стадією процесу є дифузія гідроксид-іонів в розчинах лугу і карбонат-іонів в розчинах соди. Для концентрованих розчинів аміаку встановлено ефект збільшення часу повного перетворення частинок катализатора, який може бути обумовлений зменшенням коефіцієнта дифузії молекул аміаку або збільшенням мольної щільності плівки гідроксиду заліза. У зв'язку з цим ефектом зроблено висновок, що збільшення концентрації розчину аміаку при розкладанні молібдату заліза вище 2 моль/л не має значущих переваг.

Показано, що механічне та ультразвукове руйнування шару твердого продукту реакції на поверхні часток твердого реагенту не впливає на механізм процесу вилуговування молібдену, що пояснюється відносно великою швидкістю формування шару продукту реакції порівняно зі швидкістю хімічного розчинення твердого реагенту.

Розроблена технологічна схема аміачної переробки сумішей сполук феруму та молібдену. В умовах ТОВ “ТІТАНПРОЕКТ” (м. Запоріжжя) виконані успішні випробування способу переробки відпрацьованого оксидного залізо-молібденового катализатора розчинами аміаку з одержанням сполук амонію гептамолібдату та пігментного ферум(III) оксиду.

Ключові слова: *феруму молібдат, залізо-молібденовий катализатор, молібден, вилуговування, аміак, луг, сода, сульфатна кислота.*

1. Извлечение молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора способом «мокрого» выщелачивания / И.С. Самчилеев, И.В. Скнар, А.Н. Абрамова, Н.В. Николенко // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2013. – № 5. – С. 141–146.
2. Сернокислотный передел отработанного железо-молибденового катализатора. Термодинамический и кинетический анализ процесса

- выщелачивания / И.С. Самчилеев, А.Е. Кирпикина, Н.В. Николенко, А.О. Костынюк // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2014. – № 3. – С. 95–102.
3. Thermodynamic and Kinetic Analyses of the Decomposition of Iron Molybdate with Soda Ash Solutions / Nikolenko N.V., Samchilev I.S., Kalashnikova A.N., Ananchenko B.A. // *Russian Journal of Applied Chemistry.* – 2015. – Vol. 88, No. 2. – P. 208–215.
 4. Модель «сжимающегося ядра» в исследовании гетерогенных химических процессов в системе Ж:Т / Н.В. Николенко, А.Н. Калашникова, И.С. Самчилеев, Ю.В. Калашников, А.С. Качалова // *Вопросы химии и хим. технологи.* – 2015. – № 2. – С. 103–119.
 5. Выщелачивание молибдена из отработанных катализаторов растворами кальцинированной соды. / И.С. Самчилеев, А.Н. Калашникова, Н.В. Николенко, В.Л. Коваленко // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2015. – № 5. – С. 15–24.
 6. Термодинамический анализ процесса спекания молибден- и железосодержащего сырья с кальцинированной содой / Н.В. Николенко, И.С. Самчилеев, А.С. Качалова, А.О. Костынюк // *Вопросы химии и хим. технологии,* – 2015. – № 6(104). – С. 19-25.
 7. Выбор способа выщелачивания молибдена на основе термодинамических и кинетических критериев / Николенко Н.В., Самчилеев И.С., Калашникова А.Н., Коток В.А. // *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Серія: Хімія, хімічна технологія і екологія.* – Х.: НТУ «ХПІ». – 2015. – № 50 (1159). – С. 59–78.
 8. Комплексная переработка отработанного железо-молибденового катализатора / Николенко Н.В., Самчилеев И.С., Захаров Р.И., Коваленко В.Л. // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2016. – № 3(107). – С. 64–70.

9. Николенко Н.В., Самчилеев И.С., Дубенко А.В. Аммиачное выщелачивание молибдена в условиях механического и ультразвукового воздействия // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2018. – № 4. – С. 54–60.
10. Пат. України 102345, МПК (2013.01) В01J 23/88, В01J 23/881, В01J 37/00, В01J 37/04. Спосіб одержання залізо-молібденового каталізатора [Текст] / Костинюк А. О., Ніколенко М. В., Калашникова А. М., Скнар І. В., Самчилеев І.С.; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – № а 2012 07984; заявл. 27.06.2012. опубл. 25.06.2013, Бюл. № 12. – 4 с.
11. Пат. України 101332, МПК (2015.01) В01J 23/88, В01J 23/881, В01J 37/00, В01J 37/04. Спосіб вилучення молібдену з відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора [Текст] / Самчилеев І. С., Костинюк А. О., Ніколенко М. В.; заявник та патентовласник ДВНЗ УДХТУ. – № u 2015 01022; заявл. 09.02.15; опубл. 10.09.15, Бюл. № 17. – 4 с.
12. Пат. України 110423, МПК (2015.01) В01J 23/88, В01J 23/881, В01J 37/00. Спосіб одержання залізо-молібденового каталізатора [Текст] / Костинюк А. О., Ніколенко М. В., Самчилеев І.С.; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – № а 2014 06578; заявл. 12.06.2014. опубл. 25.12.2015, – Бюл. № 24. – 4с.
13. Synthesis and catalytic activity of Fe(III) titanates / Nikolenko M.V., Sknar I.V., Samchileyev I.S. // Abstracts of XIII Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications» (Kiev-Ukraine) Sept. 10–14. 2012. – P. 96.
14. Извлечение молибдена из отработанного железо-молибденового каталізатора / Самчилеев И.С., Скнар И.В., Николенко Н.В. // *Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем [Текст]: збірник наукових праць VI Міжнародної науково-технічної конференції (9–13 вересня 2013 р., м. Одеса): у 2 т. [відп. ред. В.Я. Кожухар]. – Одеса: Екологія, 2013. – Т. 1. – 264 с.*

15. Компьютерное моделирование процессов щелочного и аммиачного выщелачивания молибдена / Самчилеев И.С., Скнар И.В., Кирпикина А.Е., Николенко Н.В. // Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2014: Збірник наукових статей Четвертої міжнар. наук.- практ. конф. – Київ: НТУУ «КПІ», 2014. – 326 с.
16. Сернокислотный репроцессинг железо-молибденового катализатора / Самчилеев И.С., Кирпикина А.Е., Николенко Н.В. // *Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології»*. – Київ: НУХТ, 20–21 листопада 2014 р.
17. Reprocessing of oxide iron-molybdenum catalyst / I.S. Samchileyev, A.M. Kalashnikova, I.V. Sknar, M.V. Nikolenko // *Abstracts of XIV Polish-Ukrainian Symposium «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications» (Zakopane-Poland) Sept. 9–13. – 2014. – P. 108.*
18. Комплексная переработка отработанного железо-молибденового катализатора с получением соединений молибдена(VI) и железа(III). / Самчилеев И.С., Кирпикина А.Е., Николенко Н.В. // *В зб. тез VII Міжнар. наук.-техн. конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (30 вересня – 2 жовтня 2015 р.) – Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2015. – С. 40.*
19. New insights into the preparation of iron molybdate catalysts for methanol oxidation / N.V. Nikolenko, Yu.V. Kalashnykov, I.S. Samchileyev, A.O. Kostyniuk, H. Bayahia, I.V. Kozhevnikov // *Abstracts of XV Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications» (Lviv-Ukraine) Sept. 12–15. 2016. – P. 109.*
20. Charge-controlled adsorption for wide-gap polar adsorbents / Nikolenko N.V., Okovytyu S.I., Samchileev I.S., Dubenko A.V., Solovov V.A. // *Proceedings of Ukrainian conference with international participation «Chemistry, physics*

and technology of surface» devoted to the 30th anniversary of the founding of Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop «Nanostructured biocompatible / bioactive materials» – Kyiv, 2016. – P. 46.

SUMMARY

Samchileev I.S. Complex processing of iron- and molybdenum-containing raw materials to produce inorganic compounds of molybdenum and iron. – The manuscript.

Dissertation for graduating degree of Candidate of Technical Science on the Speciality 05.17.01 – technology of inorganic substance. – The state higher educational institution “Ukrainian State University of Chemical Technology”, Dnipro, 2018.

The dissertation is concerned with establishing process regularities of complex processing of iron and molybdenum-containing secondary raw materials and the development of technological parameters for obtaining inorganic compounds of molybdenum and iron. The physicochemical processes of leaching molybdenum with a solution of ammonia, soda, alkali and sulfate acid with the subsequent definition of technologically appropriate reagent are considered in this paper.

Molybdenum is widely used in modern technology. The total amount of molybdenum, which is consumed by industry, about 85% are used in metallurgy to produce castings, steels and alloys with non-ferrous metals. About 5% of molybdenum are produced in the form of wire, rods and sheets for the electrical and radio industry. The rest 10% are used to produce chemical reagents, catalysts and catalysts activator for cracking, reforming, alkylation processes etc. Many countries, including Ukraine, have to import molybdenum. Therefore, extraction of molybdenum from secondary raw materials is an urgent task.

Among the molybdenum-containing industrial wastes, it is especially worth mentioning spent catalysts. In recent decades the high rates in the use of catalytic processes have brought to a significant increase in the use of catalysts, which

include molybdenum. These catalysts have relatively short service life, no more than 1,5–2 years. The main reason for their decontamination is the destruction of granules and the partial extraction of the active component from the surface of the catalyst. In this regard, there is a question of their disposal or recycling valuable molybdenum extraction.

The analysis of patents and scientific literature shows that all known extraction methods of molybdenum are based on either the thermal sublimation of molybdenum trioxide at temperatures above 800°C (pyrometallurgical) or the dissolution of molybdenum-containing raw materials in acid or alkaline media (hydrometallurgical methods). The actual extraction of molybdenum by the pyrometallurgical method does not exceed 70%. Therefore, this method is appropriate for a relatively high content of molybdenum in the raw material. Hydrometallurgical methods provide extraction not less than 90% molybdenum in industrial conditions. Unfortunately, it is impossible to determine the best reagent for leaching molybdenum according to literature sources, since all tests were carried out in different conditions and with different raw materials sources.

In the last decade, Ukrainian State University of Chemical Technology conducts research on the development of technology of oxide iron-molybdenum catalyst for the conversion of methanol into formaldehyde. Iron-molybdenum catalyst is a mixture of molybdenum(VI) oxide and ferrum(III) molybdate with molar ratio $\text{Mo/Fe} = 2\div 5$. There aren't any literary data on the molybdenum extracting method from such spent catalyst, but its presence in the ferrum compounds complicates the use of known methods of leaching molybdenum. As the complete technological cycle of the synthesis, operation and utilization of the catalyst includes the stage of its processing after the loss of the necessary catalytic activity, so the development of the processing technology of the spent iron-molybdenum catalyst is vital. And it represents a non-trivial problem, which solution requires multi-dimensional research.

Hydrometallurgical methods are the most promising for the recycling of oxide secondary raw materials, since they allow to eliminate the valuable

component more fully. To increase the cost-effectiveness, it was proposed to consider the process of complex processing, while the target products are not only molybdenum salts, but also related compounds of the ferrum.

On the basis of the thermodynamic analysis it was found out that the recycling of iron- and molybdenum-containing raw materials is possible both in acidic and alkaline media, in which, the molybdenum will be either in the sediment as partially soluble molybdenum acid or in a solution as molybdate salt, accordingly.

As an object of research, the synthesized ferrum of molybdate stoichiometric composition was used as the closest chemical composition to the spent iron-molybdenum catalyst.

Thermodynamic analysis shows that under balance in the range of pH 0 to 7, the molybdate ferrum is the most stable solid phase with the lowest solubility. The minimum solubility of the molybdate ferrum is achieved at pH = 3,5. Its solubility increases with growing acidity, but even at pH = 0 it remains at 10^{-5} mol/l. The highest solubility of the molybdate ferrum may be provided in alkaline solutions. Iron hydroxide becomes the most stable solid phase at pH > 7, and the molybdenum acid sediment is dissolved completely, which causes the solubility of the molybdate ferrum in alkaline media.

To determine the kinetic model of the process, an analysis of leaching data was provided, using the Yander, anti-Yander, Ginsling-Brunstein equations, «shrinking core» etc. The best results were obtained in the approximation of the «shrinking core» model.

In contrast to molybdenum leaching with NaOH solutions, the regularities of its leaching with ammonia solutions can not be described with the help of the previous model. Comparison of experimental data showed that they do not coincide with any of these curves. In our opinion, the main reason for such regularities is that, the concentration of hydroxide ions can not be permanent in ammonia solutions, even under its large excess, as the accumulation of ammonium ions decreases the degree of dissociation of NH_4OH . Therefore, new equations

were obtained that describe the time of achieving a given degree of conversion with a low-alloying reagent in the model of a «shrinking core». From the new correlations, it follows that the OH-ions concentration depends not only on the concentration of ammonia, but also due to the functional dependence with the degree of conversion of raw materials. Similar dependencies are also determined for solutions of soda.

Thermodynamic and kinetic studies of molybdenum leaching process with preliminary sintering of raw material with calcined soda have been carried out. The thermodynamic analysis showed that the soda sintering with ferrum molybdate does not cause its decomposition even at $T = 1270$ K. The kinetic studies on leaching molybdenum by pre-sintering the molybdate ferrule with soda showed an increase of conversion degree to the extent leaching duration. Such an effect after sintering of raw materials with soda can be explained by two factors: firstly, the partial extraction of molybdenum at the stage of mixing the raw material with aqueous solution of soda and, secondly, the subsequent "renewal" of the surface of particles from the layer of iron hydroxide in the process of calcining.

The thermodynamic and kinetic analysis of the process of decomposing ferrum molybdate with solutions of sulfate acid indicates that the process is possible that the concentration of sulfate ions will be maintained at least 0,8 mol/l level and the acidity solution will not be less $\text{pH} = 1$.

A comparative analysis of possible methods of leaching molybdenum, taking into account optimization at the price of the reagent and subsequent stages of the selection of the target product, indicates that the concentrated solution of ammonia should be considered as the best reagent.

The released energy of activation of the leaching process using ammonia, soda and alkali, which amounted to 21,3, 6,0 and 1,5 kJ/mol, were determined. The difference in the values of the activation energy is well explained by the fact that limiting the stage of the process is the diffusion of hydroxide ions in solutions of alkali and carbonate ions in solutions of soda. For concentrated ammonia solutions, the effect of increasing the total transformation time of the particles of the catalyst,

which can be caused by decrease in the diffusion coefficient of ammonia molecules or an increase in the molar density of the iron hydroxide film, is established. In connection with this effect, it is concluded that an increase in the concentration of ammonia solution in the decomposition of iron molybdate above 2 mol/l does not have significant advantages.

It was shown that the mechanical and ultrasonic destruction of the solid reaction product layer on the surface of the particles of a solid reagent does not affect the mechanism of the molybdenum leakage process, which is explained by the relatively high rate of formation of the reaction product layer compared to the chemical dissolution rate of the solid reagent.

A technological scheme of ammonia processing of mixtures of ferrum and molybdenum compounds has been developed. In the conditions of «TITANIUM INSTITUTE» (Zaporizhia) successful tests of the process of processing the spent oxide iron-molybdenum catalyst with ammonia solutions were performed to obtain ammonium compounds of heptaumolybdate and pigment ferum(III) oxide.

Keywords: *ferrum molybdate, iron-molybdenum catalyst, molybdenum, leaching, ammonia alkali, soda, sulfate acid.*

ЗМІСТ

| | |
|--|----|
| АНОТАЦІЯ | 2 |
| ВСТУП | 17 |
| РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ І ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ | 23 |
| 1.1. Методи вилучення молібдену з відпрацьованих каталізаторів і вторинних сировинних джерел | 23 |
| 1.2. Фізико-хімічні основи гетерогенного некаталітичного процесу в системах Р:Т | 31 |
| 1.3. Постановка задачі досліджень..... | 35 |
| РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ..... | 37 |
| 2.1. Вихідні сполуки | 37 |
| 2.2. Методи аналізу вихідних і синтезованих сполук..... | 37 |
| 2.3. Експериментальні установки і методики проведення експериментів .. | 40 |
| РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ЛУЖНОЇ ПЕРЕРОБКИ ВІДПРАЦЬОВАНОГО ЗАЛІЗО-МОЛІБДЕНОВОГО КАТАЛІЗАТОРУ | 44 |
| 3.1. Дослідження хімічного складу відпрацьованого залізо-молібденового каталізатору конверсії метанолу у формальдегід..... | 44 |
| 3.2. Розрахунок термодинамічної рівноваги системи $Fe^{3+}-MoO_4^{2-}-H^+(OH^-)$ і вибір умов хімічного розкладання феруму молібдату в лужних середовищах | 46 |
| 3.3. Дослідження кінетики процесу вилуговування молібдену розчинами каустичної соди і аміаку..... | 47 |
| 3.4. Вплив попереднього спікання молібден- і залізовмісної сировини з кальцинованою содою на ефективність вилуговування молібдену | 52 |
| 3.5. Дослідження кінетики процесу вилуговування молібдену розчинами кальцинованої соди..... | 60 |
| 3.6. Математична модель хімічного розкладання феруму молібдату в розчинах слабких основ, кислот і їх солей..... | 63 |
| РОЗДІЛ 4 ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ КИСЛОТНОЇ ПЕРЕРОБКИ ВІДПРАЦЬОВАНОГО ЗАЛІЗО-МОЛІБДЕНОВОГО КАТАЛІЗАТОРУ | 71 |
| 4.1. Термодинамічний аналіз процесу сульфатнокислотного розкладання феруму молібдату | 71 |
| 4.2. Дослідження кінетики процесу вилуговування молібдену розчинами сульфатної кислоти | 74 |
| 4.3. Порівняльний аналіз лужної і кислотної переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатору. Вибір технологічно доцільного реагенту для вилуговування молібдену..... | 81 |
| РОЗДІЛ 5 ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ АМІАЧНОГО ВИЛУГОВУВАННЯ МОЛІБДЕНУ І ОТРИМАННЯ ТОВАРНИХ ПРОДУКТІВ ГЕПТАМОЛІБДАТУ АМОНІЮ І ОКСИДУ ЗАЛІЗА(III)..... | 87 |
| 5.1. Аміачне вилуговування молібдену в умовах механічного та ультразвукового впливу | 87 |
| 5.2. Дослідження стадії отримання гептамолібдату амонію. | 95 |

| | |
|--|------------|
| 5.3. Дослідження процесу отримання пігментного оксиду заліза(III) на основі продуктів аміачного розкладання відпрацьованого каталізатору. | 97 |
| РОЗДІЛ 6 РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ І ОЦІНКА ВИТРАТ НА КОМПЛЕКСНУ ПЕРЕРОБКУ ВІДПРАЦЬОВАНОГО ЗАЛІЗО-МОЛІБДЕНОВОГО КАТАЛІЗАТОРА СПОСОБОМ АМІАЧНОГО ВИЛУГОВУВАННЯ..... | 101 |
| 6.1. Основні стадії і технологічна схема переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатору способом аміачного вилуговування..... | 101 |
| 6.2. Матеріальні баланси. Витратні коефіцієнти по реагентам і допоміжним матеріалам..... | 103 |
| 6.3. Оцінка витрат на отримання 1000 кг гептамолібдату амонію | 104 |
| ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ | 110 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 112 |
| ДОДАТОК А Список праць, опублікованих за темою дисертації..... | 129 |
| ДОДАТОК Б Акт випробувань..... | 134 |
| ДОДАТОК В Розрахунок рівнянь | 136 |

ВСТУП

Актуальність теми.

Молибден знаходить широке застосування в сучасній техніці. З усієї кількості молибдену, що споживається промисловістю, до 85 % використовується в металургії для виробництва чавунів, сталей та сплавів з кольоровими металами. Близько 5 % молибдену випускають у вигляді дроту, прутків і листа для електро- та радіотехнічної промисловості. Решта 10 % застосовуються у виробництві хімічних реактивів, каталізаторів і активаторів каталізу в процесах крекінгу, риформінгу, алкілування тощо. Багатьом країнам, у тому числі й Україні, доводиться імпортувати молибден. Тому вилучення молибдену із вторинних сировинних джерел є актуальним завданням.

Серед молибденовмісних промислових відходів особливо слід відзначити відпрацьовані каталізатори. Високі темпи використання каталітичних процесів в останні десятиліття призвели до значного збільшення використання каталізаторів, до складу яких входить молибден. Ці каталізатори мають відносно короткий термін служби, не більше 1,5–2 років. Основною причиною їх дезактивації є руйнування гранул і часткове видалення активного компонента з поверхні каталізатора. У цьому відношенні виникає питання про їх утилізацію чи переробку для вилучення цінного молибдену.

Аналіз патентів та наукової літератури свідчить, що всі відомі способи вилучення молибдену засновані або на термічному перегоні триоксиду молибдену при температурах вище 800°C (пірометалургійний спосіб), або на розчиненні молибденовмісної сировини в кислих чи лужних середовищах (гідрометалургійні способи). Реальне вилучення молибдену пірометалургійним способом не перевищує 70 %. Тому такий спосіб доцільний при відносно високому вмісті молибдену в сировині. Гідрометалургійні способи забезпечують вилучення в промислових умовах не менше 90 % молибдену. На жаль, визначити найкращий реагент для

вилуговування молібдену на основі літературних джерел неможливо, оскільки всі випробування проводили в різних умовах та з різними сировинними джерелами.

В останнє десятиріччя в УДХТУ проводяться дослідження з розробки технології оксидного залізо-молібденового каталізатора для конверсії метанолу у формальдегід. Залізо-молібденовий каталізатор представляє собою суміш молібден(VI) оксиду з ферум(III) молібдатом із мольним співвідношенням $\text{Mo/Fe} = 2 \div 5$. Літературні дані про спосіб вилучення молібдену з такого відпрацьованого каталізатора відсутні, а присутність у його складі сполук феруму ускладнює використання відомих способів вилуговування молібдену. Оскільки повний технологічний цикл синтезу, експлуатації й утилізації каталізатора включає стадію його переробки після втрати необхідної каталітичної активності, то розробка технології переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора є актуальною та представляє собою нетривіальне завдання, рішення якого потребує проведення багатоаспектних досліджень.

Мета і завдання дослідження.

Метою дисертаційної роботи є експериментальне і теоретичне обґрунтування хіміко-технологічного процесу переробки залізо- та молібденовмісної вторинної сировини та розробка на їх основі технологічних параметрів одержання сполук молібдену(VI) та феруму(III).

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

1. Проаналізувати хімічний склад залізо- та молібденовмісної вторинної сировини та обрати модельний об'єкт для досліджень процесу вилуговування молібдену.

2. Провести термодинамічні дослідження процесу вилуговування молібдену кислотними і лужними реагентами та визначити оптимальні умови їх використання.

3. Дослідити кінетику вилуговування молібдену кислотними і лужними реагентами та визначити кінетичну модель процесу. На основі порівняння кінетичних параметрів обрати найефективніший реагент для хімічної переробки залізо- та молібденовмісної вторинної сировини.

4. Дослідити вплив термічної, механічної та ультразвукової обробки залізо- та молібденовмісної сировини на ефективність вилуговування молібдену.

5. Розробити технологічну схему й оцінити економічну доцільність комплексної переробки залізо- та молібденовмісної вторинної сировини з одержанням неорганічних сполук молібдену та феруму.

Об'єкт дослідження – хімічні процеси лужної і кислотної переробки залізо- та молібденовмісної вторинної сировини та вплив на ефективність вилуговування молібдену термічної, механічної й ультразвукової обробки.

Предмет дослідження – умови хіміко-технологічного процесу комплексної переробки залізо- та молібденовмісної вторинної сировини з одержанням неорганічних сполук молібдену(VI) та феруму(III).

Методи дослідження – термодинамічні і кінетичні розрахунки, математичне моделювання (дослідження закономірностей і встановлення фізико-хімічних умов процесу вилуговування молібдену), рентгенографічні дослідження (визначення фазового складу сировини), метод БЕТ (визначення питомої поверхні зразків каталізатору), скануюча електронна мікроскопія та електронно-зондовий мікроаналіз (дослідження мікроструктури та хімічного складу поверхні відпрацьованого каталізатора), хімічні методи аналізу, ІЧ-спектроскопія (проведення аналізу з метою ідентифікації чистих речовин), фотометричні і потенціометричні вимірювання (визначення молібдену і феруму в розчинах та визначення кислотності розчинів), дослідження кінетики вилуговування молібдену в умовах проточного і непроточного реакторів.

Наукова новизна одержаних результатів:

- вперше в однакових експериментальних умовах порівняно ефективність вилуговування молібдену кислотними і лужними реагентами. Встановлено, що спостережувані константи швидкості процесу вилуговування змінюються в ряді: $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{OH}$;
- вперше визначені уявні енергії активації процесів вилуговування молібдену лужними реагентами (у кДж/моль): 1,5 для лугу, 6,0 для соди та 21,3 для аміаку. Відмінність значень енергій активації свідчить про різну хімічну природу часток, чия дифузія в шарі інерту контролює швидкість вилуговування. Для лугу – це гідроксид-іони, для соди – карбонат-іони, для розчину аміаку – молекули NH_4OH ;
- вперше запропонована й експериментально підтверджена математична модель процесу вилуговування з малодисоціюючим реагентом. На відміну від відомих моделей запропоновано враховувати залежність концентрації OH -іонів у розчинах аміаку або соди від ступеню перетворення речовини, що розкладається. Така залежність зумовлена ефектом утворення буферних систем, що призводить до сповільнення процесу вилуговування незалежно від природи стадії, що лімітує його швидкість;
- вперше показано, що механічне та ультразвукове руйнування шару твердого продукту реакції на поверхні часток твердого реагенту не впливає на механізм процесу вилуговування, що пояснюється відносно великою швидкістю формування шару продукту реакції у порівнянні зі швидкістю хімічного розчинення твердого реагенту.

Практичне значення одержаних результатів.

Запропоновано новий, більш економний і швидкий спосіб комплексної переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора з одержанням сполук молібдену та феруму, що досягається за умови попередньої термообробки відпрацьованого каталізатора в тоці повітря, вилуговування

молібдену розчином аміаку, фільтрування розчину з наступним його концентруванням для осадження амонію гептамолібдату та термообробкою осаду ферум(III) гідроксиду.

В умовах ТОВ “ТІТАНПРОЕКТ” (м. Запоріжжя) виконано успішні випробування способу переробки відпрацьованого оксидного залізо-молібденового каталізатору розчинами аміаку з одержанням сполук амонію гептамолібдату та пігментного ферум(III) оксиду.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», завдань держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «Розробка складу, способів синтезу і технології виробництва оксидних і метал-оксидних каталізаторів парціального і повного окиснення органічних речовин» (2012–2013 р., номер держреєстрації 0110U002619), «Дослідження хімічних, масо- і теплообмінних процесів» (2014–2015 р., номер держреєстрації 0113U008599), «Фізико-хімічні основи переробки титано- та молібденовмісної сировини в технологіях оксидних пігментів та каталізаторів» (2015–2016 р., номер держреєстрації 0115U003163), «Теоретичні і експериментальні закономірності гетерогенних хімічних процесів синтезу і переробки складнооксидних хемосорбентів, каталізаторів та мінеральної сировини» (2017 р., номер держреєстрації 0117U001161), у яких здобувач був виконавцем окремих етапів.

Особистий внесок здобувача.

Особистий внесок автора дисертаційної роботи полягає у критичному аналізі та систематизації літературних даних з наукової проблеми, виконанні термодинамічних і кінетичних розрахунків, плануванні та здійсненні експериментальних досліджень, аналізі й узагальненні отриманих результатів, підготовці доповідей і публікацій. Постановка завдань дослідження, формулювання наукових положень і висновків здійснювалися спільно з науковим керівником проф. Ніколенком М.В. Внесок співавторів

спільних публікацій полягає в проведенні експериментальних досліджень, обговоренні результатів.

Апробація результатів дисертації.

Матеріали дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на Всеукраїнській науково-практичній конференції «Майбутній науковець 2012» (Сєверодонецьк, 2012 р.); III Міжнародній конференції «Сучасні проблеми біології, екології та хімії» (Запоріжжя, 2012 р.); VI Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні технології» (Дніпро, 2013 р.); XII Всеукраїнській науковій конференції молодих учених і студентів «Наукові розробки молоді на сучасному етапі» (Київ, 2013 р.); VI Міжнародній науково-технічній конференції «Новітні енерго- і ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем» (Одеса, 2013 р.); Четвертій Міжнародній науково-практичній конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах стабільного розвитку» (Київ, 2014 р.); VII Міжнародному симпозіумі з теоретичної та прикладної плазмохімії (Росія, 2014 р.); Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» (Київ, 2014 р.); VII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпро, 2015 р.).

Структура та обсяг дисертації.

Дисертація складається з анотації, вступу, 6 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел і додатків. Повний обсяг дисертації становить 139 сторінок друкованого тексту, основного тексту – 109 сторінок, містить 10 таблиць, 31 рисунок, список використаних джерел (152 найменування) і 3 додатки.

Публікації.

За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 20 робіт, у тому числі: 9 статей, з яких 1 – в закордонному фаховому виданні, 1 – у виданні, яке включено до міжнародних наукометричних баз; 8 тез доповідей на науково-технічних конференціях; 3 патенти України.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ І ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

1.1. Методи вилучення молібдену з відпрацьованих каталізаторів і вторинних сировинних джерел.

Молібден знаходить широке застосування в сучасній техніці. З усієї кількості, яка використовується промисловістю, до 80 % молібдену використовується в чорній металургії для виробництва чавуну і сталі з такими властивостями, як жароміцність, жаростійкість, антикорозійність.

Молібден та його сплави відносяться до тугоплавких матеріалів і посідають друге місце після вольфраму і його сплавів за міцностними властивостями. Однак, за питомою міцністю при температурах нижче 1350–1450°C молібден і його сплави посідають перше місце. З молібдену виготовляють стільникові панелі космічних літальних апаратів, теплообмінники, оболонки ракет і капсул, які повертаються на землю, теплові екрани, обшивку кромки крил і стабілізатори в надзвукових літаках, лопатки турбін, заслінки форсунок, сопла ракетних двигунів тощо. Додатки молібдену до сталей перетворюють їх на швидкорізальні, магнітні і конструкційні матеріали. У жароміцних сплавах з кольоровими металами споживається до 5 % молібдену. Також близько 5 % молібдену випускають у вигляді дроту, прутків і листа для електро- та радіотехнічної промисловості. Решта 10 % використовується у виробництві хімічних реактивів, каталізаторів і активаторів в процесах крекінгу, риформінгу, алкілування та ін. Крім того, молібденовмісні речовини використовуються як мастильні матеріали у виробництві барвників, морилок і лаків.

Багатьом країнам, в тому числі й Україні, доводиться імпортувати молібден. Тому вилучення молібдену із вторинних сировинних джерел являє собою актуальну задачу [1].

Докладний огляд з хімії та технології молібдену представлений у монографії 1970 року А.Н. Зелікмана [2], в якій розглянуті теорія і практика процесів виробництва як молібдену, так і ряду його сполук: оксидів,

хлоридів, сульфідів, силікатів, боридів, карбонатів. З того часу з'явилася велика кількість робіт, присвячених розвитку технологічних основ переробки рудної і вторинної молибденовмісної сировини [3–9]. Для вилуговування молибдену запропоновано використовувати соду [8, 25, 28, 29], аміак [6, 27, 124], луг [14, 125–128] і кислоти [12, 18–20, 22, 24]. Відносно багато робіт присвячено переробці відпрацьованих каталізаторів [14, 23, 25, 26, 31, 124, 128].

Така увага до питань утилізації відпрацьованих молибденовмісних каталізаторів пояснюється високими темпами їх використання і тим, що такі каталізатори мають відносно короткий термін служби – не більше 1,5–2 роки [10]. Відомі методи вилучення молибдену із вторинної сировини ділять на дві великі групи: пірометалургійні методи, які базуються на термічній сублимації триоксиду молибдену, і гідрометалургійні методи, у яких молибденовмісну сировину піддають обробці розчинами кислот або лужних реагентів [11]. При пірометалургійній переробці металевих відходів однією з поширених технологій вилучення молибдену є окислювальний випал відходів з отриманням MoO_3 [6–11]. У роботі [13] запропонована наступна схема процесу пірометалургійної переробки відходів: дроблення – окислення – очищення MoO_3 вакуумною сублимацією. Подальша переробка отриманого MoO_3 визначається метою, можливостями і сумісністю з основною технологічною схемою виробництва.

Вилучення молибдену методом сублимації детально описано в роботі [14]. Показано, що сублимація молибдену при тиску 10,5 МПа і температурі 400°C протягом 6 годин дозволяє вилучити в перегон не більше 70 % молибдену [14]. Тому було запропоновано проводити процес сублимації при температурі 1200°C протягом 3 годин при товщині шару каталізатора 2 см. У таких умовах ступінь вилучення молибдену в перегон досягла 95,2 %.

У патенті [15] запропонований високотемпературний спосіб переробки відходів молибдену спільно з вольфрамом шляхом їх виплавки у злиток високої чистоти вакуумною електронно-променевою плавкою. Установка для

цієї мети включає дві камери для введення сировини в зону плавки, вакуумну частину з двома гарматами і кокіль для безперервного лиття злитка. Потужність печі становить 1200 кВт, продуктивність – 50 кг/год, вакуум – $1-13 \cdot 10^{-2}$ Па.

Очевидно, що найбільш суттєвими недоліками розглянутих вище способів вилучення молібдену є висока температура і тривалість процесу. Слід також зазначити, що при високотемпературній переробці брухту молібдену в триоксид молібдену в результаті корозії реактора і піддонів у продукт потрапляє нікель (у вигляді NiMoO_4) у кількості до 0,54 % [16].

У патенті [17] переробку матеріалів з низьким вмістом молібдену пропонується вести шляхом хлорування газоподібним хлором при кімнатній температурі у присутності диметилформаміду при масовому співвідношенні диметилформаміду і хлору 1:(20-25):(25-30). Основою методу є виключно висока розчинність хлору в диметилформаміді, що дозволяє отримати насичену їм рідке середовище, яке забезпечує протікання процесу гідрохлорування [18]. Запропонована технологія дозволяє досягти ступеня вилучення молібдену до 97 % і при цьому процес проходить в одну стадію, а також не вимагає підведення теплоти ззовні.

У роботах [19–20] розглянута фторидна технологія переробки металевих відходів молібдену. Схема переробки молібденовмісних відходів включає наступні стадії: окислення металевих відходів – вакуумно сублімаційне очищення MoO_3 – фторування триоксиду молібдену технічним газоподібним фтором – відновлення гексафториду молібдену. Фторидний спосіб дозволяє в одну-дві стадії очистити отриманий продукт від супутніх домішок (з огляду на велику різницю в тисках парів їх фторидів) і отримувати при водневому відновленні MoF_6 порошки, покриття або компактні вироби з металевого молібдену при температурах на 1000–1500 К нижче температури плавлення металу. Фторидна схема переробки відходів є замкнутою за всіма технологічними продуктами, крім молібдену і домішок.

На жаль, способи термічної сублімації молібдену, а також хлорування

і фторування економічно доцільні тільки при високому вмісті молібдену в переробляемій сировині. Після термічної сублімації, як правило, залишаються молибденовмісні шлаки, які доводиться піддавати додатковому вилуговуванню. Тому для вторинної сировини з відносно невисоким вмістом молібдену найбільш доцільним видається застосування гідрометалургійних способів його вилучення.

Фізико-хімічні основи гідрометалургійної переробки молибденовмісної вторинної сировини розглянута авторами [12, 14–27]. Показано, що для переводу молібдену в розчин можуть бути використані різні реагенти, що зумовлено здатністю триоксиду молібдену розчинятися як у кислих, так і в лужних середовищах.

За даними авторів [12] молібден можливо вилучити з використанням сумішей соляної кислоти з органічним розчинником при 50°C. Потім пропонується водно-органічний розчин направляти на спалювання. Очевидно, що таке спалювання із вловленням дисперсій триоксиду молібдену ускладнює процес, а так само призводить до значного забруднення навколишнього середовища. При використанні розчину соляної кислоти разом із молібденом у розчин переходить ванадій і нікель. При цьому реальне вилучення молібдену в розчин не перевищує 85 %.

У роботі [21] досліджена можливість отримання окисленого молібдену за допомогою сірчаної кислоти. Встановлено, що використання кислоти дозволяє зруйнувати структуру відпрацьованого каталізатору і досягти досить високого вилучення молібдену. У роботі [23] також вивчений процес сульфатнокислотного вилучення молібдену з відпрацьованих каталізаторів гідродесульфуризації наступного складу (в%): Co – 2,24; Mo – 9,93; Al – 24,09; S – 9,12. Показано, що оскільки у складі мінеральних фаз каталізатора крім оксидів знаходяться й сульфідні (CoS, MoS), то необхідно в розчині кислоти додавати окислювачі. Їх ефективність змінюється в ряду: $\text{H}_2\text{O}_2 > \text{HNO}_3 > \text{NaClO}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{NaOCl}$. Вилучення молібдену становить 99,87 % за умови підтримки оптимального режиму: щільність пульпи до 1 %,

п'ятикратна кількість H_2O_2 проти стехіометричного, концентрація H_2SO_4 не менше 0,5 М, крупність матеріалу 51–70 мкм, температура 50°C, тривалість 2 год.

До недоліків сульфатнокислотного розкладання відносять велику витрату кислоти і потребу в кислотостійкому обладнанні. Для інтенсифікації кислотного розкладання молібденітової сировини в патенті [22] запропоновано спосіб вилучення молібдену шляхом обробки відпрацьованого молібденовмісного каталізатору розчином сульфатної кислоти в автоклаві при підвищеній температурі. Після вилуговування в отриманий розчин додають розчин аміаку і потім пропускають сірководень для отримання сульфідну молібдену. До недоліків даного методу можна віднести низьку якість одержуваного продукту, зумовлену співсадженням разом із молібденом і алюмінію.

У роботі [25] для вилучення молібдену запропоновано використовувати карбонат натрію. Встановлено, що з відпрацьованих каталізаторів гідроочищення можливо вилучити до 80 % молібдену, використовуючи 10 %-вий розчин карбонату натрію (співвідношення Т:Р = 1:10, температура 85–100°C, час обробки 60–90 хв). Показано, що швидкість процесу вилуговування лімітується швидкістю хімічної реакції розчинення триоксиду молібдену з енергією активації 80 кДж/моль.

За даними авторів [26], ступінь вилучення молібдену з каталізаторів серії АМК, в яких триоксид молібдену в кількості 5–8 % знаходиться на поверхні інертного носія, можна збільшити до 90 %, якщо вилучення проводити 10 %-вим розчином соди в два етапи протягом 6 і 4 годин (співвідношення Т:Р = 1:4, температура 80–95°C).

У роботі [27] авторами запропоновано прожарювати відпрацьований каталізатор у суміші з карбонатом натрію при температурі 750°C протягом 45 хв з подальшим вилуговуванням прожареної маси водою. Ступінь вилучення молібдену досягала 88,2 %. До недоліків даного методу можна віднести високу температуру процесу і низький відсоток вилучення

молібдену.

Ступінь вилучення молібдену у вигляді MoO_3 становила 97,3 % в роботі [28], у якій проводили виділення молібдену з відпрацьованого каталізатору гідродесульфуризації з використанням розчинів карбонату натрію і перекису водню.

У роботі [29] показано, що ступінь вилучення молібдену із забрудненого домішками феромолібдену методом спікання з Na_2CO_3 і CaO і подальшого водного вилуговування може становити 97,5 % при наступних оптимальних умовах проведення процесу: мольне співвідношення $\text{CaO}:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0,76:1$, добавка суміші цих компонентів становить 0,57 М на 100 частин порошку феромолібдену, температура термообробки – 700°C , тривалість – 2 години, водне вилуговування впродовж 2 годин при температурі 98°C і відношенні $\text{P}:\text{T} = 3:1$. Викликає сумнів вибір температури спікання 700°C , тому що оксиди молібдену можуть сублимувати [2], що призведе до їх очевидної втрати. Тому результати, описані в цій роботі, потребують перевірки.

У патенті [30] автори повідомляють, що пряме содове вилуговування молібденовмісних каталізаторів малоефективне і тому пропонується переробляти їх за спрощеним варіантом попереднього спікання з кальцинованої содою (витрата соди 200–400 кг/т при співвідношенні $\text{T}:\text{P} = 1:0,8-1$, температура спікання 450°C , час спікання 40 хв.). Після цього отриманий спік піддають вилуговуванню водою протягом 1–2 годин при температурі $50-80^\circ\text{C}$.

Аналогічний спосіб був запропонований авторами [31] для переробки відпрацьованого молібден-алюмінієво-вмісного каталізатору. У патенті спосіб вилучення включає спікання каталізатору при температурі 700°C , вилуговування спіку й осадження з розчину гідроксиду алюмінію на першій стадії і гідратованого триоксиду молібдену – на другій стадії. Перед спіканням роблять суміш каталізатору з розчином соди при співвідношенні $\text{T}:\text{P} = 1:0,8-1$. Витрата соди становить 200–400 кг/т сировини. Отриманий

спік піддають вилуговування водою протягом 1–2 годин при температурі 50–80°C. При цьому на другій стадії молібден осаджують у вигляді молібдату кальцію. Слід зазначити, що в літературі відсутні дані, що дозволяють судити про механізм позитивного впливу стадії відпалу на ефективність подальшого процесу вилуговування. Справа в тому, що при температурах не вище 500°C можливість хімічної взаємодії оксидної сировини з такими реагентами, як сода або оксид кальцію, викликає сумніви.

Високоселективними порівняно з кислотним розкладанням є схеми, у яких молібден виділяється аміачним розчином у формі молібдату амонію. За даними авторів [32], розчин аміаку швидко розчиняє триоксид молібдену, забезпечуючи високий ступінь вилучення. Однак, крім триоксиду молібдену у відпрацьованому каталізаторі утворюються молібдати, які малорозчинні в розчині аміаку. У зв'язку з цим автори [33] прийшли до висновку, що найбільш доцільно вилуговувати розчинами лугу, які легко розчиняють молібдати. За даними їх досліджень, замість водних розчинів слід використовувати розплави гідроксидів лужних металів, що дозволяє значно інтенсифікувати процес розкладання відпрацьованих каталізаторів. Очевидно, що збільшення температури і концентрації вилуговуючого реагенту (лугу) значно інтенсифікує процес вилучення молібдену, але також очевидно, що і витрати енергії в такому способі переробки молібденовмісної сировини значно вище, ніж у класичних гірометалургійних способах.

У науково-технічній літературі нами не знайдено даних про переробку оксидного залізо-молібденового каталізатору конверсії метанолу у формальдегід. Цей факт можна пояснити небажанням виробників ділитися такою інформацією у зв'язку з економічною конкуренцією. На даний час цей каталізатор використовують для виробництва близько чверті всього світового обсягу формальдегіду [34–37], який є одним із найважливіших продуктів органічного синтезу. Світові виробничі потужності з його виробництва становлять близько 24 млн тонн на рік, а споживання практично безперервно збільшується приблизно на 4 % щорічно. Це зумовлює і зростання потреби

в оксидному залізо-молібденовому каталізаторі, який представляє собою гомогенізовану суміш молібдату заліза(III) з надлишком триоксиду молібдену при мольному співвідношенні $\text{Mo/Fe} = 2 \div 5$. Його використовують в ізотермічних реакторах в температурному діапазоні 250–350°C. Незважаючи на термічну стабільність компонентів каталізатора при таких температурах, у процесі експлуатації ферум молібдат поступово розкладається з вивільненням фази оксиду заліза, а частина триоксиду молібдену незворотно втрачається [38–41]. Після закінчення терміну служби каталізатор відправляють на переробку з метою вилучення дорогого молібдену. Відсутність вітчизняної технології переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатору слугує однією з причин, яка не дозволяє організувати його виробництво, що включає повний цикл використання молібдену – як стадію синтезу, так і репроцесінгу каталізатору [42–43]. Також слід зазначити, що системи Mo–Fe широко поширені при переробці відходів залізомолібденових сплавів. Тому проблема переробки залізо- і молібденовмісної вторинної сировини досить масштабна і перспективна для промислової реалізації.

Таким чином, проблемі вилучення молібдену із вторинної сировини присвячено відносно велике число наукових публікацій і патентів, що свідчить про важливість і актуальність цього завдання. Із запропонованих методів найбільш перспективним є гідрометалургійні методи. На нашу думку, дослідження закономірностей хімічного розкладання сумішей оксидних сполук молібдену і заліза розчинами кислотних і лужних реагентів у порівняних умовах дозволять визначити оптимальний реагент і умови вилучення молібдену гідрометалургійним способом. Для вибору методики проведення таких досліджень становить інтерес розглянути сучасні уявлення про гетерогенні хімічні процеси.

1.2. Фізико-хімічні основи гетерогенного некаталітичного процесу в системах Р:Т.

Дослідження гетерогенних процесів у системах «рідина – тверде тіло» досі залишаються актуальними, а розвиток їх теорії, як і ефективне практичне застосування, безумовно, належать до числа основних завдань сучасної хімічної технології. Справа в тому, що гетерогенні хімічні процеси є основою багатьох хімічних, пірометалургійних і гідрометалургійних процесів і тому викликають значну увагу серед дослідників. Очевидно, що рівень нашого розуміння їх закономірностей і відповідно ефективність їх практичного застосування значною мірою визначають прогрес багатьох галузей промисловості. Доказом цього може служити відносно велике число публікацій за останній час по теорії і практиці гетерогенних процесів [44–83]. Цікаво відзначити, що в літературі трапляється думка, що принципів закономірності гетерогенних процесів встановлені, й основною проблемою залишається лише їх коректне застосування до реальних об'єктів [17]. Разом із тим, вибір оптимальних умов проведення того чи іншого гетерогенного процесу досі здійснюється експериментальним шляхом. Зумовлено це, перш за все, тим, що закономірності гетерогенного процесу залежать не тільки від хімічного складу реагентів, але багато в чому визначаються й умовами проведення процесу, наприклад, такими, як розмір частинок сировини, концентрація реагенту в рідкій фазі, швидкість і порядок змішування реагентів і т. п. [1]. З цієї причини дослідники часто обмежуються моделлю «чорного ящика», маючи на меті знайти оптимум для відповідного набору технологічних параметрів і залишаючи поза увагою завдання дослідити механізм процесу [2, 3, 8–10, 13]. На нашу думку, такий емпіричний підбір найкращих умов проведення того чи іншого гетерогенного процесу без ретельного термодинамічного і кінетичного аналізу на даний час не може вважатися достатнім. Справа в тому, що знання механізму процесу відкриває можливість цілеспрямованої оптимізації процесу з урахуванням всіх факторів його оптимізуючого впливу. Аналіз літературних даних показує, що більшість

раніше розроблених моделей для моделювання таких реакційних систем можна розділити на три групи: модель «стискного ядра» (на поверхні непоруваної твердої речовини утворюється поруватий шар продукту реакції [1–3, 9, 49, 54–56, 60, 67, 69, 71, 72, 79, 80, 83]), гранулярна модель для поруватого твердого тіла, що складається з дрібних непоруватих частинок [4, 5, 71–74] і модель первинно поруватих твердих матеріалів, у яких пори розглядаються як безперервна фаза [8, 75, 76].

Механізм гетерогенного хімічного процесу на сьогодні часто визначають на підставі відповідності даних кінетичних досліджень тих чи інших кінетичних моделей.

Більшість із цих моделей досить складні і вимагають чисельних методів розв'язання диференціальних рівнянь для отримання кінетичних даних хімічних перетворень [8, 77, 78]. Тому вибір оптимальних умов проведення того чи іншого гетерогенного процесу досі визначається експериментальним шляхом [7,10]. На нашу думку, емпіричний підбір найкращих умов проведення того чи іншого гетерогенного процесу без ретельного термодинамічного і кінетичного аналізу на сьогодні не може вважатися достатнім. Очевидно, що знання механізму процесу (тобто використання «моделі білого ящика») відкриває можливість його цілеспрямованого удосконалення з урахуванням всіх можливих факторів оптимізації.

Варто зазначити, що механізм процесу може змінюватися в міру його перебігу. Тому для кожної моделі є свої граничні умови. Разом з тим всі моделі засновані на однакових фізичних принципах і відрізняються тільки вибором домінуючих факторів, що визначають швидкість дифузії реагентів у зону реакції.

У роботі [9] систематизовано кінетичні рівняння (всього 26 моделей), запропоновані для моделювання гетерогенних хімічних процесів. Для прикладу в таблиці 1 представлені рівняння, які були запропоновані для процесів з лімітуючою стадією дифузії.

Таблиця 1.1 – Кінетичні рівняння для гетерогенних хімічних процесів з лімітуючою стадією дифузії.

| Рівняння | Назва рівняння |
|---|---|
| $kt = X$ | Одномірної дифузії |
| $kt = (1 - X) \ln(1 - X) + X$ | Двумірної дифузії |
| $kt = [1 - (1 - X)^{1/3}]^2$ | Яндера (тримірна дифузія для сферичних частинок) |
| $kt = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)$ | Стискного ядра (дифузія через шар інерту) |
| $kt = [1 - (2X/3)] - (1 - X)^{2/3}$ | Гінстлінга-Броунштейна |
| $kt = [1/(1 - X)^{1/3} - 1]^2$ | Журавлева-Лесохіна-Темпельмана |
| $kt = [(1 + X)^{1/3} - 1]^2$ | Анти-Яндера (для сферичних частинок) |
| $k \ln t = [1 - (1 - X)^{1/3}]^2$ | Крегера-Зейглера |
| $kt = [1 - (1 - X)^{1/2}]^2$ | Яндера (для циліндричних частинок) |
| $kt = [1 - (1 + X)^{1/2}]^2$ | Анти-Яндера (для циліндричних частинок) |
| $kt = [1/(1 - X)^{1/3}] - 1$ | Дікінсона-Хіла (швидкість дифузії не залежить від товщини шару інерту) |
| $kt = [1/(1 - X)^{1/3} - 1] + 1/3 \ln(1 - X)$ | Дікінсона-Хіла (швидкість дифузії залежить від товщини шару інерту) |
| $kt = 1/5(1 - X)^{-5/3} - 1/4(1 - X)^{-4/3} + 1/20$ | Дікінсона-Хіла (швидкість дифузії залежить від товщини шару інертну і концентрації реагентів) |

Найбільш простою і розповсюдженою моделлю при вивченні кінетики процесів у системах Р:Т є модель «фронту хімічної реакції» (що має також назву «стискного ядра»). Її теоретичні основи неодноразово піддавалися ревізії, однак принципівих змін так і не було зроблено. Розвиток цієї моделі відбувався тільки за рахунок розгляду більш складних випадків, ніж постульованих при її створенні [5–7,11,12,14–16,44–83]. Дана модель для стаціонарного перебігу хімічного процесу передбачає утворення поруватого малорозчинного продукту реакції на сферичній частинці твердого реагенту і включає в себе три послідовні стадії:

- дифузію реагенту із ядра рідкого (газового) потоку до зовнішньої поверхні частинки;
- дифузію реагенту через шар твердого продукту до фронту хімічної реакції;
- хімічну реакцію двох реагентів.

Для спрощення математичного опису даного процесу вжиті наступні умови: реакція в системі Р:Т описується рівнянням першого порядку; температура і тиск у системі постійні; молярні щільності реагуючих речовин рівні і постійні; швидкість дифузії реагенту крізь шар інертного продукту в ході процесу постійна (умова квазістаціонарності). У наближенні обраних припущень час досягнення заданого ступеня перетворення може бути визначено за рівнянням:

$$t = t_{п1}X + t_{п2}(1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)) + t_{п3}(1 - (1 - X)^{1/3}) \quad (1.1)$$

де X – ступінь перетворення твердого реагенту, $t_{п1}$, $t_{п2}$ и $t_{п3}$ – характерні часи, що визначають вклади в повну тривалість процесу відповідно до зовнішньої дифузії реагенту у приповерхневому шарі розчину, внутрішньої дифузії в шарі інерту і хімічної реакції на поверхні твердого реагенту.

На завершення слід зазначити, що кінетика хімічних процесів за участі твердої фази справедливо відноситься до найбільш складних завдань макрокінетики. Зумовлено це наявністю великого числа стадій різної природи, зміною реакційної поверхні в ході процесу й умов тепломасопереносу в результаті переміщення фронту хімічної реакції. Внаслідок цього може змінюватися режим процесу і відповідно кінетичне рівняння, на підставі якого розраховується час повного перетворення твердого реагенту. Очевидно, що рівняння (1) має певну універсальність, так як описує гетерогенний хімічний процес у всьому діапазоні ступенів перетворення реагентів, однак його «сліпе» використання не можна вважати правильним. У кожному конкретному випадку потрібен докладний розгляд фізико-хімічних властивостей досліджуваної гетерогенної системи й аналіз здійсненності прийнятих припущень.

1.3. Постановка задачі досліджень

Представлений огляд літературних даних показує, що з відомих методів виділення молібдену із вторинної сировини найбільш перспективними є гідрометалургійні методи. Такі методи, як правило, не є надто енерговитратними і забезпечують вилучення 80-90 % молібдену. Разом з тим в літературі досі наводяться суперечливі відомості про ефективність вилуговування молібдену кислотними або лужними реагентами. Також слід врахувати, що процес вилуговування молібдену може ускладнюватися протіканням паралельних реакцій гідролізу катіонів інших металів, які входять до складу каталізатора. Особливо значущий цей процес у разі розкладання відпрацьованих залізо-молібденових каталізаторів, у яких вміст заліза відносно великий. Очевидно, що утворений у лужному середовищі гідроксид заліза сповільнить процес розкладання ферум молібдату і негативно вплине на ефективність переробки подібного виду сировини. При використанні кислотного розкладання осад гідратованого триоксиду молібдену необхідно буде відмивати від домішки солей заліза розчинами кислоти, що викличе додаткові втрати молібдену з промивними розчинами.

Оскільки вибір найкращого способу вилучення молібдену на підставі літературних даних неможливий (дослідження проводили в різних умовах і з різними сировинними джерелами), то слід зробити висновок, що порівняльний аналіз процесів кислотного та лужного вилучення молібдену із залізо- і молібденовмісної вторинної сировини є цікавою науковою та актуальною прикладною проблемою. На нашу думку, дослідження термодинаміки та кінетики процесу хімічного розкладання сумішей оксидних сполук молібдену і заліза розчинами кислотних і лужних реагентів дозволять знайти відповідь на такі питання і визначити оптимальні умови вилучення молібдену гідрометалургійним способом.

Для підвищення економічної ефективності процес переробки залізо- і молібденовмісної вторинної сировини раціонально розглядати його як процес комплексної переробки, коли цільовими продуктами є не тільки солі

молібдену, а й супутні їм сполуки заліза. На нашу думку, після поділу солей молібдену і заліза та відповідної обробки можна використовувати їх для отримання товарних форм молібденових солей і залізооксидного пігменту.

Таким чином, на підставі вищевикладеного нами сформульована мета роботи:

– встановити закономірності процесів спільного хімічного розкладання оксидних сполук молібдену і заліза та розробити на їх основі технологічні параметри комплексної переробки залізо- і молібденовмісної вторинної сировини з отриманням неорганічних сполук молібдену і феруму.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

Провести термодинамічний аналіз і визначити кінетичні параметри хімічних перетворень оксидних сполук Mo(VI) і Fe(III) під впливом лужних і кислотних реагентів.

Розробити математичну модель хімічного розкладання оксидної сировини, визначити час його повного перетворення, лімітуючу стадію процесу і порівняти ефективність переробки оксидних сполук заліза і молібдену лужними і кислотними реагентами.

Визначити оптимальні технологічні параметри комплексної переробки залізо- і молібденовмісної сировини з отриманням гептамолібдату амонію і пігментного оксиду заліза(III).

Розробити технологічну схему і провести оцінку витрат комплексної переробки залізо- і молібденовмісної вторинної сировини на прикладі відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ

2.1. Вихідні сполуки

У процесі виконання поставлених завдань в експериментальних дослідженнях використовували такі речовини: аміак водний, ч.д.а. (ГОСТ 3760–79); натрію гідроксид, х.ч. (ГОСТ 4328–77); кальцій вуглекислий, х.ч. (ГОСТ 4530–76); сульфатну кислоту, х.ч. (ГОСТ 4204–77); роданід амонію, х.ч. (ГОСТ 27067–86); купрум сульфат; тіокарбамід, х.ч. (ГОСТ 6344–73); сульфат заліза(II), ч.д.а. (ГОСТ 6981–94); гептамолібдат амонію, х.ч. (ГОСТ 3765–78); ацетон, техн. (ГОСТ 2768–84); спирт етиловий, мед. (ГОСТ 18300–87); спирт ізопропіловий, техн. (ГОСТ 9805–84); ацетат свинцю, ч.д.а. (ГОСТ 1027–67); фенілгідразин солянокислий, ч.д.а. (ГОСТ 27067–86); толуол, х.ч. (ГОСТ 5789–78); кислота стеаринова, техн. (ГОСТ 6484–96); метанол, техн. (ДСТУ 3057–95); сульфат натрію, х.ч. (ГОСТ 5644–75); формалін, х.ч. (ГОСТ 1625–89). Робочі розчини готували шляхом розчинення вихідних речовин у дистильованій воді.

2.2. Методи аналізу вихідних і синтезованих сполук

При проведенні експериментів з лужного розкладання ферум молібдату концентрацію іонів молібдену(VI) в розчині визначали фотометричним методом із застосуванням в якості аналітичної форми роданідного комплексу молібдену(V). Відновлення іонів молібдену(VI) до молібдену(V) проводили тіокарбамідом в середовищі 5 М H_2SO_4 у присутності іонів міді(II), які використовуються як каталізатор, після чого концентрацію іонів молібдену(V) визначали спектрофотометрично при довжині хвилі 760 нм [46]. Результат визначення знаходили за попередньо побудованим градувальним графіком. Дані графіків лінеаризації і калібрування обробляли методом найменших квадратів, беручи достовірність фактора

кореляції не менше 0,99. Заважаючий вплив іонів заліза(III) виключали за рахунок їх відновлення до іонів заліза(II) надлишком тіокарбаміда.

Визначення масової частки молібденовокислого амонію в синтезованих зразках гептамолібдату амонію проводили згідно з ГОСТ (3765–78) методом комплексометричного титрування шляхом розчинення їх навісок в воді і при доведенні отриманого розчину до слаболужної реакції додавали етиловий спирт, розчин метиленового блакитного, розчин дифенілкарбазону з подальшим титруванням трилоном Б.

Масову частку (X) молібденовокислого амонію визначали за формулою:

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0,01765 \cdot 100}{m}, \quad (2.1)$$

де V – об'єм розчину трилону Б концентрації 0,05 моль/дм³, см³;

0,01765 – маса молібденовокислого амонію, відповідаюча 1 см³

розчину трилону Б-концентрації 0,05 моль/дм³, г;

m – маса наважки, г;

K – коефіцієнт поправки для розчину трилону Б.

Вміст сполук заліза в червоному залізооксидному пігменті визначали згідно з ДСТУ 18172–80 гравіметричним методом аналізу, використовуючи в якості вагової форми Fe₂O₃. Наважку пігменту розчиняли в соляній кислоті, розчин доводили до мітки в мірній колбі дистильованою водою. Аліквоту цього розчину переносили в хімічний стакан, розбавляли невеликою кількістю дистильованої води і доводили до кипіння. Потім швидко доливали 10 %-ний розчин аміаку до появи його слабкого запаху в реакційній склянці. Розчин з осадом гідроксиду заліза доводили знову до кипіння, давали осаду осісти і фільтрували через безпопільний фільтр. Осад промивали 2%-ним розчином азотнокислого амонію. Висушений осад прожарювали при 900°C до постійної маси.

Вміст заліза розраховували за формулою:

$$X = \frac{mF}{a} 100\%, \quad (2.2)$$

де m – маса вагової форми, г;

F – фактор перерахунку для вагової форми Fe_2O_3 ;

a – маса наважки зразку пігменту.

Відтворюваність всіх визначень перевіряли шляхом паралельних експериментів [154]. У процесі аналізу експериментальних даних використовували статистичну обробку результатів. Грубо помилкові результати відбраковувалися шляхом проведення Q-тесту при довірчій ймовірності 90 %. Потім знаходили середнє арифметичне, середнє відхилення, відносне середнє відхилення, стандартне відхилення (S) і відносне стандартне відхилення (S_m), що виражають відтворюваність проведених вимірювань:

$$S = \sqrt{\frac{(\sum x_i)^2 - [(\sum \bar{x}_i)^2 / N]}{N-1}}, \quad S_m = \frac{S}{\sqrt{N}}, \quad (2.3)$$

де x_i – значення експериментальної величини;

\bar{x}_i – середнє значення експериментальної величини;

N – кількість дослідів.

Довірчі межі, в яких знайдене значення вимірюваної величини повинно відповідати її истинному, визначали при довірчій можливості 95 % [129].

Дослідження з мікроскопії проводили з використанням сканувального електронного мікроскопа JSM – 6510 LV (США). На гранулу каталізатора наносили 5 мкл вилуговуючого розчину на короткий проміжок часу (від 10 до 30 с). Потім гранулу швидко промивали дистильованою водою й ацетоном для її швидкого висушування.

Визначення кислотності розчинів проводили потенціометрично з використанням іоніміра рН-150МИ.

Фазовий склад продуктів синтезу і розміри кристалітів визначали на рентгенівських дифрактометрах ДРОН–2.0 і X'Pert Powder в монохроматичному Cu-K_α випромінюванні [77]. Попередня обробка кривих

проводилася з використанням програми PCPDFWIN [78]. Якісний і кількісний склад поверхні зразків ферум молібдату визначали за допомогою сканувального електронного мікроскопа Selmі з системою рентгенівського мікроаналізатора Ремм 102–02.

Дослідження питомої поверхні залізо-молібденових каталізаторів проводили з використанням методу БЕТ на аналізаторі питомої поверхні і поруватості TriStar–3000 (Micromeritics, USA) за низькотемпературною адсорбцією-десорбцією азоту в лабораторії оксидів і фторидів Технічного університету дю Мен (Франція):

$$\frac{1}{\left(Q\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right)} = \frac{1}{Q_m \cdot C} + \frac{C-1}{Q_m \cdot C} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.4)$$

де Q – маса газу, адсорбованого при відносному тиску P/P_0 ,

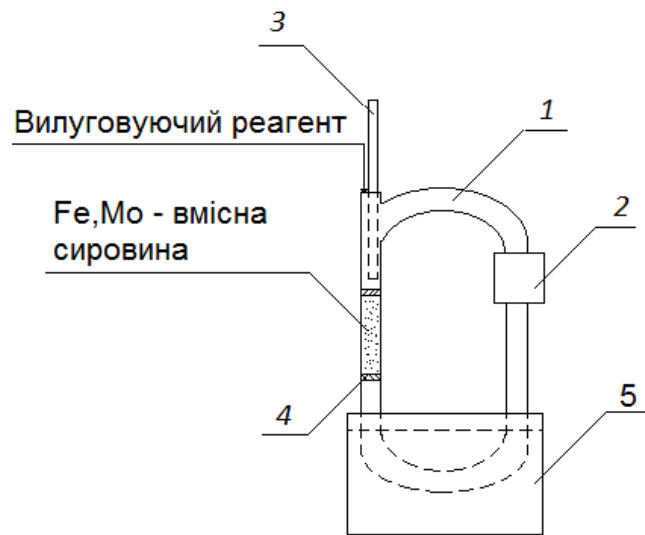
Q_m – маса адсорбованої речовини, утворюючий покриваючий всю поверхню шар,

C – константа БЕТ, яка відноситься до енергії адсорбції в першому адсорбованому шарі i , відповідно, її значення є показником магнітудт взаємодії адсорбент/адсорбат.

Вимірювання координат кольору пігменту проводили з використанням компаратора кольору КЦ–3.

2.3. Експериментальні установки і методики проведення експериментів

Експериментальні дослідження процесу вилуговування молібдену проводили на лабораторній установці, представлений на рис. 1. Досліджувані зразки ферум молібдату або відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора поміщали у скляну трубку діаметром 10 мм і щільно фіксували з двох боків поруватими полімерними фільтрами. Перемішування розчину забезпечували його безперервною циркуляцією через нерухомий шар частинок каталізатора. Реактор поміщали у водяну баню для підтримки постійної температури.

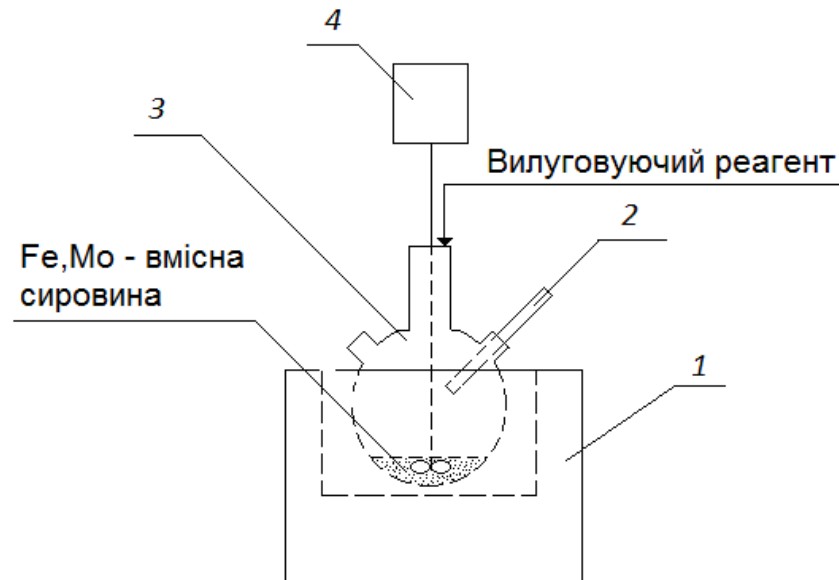


1 – скляна трубка діаметром 15 мм, 2 – помпа, 3 – піпетка для відбору проб розчину, 4 – гранульований молібдат заліза або відпрацьований каталізатор, 5 – ущільнюючий фільтр.

Рис. 2.1 – Проточно-циркуляційна установка для дослідження процесу вилуговування молібдену.

У дослідженнях використовували реактори з об'ємом рідкої фази 50 см^3 при об'ємній витраті $0,2 \div 0,25 \text{ л/хв}$ циркулюючого розчину через шар зерен твердого реагенту масою 1,000 г. З метою визначення динаміки зміни концентрації молібдену в реакційному розчині проводили періодичний відбір його проб (обсяг проби: 0,5 мл, число проб – не більше 10).

Дослідження щодо впливу ультразвукового випромінювання і механічного впливу на процес вилуговування молібдену проводили на модельній лабораторній установці, що складається з круглодонної колби ємністю 500 см^3 і пропелерної мішалки (площею 2 см^3) зі швидкістю обертання 300 хв^{-1} (рис. 2).



1 – ультразвукова ванна, 2 – термометр, 3 – реактор, 4 – двигун, 5 – круглодонна трьохгорла колба.

Рис. 2.2 – Установа для дослідження процесу вилугування молібдену в умовах механічного та ультразвукового впливу на гранули твердого реагенту.

У колбу поміщали 100 см^3 вилугувуючого розчину і $1,000 \text{ г}$ відпрацьованого каталізатору. З метою визначення динаміки зміни концентрації молібдену в реакційному розчині проводили періодичний відбір його проб (обсяг проби: $0,5 \text{ мл}$, число проб – не більше 10).

Синтез ферум молібдату(III) стехіометричного складу (при мольному співвідношенні $\text{Mo/Fe} = 1,5$) проводили способом поступового додавання 1 М розчину нітрату заліза(III) до інтенсивно перемішуваного розчину молібдату амонію. Отриману суспензію промивали від фонових електролітів способом декантування, висушували при температурі 110°C , прожарювали при 500°C протягом 6 год і подрібнювали у фарфоровій ступці. З метою грануляції молібдату заліза його порошок змочували водою і пресували при навантаженні в 5 кгс/см^2 . Сформовані таблетки молібдату заліза руйнували і відсівали на ситі з метою відбору його зерен з розмірами $1 \div 3 \text{ мм}$. Потім ці гранули піддавали сушці і прожарюванню в муфельній печі при температурі

500⁰C протягом 24 годин.

Спiкання вiдпрацьованого каталiзатора з содою проводили шляхом змiшування одного зразка молiбдату залiза (з масою 1,0 г) з 5-кратним надлишком безводного Na₂CO₃, який попередньо ретельно перетирали у ступцi. Другий такого ж зразка молiбдату залiза з содою готували в тому ж спiввiдношеннi, але соду попередньо розчиняли в 10 мл води. Обидва зразки прожарювали одночасно в муфельнiй печi протягом 1 год. При температурi 500⁰C. Пiсля охолодження зразки пiддавали вилуговуванню в модельному реакторi з 50 мл води. Зразок молiбдату залiза, який не змiшували з содою i не пiддавали спiканню, вилуговували 1,0 М розчином соди в кiлькостi 50 мл.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ЛУЖНОЇ ПЕРЕРОБКИ ВІДПРАЦЬОВАНОГО ЗАЛІЗО-МОЛІБДЕНОВОГО КАТАЛІЗАТОРУ

3.1. Дослідження хімічного складу відпрацьованого залізо-молібденового каталізатору конверсії метанолу у формальдегід

Як об'єкт досліджень були обрані хімічні перетворення, які відбуваються у процесі хімічного розкладання модельної системи $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$. Прототипом моделі є залізо-молібденовий каталізатор конверсії метанолу у формальдегід. За хімічним складом цей каталізатор є гомогенізованою сумішшю феруму молібдату з триоксидом молібдену. Його використовують в ізотермічних реакторах в температурному діапазоні 250–350°C. Незважаючи на термічну стабільність компонентів каталізатора при таких температурах, у процесі експлуатації ферум молібдат поступово розкладається з вивільненням фази оксиду заліза, а частина молібдену незворотно втрачається [12]. Як приклад на рис. 3.1 представлені дифрактограми зразків вихідного і відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора.

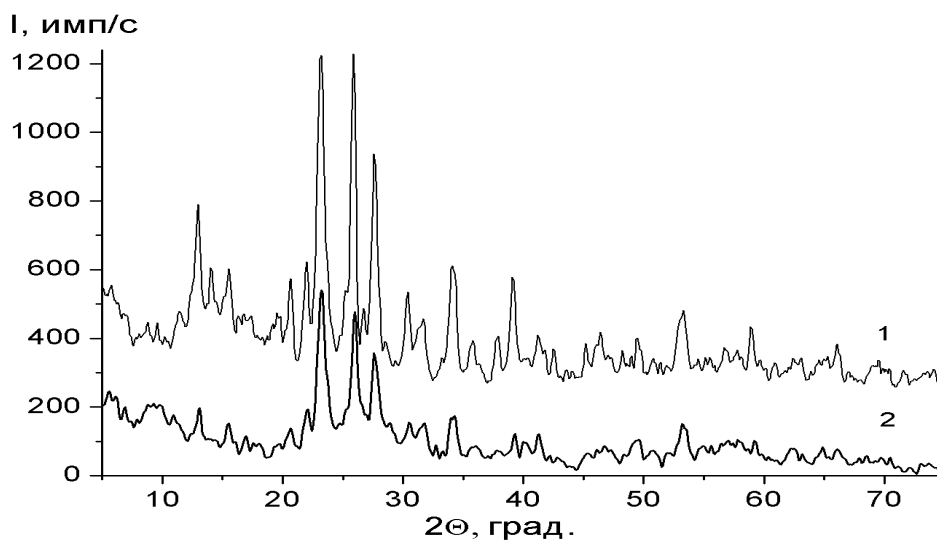


Рис. 3.1 – Рентгенівські дифрактограми вихідного (1) і відпрацьованого (2) залізо-молібденового каталізатору Perstorп Formox. (Верхня дифрактограма зміщена по осі Y на 250 імп/с).

Згідно з результатами визначення їх фазового складу (табл. 3.1), у відпрацьованому зразку з'являються нові фази Fe_2O_3 і FeMoO_4 в кількості 6,3 і 44,2 % відповідно.

Таблиця 3.1 – Фазові склади вихідного і відпрацьованого зразків каталізатора Perstorp Formox.

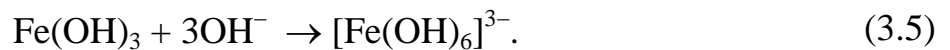
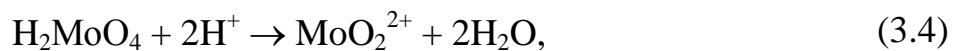
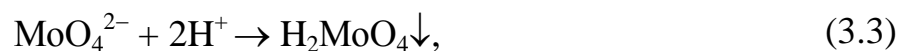
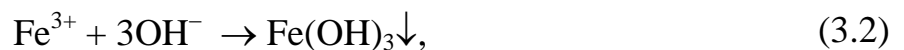
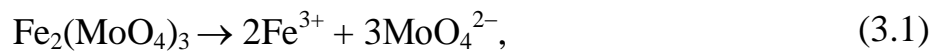
| Кристалічна фаза | Номер фази по базі PDF-2 | Вміст, % мас. | |
|---------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| | | у вихідному каталізаторі | у відпрацьованому каталізаторі |
| $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ | 00-080-0195 | 66,5 | 29,3 |
| MoO_3 | 00-005-0508 | 33,5 | 20,3 |
| FeMoO_4 | 00-016-0326 | – | 44,2 |
| Fe_2O_3 | 00-039-0238 | – | 6,30 |

Утворення фази FeMoO_4 добре пояснюється процесом часткового відновлення тривалентного заліза у відновлювальній атмосфері метанол-формальдегіду суміші реактора. Вміст MoO_3 у відпрацьованому каталізаторі знижується з 33,5 до 20,3 %. Однак розрахунок щодо маси всіх інших компонентів показує, що реально питома частка MoO_3 в каталізаторі зменшується в 2 рази. Слід зазначити, що присутність двовалентного заліза у формі оксидів FeO або Fe_3O_4 у вивчених зразках каталізатора нами не встановлено, що можна пояснити більш низьким їх вмістом. Як відомо, в методі РФА нижня межа ідентифікації кристалічних фаз становить не менше 5 %.

3.2. Розрахунок термодинамічної рівноваги системи $\text{Fe}^{3+}-\text{MoO}_4^{2-}-\text{H}^+(\text{OH}^-)$ і вибір умов хімічного розкладання феруму молібдату в лужних середовищах

Як відомо, аналіз процесів розчинення малорозчинних солей зручно проводити на підставі розгляду їх діаграм розчинності в координатах $\lg S$ (рН), де S – концентрація насиченого розчину, що показує зміну концентрацій насичених розчинів при зміні їх кислотності або вмісту одного з іонів осаду.

При розрахунку розчинності осаду $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ враховували реакції гідролізу іонів заліза(III) і молібдат-іонів, протонізації молекул H_2MoO_4 , а також комплексоутворення іонів $\text{Fe}(\text{III})$ з гідроксид-іонами:



Розрахунок розчинності $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ проводили за формулою:

$$\lg S = \frac{1}{5} \lg \left(\frac{DP}{2^2 3^3 K_1^3 K_2^3} \right) + \frac{3}{5} \lg ([\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1 K_2 + K_3[\text{H}^+]^3 + K_3 K_4[\text{H}^+]^4) + \frac{2}{5} \lg (1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_{1,2}[\text{OH}^-]^2 + \beta_{1,3}[\text{OH}^-]^3 + \beta_{1,4}[\text{OH}^-]^4 + \beta_{1,5}[\text{OH}^-]^5 + \beta_{1,6}[\text{OH}^-]^6) \quad (3.6)$$

де DP – добуток розчинності феруму молібдату;

K_i – константи дисоціації (K_1, K_2) і протонізації (K_3, K_4) молібденової кислоти;

β_i – константи повної дисоціації гідросокомплексів заліза(III) з відповідним числом OH -лігандів.

Через відсутність довідкових даних величини добутку розчинності ряду з'єднань розраховували на підставі експериментальних даних за

концентраціями їх насичених розчинів при температурі 17–20°C. Встановлено, що найкращі збіги між експериментальними і розрахунковими даними на кривих $\lg S(\text{pH})$ досягаються при наступних значеннях добутку розчинності: $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 10^{-13}$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 - 10^{-16}$ и $\text{MoO}_2(\text{OH}) - 10^{-15}$.

Діаграму розчинності для $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ розраховували за літературними даними про константу дисоціації молібденової кислоти H_2MoO_4 і даними автора [4] про розчинність MoO_3 у водних розчинах при різних рН. У розрахунках не враховували розчинність молібденової кислоти в сильноокислому середовищі через утворення оксокатіонів MoO_2^{2+} . При проведенні розрахунків враховували тільки мономерні форми гідроксокомплексів заліза і молібдат-іонів. Вважали, що процеси їх полімеризації через відносно низькій концентрації насичених розчинів досліджуваних осадів не впливають істотно на величини їх розчинність. Також нехтували можливим впливом іонної сили досліджуваних розчинів. У розрахунках використовували термодинамічні константи дисоціації молібденової кислоти і гідроксокомплексів заліза, представлені в довідковій літературі при нульовій іонній силі розчинів, тоді як експерименти з визначенню розчинності осадів проводили при іонній силі $\sim 0,1$.

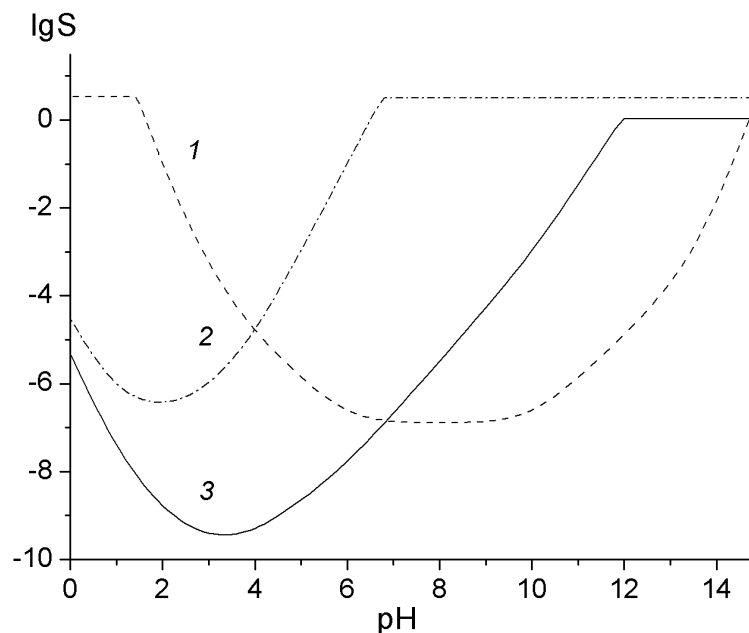


Рис. 3.2 – Діаграми розчинності осадів $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (1), H_2MoO_4 (2) і $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (3).

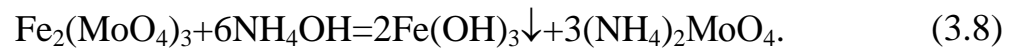
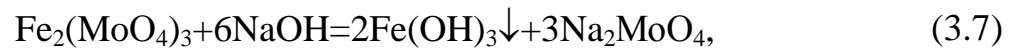
Для порівняння на рис. 3.2. показані діаграми розчинності осадів $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і H_2MoO_4 , які також розраховували з урахуванням реакцій утворення гідросокомплексів заліза і протонізації H_2MoO_4 . У розрахунках використовували довідкові дані про добуток розчинності свіжоосажденного гідроксиду заліза ($\text{DP} = 6,3 \cdot 10^{-38}$). Як відомо, при старінні осаду гідроксиду заліза його розчинність зменшується, проте в умовах процесу вилуговування цим ефектом, мабуть, можна знехтувати.

Порівняння діаграм розчинності показує, що в умовах рівноваги в інтервалі рН від 0 до 7 найбільш стабільною твердою фазою є молібдат заліза як фаза з найменшою розчинністю. Мінімум розчинності молібдата заліза досягається при рН = 3,5. З ростом кислотності розчину розчинність $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ збільшується, але навіть при рН = 0 залишається на рівні 10^{-5} моль/л. Найбільшу розчинність $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ можливо забезпечити в лужних розчинах. За умови рН > 7 найбільш стабільною твердою фазою стає $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а осад H_2MoO_4 повністю розчиняється, що й зумовлює розчинність $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ в лужних середовищах.

Слід зазначити, що з ростом рН збільшується розчинність осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$, що зумовлено утворенням гідросокомплексів заліза. Тому можна зробити висновок, що в сильнолужних середовищах утворені при вилуговуванні розчини будуть містити суміш солей молібдену і заліза, що може відобразитися на чистоті цільового продукту. Оскільки теоретично визначити ступінь впливу того чи іншого лужного реагенту на ефективність розчинення $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ неможливо, то постає інтерес експериментально дослідити процеси розчинення феруму молібдату розчинами лугу, аміаку і кальцинованої соди.

3.3. Дослідження кінетики процесу вилуговування молібдену розчинами каустичної соди і аміаку

Розкладання молібдата заліза розчинами лугу та аміаку відбувається за реакцією:



Дані реакції дозволяють розділити іони заліза і молібдену за рахунок утворення малорозчинного осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$, що ускладнює перебіг реакції його розкладання. На рис. 3.3 і 3.4 показані електронно-мікроскопічні знімки поверхні зерен феруму молібдату до і після обробки розчином лугу. З малюнків видно утворення шару малорозчинного осаду гідроксиду заліза, зруйнованого у процесі сушіння.

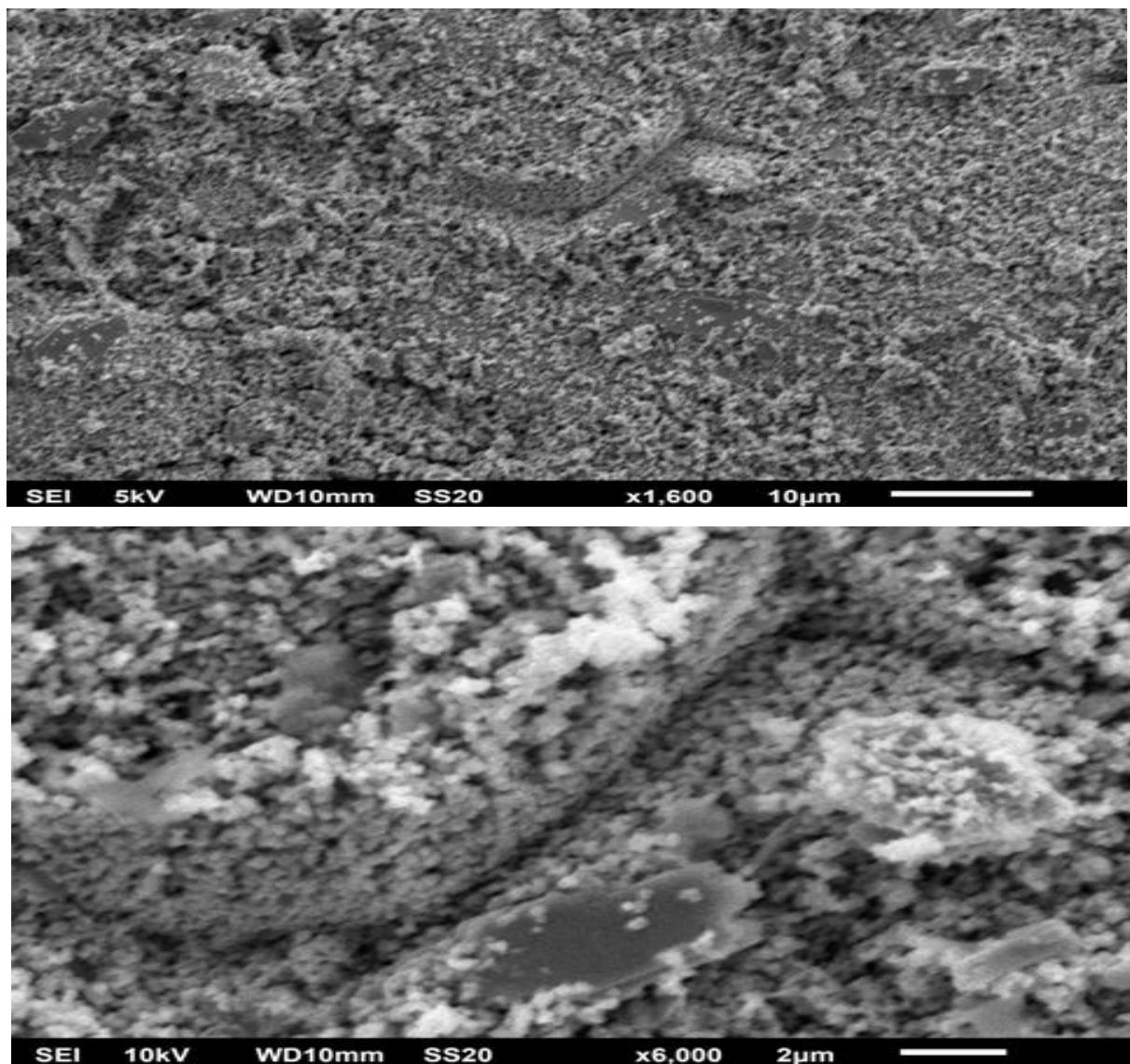


Рис. 3.3 – Електронно-мікроскопічні знімки поверхні залізо-молібденового каталізатору до вилучення молібдену.

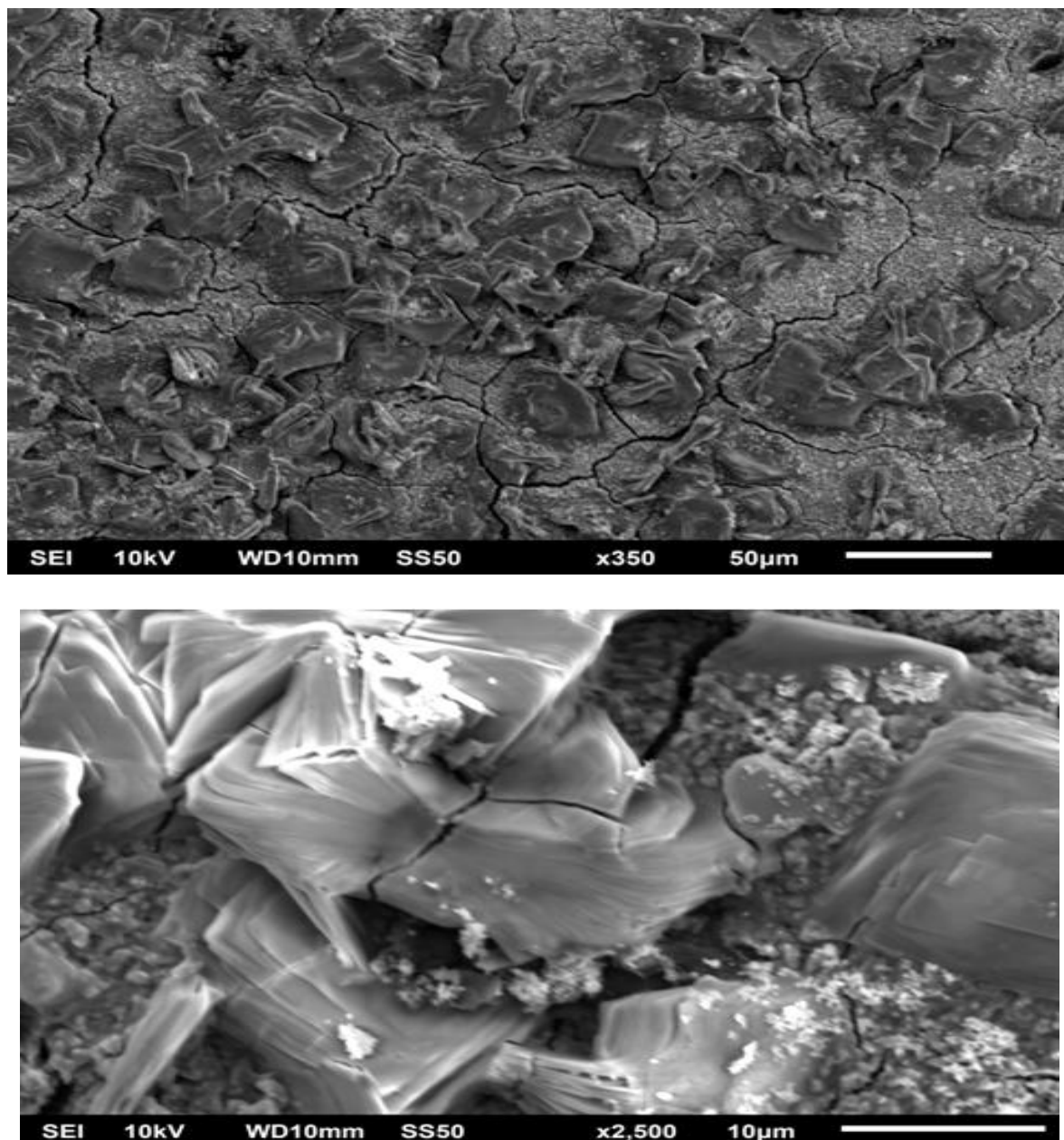


Рис. 3.4 – Електронно-мікроскопічні знімки поверхні залізо-молібденового каталізатору після обробки 0,1 М розчином NH_4OH .

На рис. 3.5 і 3.6 представлені результати проведених досліджень з динаміки вилуговування молібдену з відпрацьованого каталізатора розчинами NaOH і NH_4OH при температурі 16–20°C. У всіх експериментах спостерігали закономірне збільшення ступеня вилучення молібдену з наважки каталізатора в розчин у міру збільшення тривалості вилуговування і концентрації лужного реагенту.

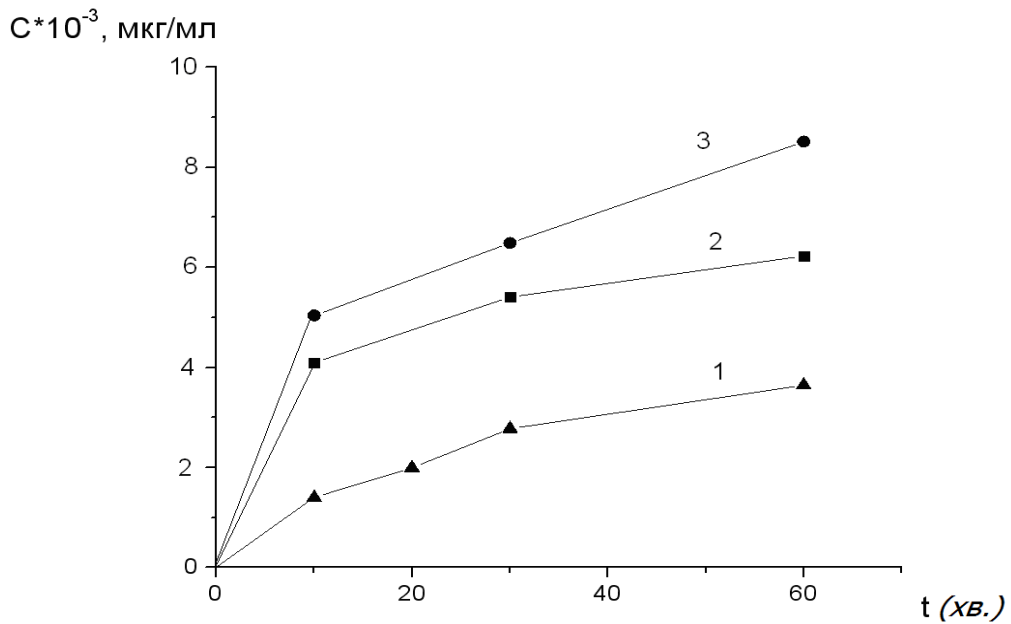


Рис. 3.5 – Кінетика вилучення молібдену розчинами NaOH з концентрацією 0,1 (1), 0,5 (2) і 1,0 (3) моль/л (модуль $m/V=1:50$ кг/л, $T=16\pm 2^{\circ}\text{C}$, об'ємна витрата розчину – 0,2 л/хв).

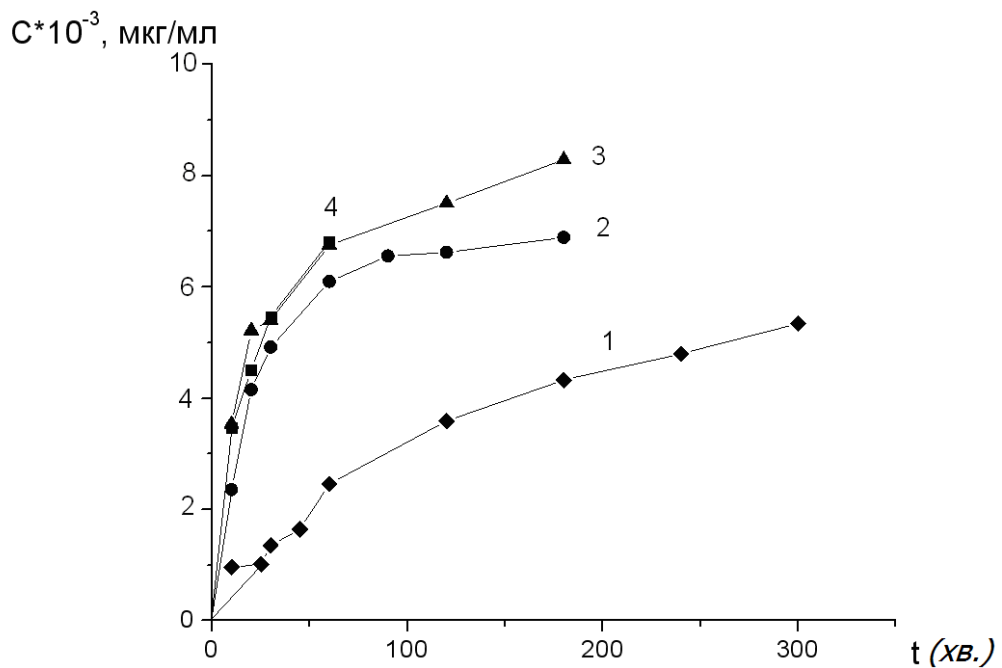


Рис. 3.6 – Кінетика вилучення молібдену розчинами NH_4OH з концентрацією 0,18 (1), 0,9 (2), 1,8 (3) і 9,0 (4) моль/л (модуль $m/V=1:50$ кг/л, $T=16\pm 2^{\circ}\text{C}$, об'ємна витрата розчину – 0,2 л/хв).

На відміну від вилуговування молібдену розчинами лугу ступінь вилучення молібдену розчинами аміаку зі збільшенням їх концентрації понад 1,8 М практично не змінюється (рис. 3.6, криві 3 і 4). На нашу думку, закономірність, що спостерігається, добре пояснюється тим, що зі збільшенням концентрації розчинів аміаку концентрація гідроксид-іонів (тобто реагенту, який ініціює хімічне розчинення феруму молібдату) змінюється непропорційно внаслідок прояву буферних властивостей сумішами слабкої основи і її солі.

3.4. Вплив попереднього спікання молібден- і залізовмісної сировини з кальцинованої содою на ефективність вилуговування молібдену

У науковій літературі і патентах досить часто для інтенсифікації хімічного розкладання руд і різних мінеральних відходів пропонується використовувати стадію їх спікання з кальцинованої содою. Становить інтерес вивчити ефективність використання такого прийому в переділі оксидної залізо-молібденової сировини.

З метою скорочення обсягу експериментальних досліджень щодо визначення оптимальних технологічних параметрів процесу термічної обробки сумішей соди і досліджуваних оксидів нами були проведені термодинамічні розрахунки. Як відомо, на підставі термодинамічних розрахунків можливо визначити оптимальний температурний діапазон здійснення хімічного перетворення, а також дослідити закономірності зміни рівноважного складу реакційного середовища залежно від температури.

Термодинамічний аналіз модельної системи $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ проводили з використанням програмного комплексу «АСТРА», у якому реалізований принцип мінімізації зміни вільної енергії Гіббса хімічної системи при обліку утворення потенційно можливих у даних умовах індивідуальних хімічних сполук [83, 84]. Програма містить велику базу термодинамічних даних (база даних ІВТАНТЕРМО), проте дані для молібдату заліза в ній відсутні. Тому перед розрахунками в базу даних

програми були додатково внесені дані за стандартною ентальпією утворення $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ і залежності наведеної енергії Гіббса $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ від температури у вигляді полінома [134]:

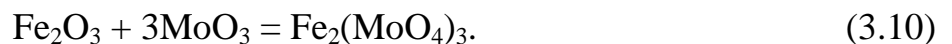
$$\Phi(T) = \varphi \ln x + \sum_{n=-2}^{n=3} \varphi_n x^n = \varphi \ln x + \frac{\varphi_{-2}}{x^2} + \frac{\varphi_{-1}}{x} + \varphi_0 + \varphi_1 x + \varphi_2 x^2 + \varphi_3 x^3, \quad (3.9)$$

де $x = T \cdot 10^{-4} \text{ K}$;

φ_n (де $n = -2, -1, 0, 1, 2, 3$) – коефіцієнти апроксимації: $\varphi = 55,0020$, $\varphi_{-2} = -0,0040139$, $\varphi_{-1} = 0,80855$, $\varphi_0 = -394,8540$, $\varphi_1 = -285,3940$, $\varphi_2 = -715,113$, $\varphi_3 = 933,795$.

Значення коефіцієнтів апроксимації полінома $\Phi(T)$ були визначені на підставі даних авторів [85], які експериментально методом вимірювань ЕРС електрохімічної комірки з ZrO_2 -електролітом визначили температурну залежність стандартної енергії утворення Гіббса для ряду молібдатів заліза в інтервалі 1040–1145 К. Дані їх вимірювань для $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ були екстрапольовані до температури 300 К в припущенні лінійної залежності $\Delta G^0(T)$.

Для термодинамічного моделювання процесу спікання використовували суміш молібден- і залізовмісної сировини з 1,3-кратним надлишком соди наступного складу (в % мас.): 4,76 Fe_2O_3 , 16,67 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 21,43 MoO_3 і 57,14 Na_2CO_3 . Проведені розрахунки показали, що в усьому вивченому інтервалі температур сумарна вільна енергія Гіббса негативна і з ростом температури лінійно зменшується. При цьому в конденсованому стані спостерігається присутність тільки трьох сполук: $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, MoO_3 і Na_2CO_3 . Відсутність твердої фази Fe_2O_3 можна пояснити надмірною кількістю в обраній системі MoO_3 і перебігом реакції [13]:



Справедливість цього висновку підтверджується збільшенням вмісту $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ з 0,083 до 0,170 моль/кг при зниженні вмісту MoO_3 з 0,435 до 0,174 і Fe_2O_3 з 0,087 до 0 моль/кг (таблиця 3.2).

Таблиця 3.2 – Рівноважний склад досліджуваної системи в повітряно-газовому середовищі при початковому масовому співвідношенні $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:3,5:4,5:12$.

| T, K | Мольний склад компонентів суміші, моль/кг | | | | | | | |
|------|---|-------------------------|--------------------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ | Fe_2O_3 | Na_2CO_3 | MoO_3 | Mo_2O_6 | Mo_3O_9 | Mo_4O_{12} | Mo_5O_{15} |
| 473 | 0,170 | 0 | 1,586 | 0,174 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 673 | 0,170 | 0 | 1,586 | 0,174 | 0 | $7,6 \cdot 10^{-7}$ | $5,0 \cdot 10^{-7}$ | $1,4 \cdot 10^{-8}$ |
| 873 | 0,170 | 0 | 1,586 | 0,172 | $3,0 \cdot 10^{-7}$ | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | $7,6 \cdot 10^{-6}$ |
| 1073 | 0,170 | 0 | 1,586 | $2,1 \cdot 10^{-2}$ | $2,3 \cdot 10^{-5}$ | $1,0 \cdot 10^{-2}$ | $1,2 \cdot 10^{-2}$ | $1,1 \cdot 10^{-3}$ |
| 1273 | 0,170 | 0 | 1,586 | $1,2 \cdot 10^{-5}$ | $3,8 \cdot 10^{-3}$ | $8,2 \cdot 10^{-2}$ | $7,4 \cdot 10^{-2}$ | $3,2 \cdot 10^{-3}$ |

Вміст конденсованого триоксиду молібдену, який залишився після реакції з оксидом заліза, при $T > 873$ К зменшується, що пояснюється його сублимацією. Розрахунки показують, що в газовій фазі утворюються полімерні форми Mo_2O_6 , Mo_3O_9 , Mo_4O_{12} и Mo_5O_{15} , сумарний вміст яких при 1273 К досягає $\sim 10^{-1}$ моль/кг.

На відміну від триоксиду молібдену, вміст карбонату натрію в усьому вивченому діапазоні температур не змінюється, що свідчить про неможливість його хімічної взаємодії як з молібдатом заліза, так і триоксидом молібдену навіть при 1273 К. Можливість утворення фериту натрію NaFeO_2 була доведена розрахунками для 2-компонентної системи $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$. При температурі 1473 К спостерігається розкладання Fe_2O_3 з утворенням твердої фази фериту натрію NaFeO_2 . Повне розкладання Fe_2O_3 встановлено тільки при 1673 К.

Змодельований рівноважний склад досліджуваної системи добре підтверджується даними рентгенофазового аналізу спіку, отриманого при прожаренні суміші $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ з масовим

співвідношенням 1:3, 5:4, 5:12. Для досягнення рівноважного складу прожарювання проводили при 773 К протягом 48 годин. На дифрактограмі спостерігали рефлекси трьох кристалічних фаз: молібдату заліза, триоксиду молібдену і карбонату натрію. Очевидно, що відсутність рефлексів Fe_2O_3 зумовлено його витрачанням за реакцією (3.10).

Якісні зміни дифрактограм спостерігали для зразків, які прожарювали при температурі 923 К. Встановлено, що відпал при цій температурі навіть протягом 1,5 год. призводить до помітного спікання частинок. При цьому вони змінюють колір, так як на їх поверхнях утворюються голчасті кристали так званої молібденової сині. Згідно з даними рентгенофазового аналізу, інтенсивності рефлексів MoO_3 в таких зразках знижуються, у той час як збільшуються інтенсивності рефлексів фази $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Очевидно, що зниження вмісту молібдену в каталізаторі після відпалу при температурі 923 К добре пояснюється перебігом процесів сублімації і перекристалізації оксиду молібдену.

Таким чином, термодинамічне моделювання показало, що спікання соди з молібдатовим залізом не викликає його розкладання навіть при $T = 1273$ К. Спостережуване зменшення вмісту конденсованого MoO_3 при температурах понад 900 К добре пояснюється його здатністю до сублімації. Ця властивість молібдену лежить в основі термічного способу його вилучення. Головна перевага термічної сублімації полягає в можливості отримання хімічно чистого триоксиду молібдену. Однак такий спосіб має і недоліки, до яких, крім високих енергетичних витрат, слід віднести відносно невисокий ступінь вилучення молібдену. За даними авторів [14], реальне вилучення молібдену способом термічної сублімації становить лише $\sim 70\%$. Тому шлаки, що залишаються, рекомендується піддавати додатковій гідрометалургійній переробці.

Аналіз літературних джерел, у яких розглядається можливість підвищення ефективності гідрометалургійного вилучення молібдену при попередньому спіканні оксидної сировини з содою, показав, що для кращого

змішування соди з переробленою сировиною її попередньо розчиняють у невеликій кількості води. Як відомо, карбонат-іони у водному розчині піддаються гідролізу, в результаті якого утворюються ОН-іони. Теоретично й експериментально доведено [11,15], що гідроксид-іони можуть ефективно розкласти молібдат заліза внаслідок утворення малорозчинного гідроксиду заліза. Згідно із сумарною реакцією для стадій гідролізу і розкладання молібдата заліза:



утворення осаду гідроксиду заліза зміщує рівновагу реакції вправо, що збільшує ступінь перетворення карбонат-іонів і сприяє подальшому розкладанню молібдату заліза.

Таким чином, процес вилугування починається, по суті, вже на стадії змішування залізо- і молібденовмісної сировини з розчином соди. Очевидно, що в процесі подальшого прожарювання гідроксид заліза дегідратується з утворенням фази оксиду заліза. Цей процес супроводжується зменшенням об'єму і, як наслідок, розтріскуванням його шару, що звільняє поверхню частинки $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ для подальшої взаємодії з вилугувуючим розчином. Для підтвердження цього висновку на рис. 3.7 показані електронно-мікроскопічні знімки гранули залізо-молібденового каталізатора, обробленого 0,1 М розчином соди, промитого дистильованою водою і висушеного під вакуумом протягом 24 год.

Згідно із представленими фотографіями, після висушування шар гідроксиду заліза розсипається на окремі частинки, звільняючи при цьому частину поверхні каталізатора.

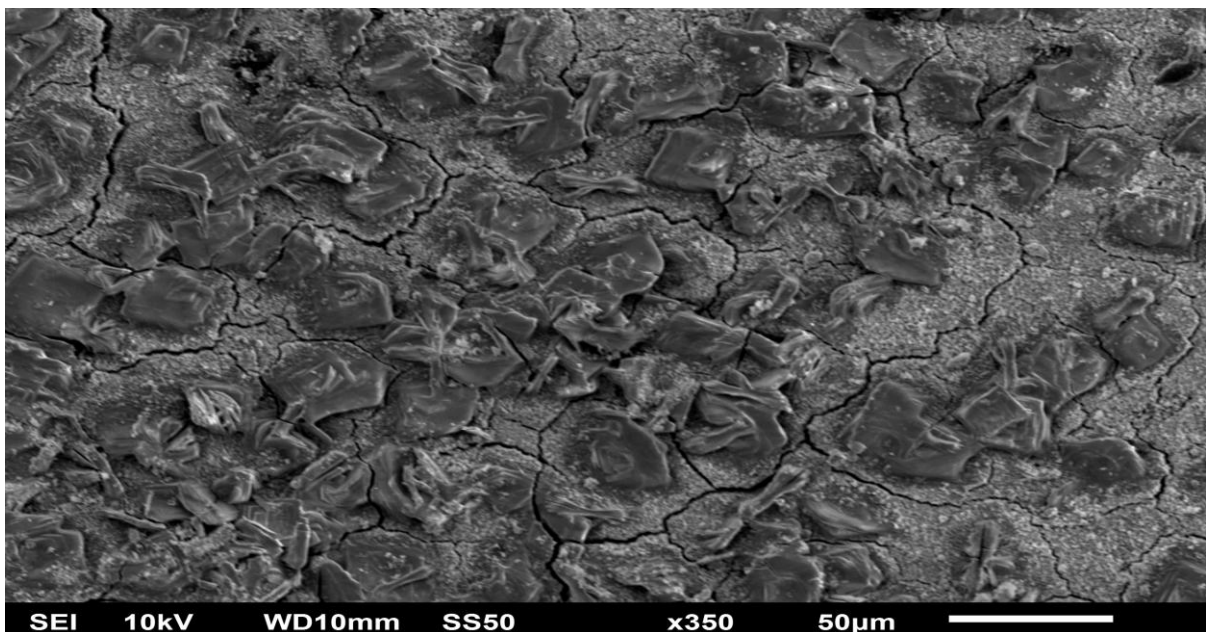
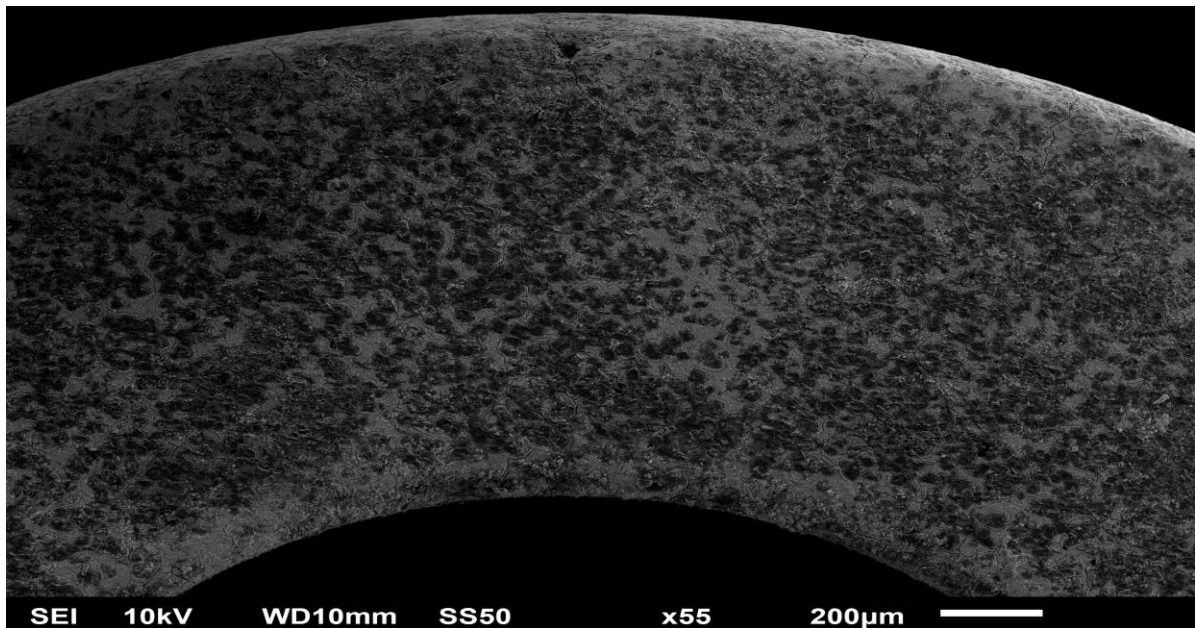
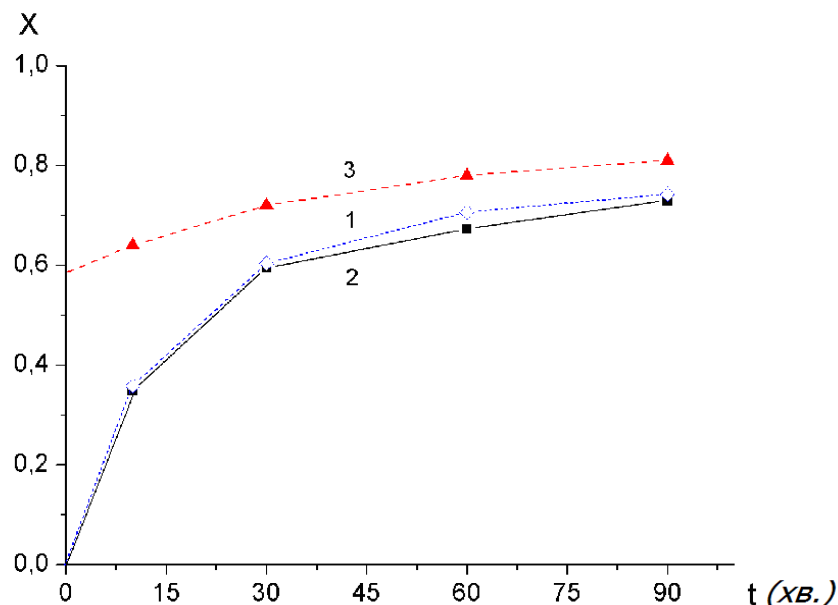


Рис. 3.7 – Електронно-мікроскопічні знімки поверхні гранули залізо-молібденового каталізатора після обробки 0,1 М розчином соди і висушування в умовах вакууму.

Таким чином, ефект прискорення вилуговування молібдену після спікання сировини з содою добре пояснюється двома факторами: по-перше, частковим вилученням молібдену вже на стадії змішування сировини з водним розчином соди і, по-друге, наступним «звільненням» поверхні частинок від шару гідроксиду заліза у процесі прожарювання.

Для експериментального підтвердження цього висновку були проведені дослідження з вилуговування без попереднього прожарювання із содою і після такого прожарювання. Отримані результати зіставлені на рис. 3.8 у вигляді кінетичних кривих $X(t)$, де X – ступінь перетворення, який розраховували за вмістом молібдену в розчині на даний момент відбору проби розчину. Перед прожарюванням один зразок молібдату заліза (з масою 1,0 г) змішували з 5-кратним надлишком безводного Na_2CO_3 , який попередньо ретельно перетирали у ступці. Суміш другого такого ж зразка молібдату заліза з содою готували в тому ж співвідношенні, але соду попередньо розчиняли в 10 мл води. Обидва зразки прожарювали одночасно в муфельній печі протягом 1 год. при температурі 500°C . Після охолодження зразки піддавали вилуговуванню в модельному реакторі з 50 мл води. Зразок молібдату заліза, який не змішували з содою і не піддавали спіканню, витравлювали 1,0 М розчином соди в кількості 50 мл. При виборі такої концентрації розчину виходили з того, щоб вміст соди в цьому експерименті збігався з її вмістом в експериментах із прожареними зразками сумішею молібдату заліза з содою.



1 – молібдат заліза без попереднього прожарювання з содою; 2 – прожарення суміш молібдату заліза з содою, приготована без додавання

води; 3 – прокаленна суміш молібдату заліза з содою, приготована з додаванням води.

Рис. 3.8 – Кінетичні криві для процесу вилуговування молібдату заліза 1,0 М розчином соди (1) і водою (2,3). (Температура прожарювання 500°C, час прожарювання 1 година, масовий модуль спіку $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:5$, модуль реакційної суміші Т:Р = 1:50 г/мл, швидкість перемішування розчину в реакторі 300 об/хв).

Згідно з даними рис. 3.8 в усіх експериментах спостерігається закономірне збільшення ступеня перетворення в міру збільшення тривалості вилуговування. Однак, якщо для кривої (3), отриманої для вилуговування суміші молібдату заліза з водним розчином соди, прийняти, що $X = 0$ при $t = 0$, то на залежності $X(t)$ буде спостерігатися аномально різкий злам при $t \sim 10$ хв. На нашу думку, крива (3) повинна починатися не з нуля, а зі значення $X \sim 60\%$, оскільки частина молібдату заліза була піддана хімічному перетворенню відповідно до рівняння реакції (2) ще до початку прожарювання. На жаль, експериментально визначити це значення X при $t = 0$ неможливе. Також особливістю даних на рис. 3.8 є те, що ступінь перетворення молібдату заліза в його суміші з розчином соди після прожарювання значно вище, ніж в інших вивчених зразках. Оскільки додавання води до суміші молібдату заліза з содою перед прожарюванням значно збільшує ефективність подальшого процесу вилуговування, то воду в даному випадку можна розглядати як особливого «активатора» процесу спікання сумішей соди і молібдата заліза.

Таким чином, проведені експерименти добре підтверджують вище описане припущення про можливий механізм впливу стадії попереднього спікання із содою на ефективність процесу вилуговування молібдену.

3.5. Дослідження кінетики процесу вилугування молібдену розчинами кальцинованої соди

Як відомо, у водних розчинах кальцинованої соди карбонат-іони піддаються гідролізу і тому їх аніонний склад представлений іонами CO_3^{2-} , HCO_3^- і OH^- . Оскільки карбонат- і гідрокарбонат-іони не взаємодіють з іонами Fe^{3+} [11], то в розчинах соди в реакції з молібдатом заліза беруть участь тільки гідроксид-іони через утворення малорозчинного гідроксиду заліза:



Очевидно, що реакція (3.12) дозволяє розділити іони заліза і молібдену за рахунок утворення малорозчинного осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Дані електронно-мікроскопічних досліджень добре підтверджують цей висновок. На рис. 3.9 показані приклади знімків поверхні залізо-молібденового каталізатора до і після його обробки 0,015 М розчином соди.

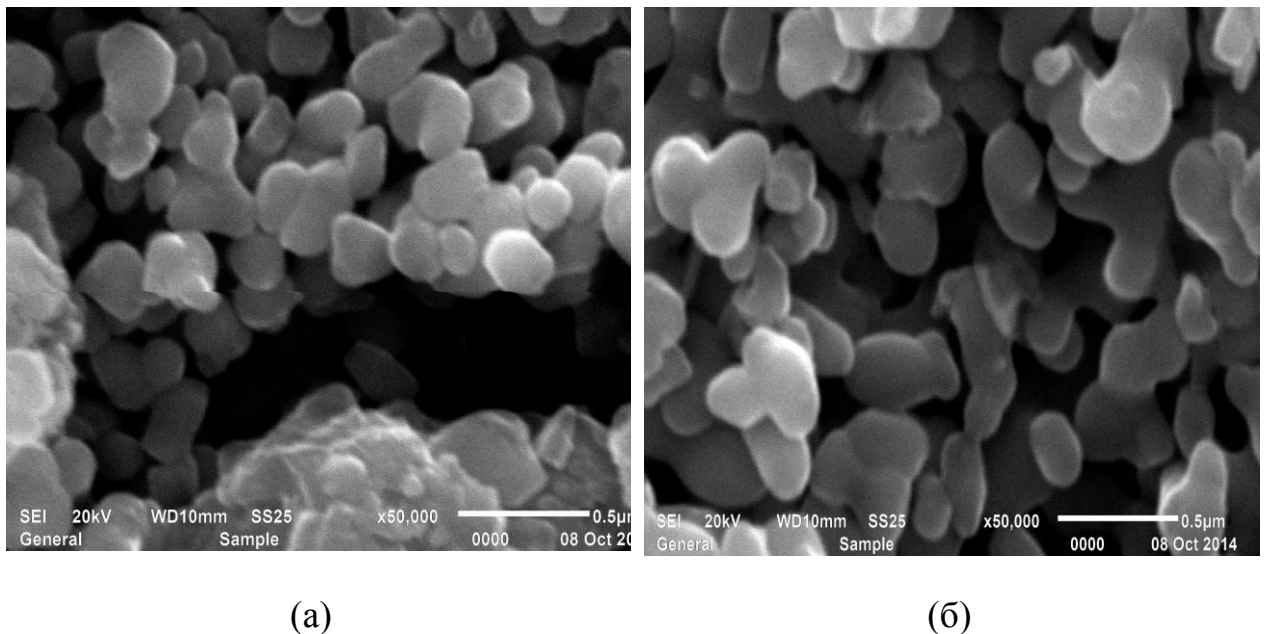


Рис. 3.9 – Електронно-мікроскопічні знімки поверхні залізо-молібденового каталізатора до (а) і після обробки 0,015 М розчином соди (б).

Згідно з отриманими знімками, після обробки розчином соди частки об'єднуються в агломерати. Очевидно, що збільшення частинок зумовлено

об'єднанням їх за рахунок швидкого формування гідроксидних «оболонки». Шар гідроксиду заліза приховує міжчастинкові контакти, створюючи ілюзію укрупнення частинок.

Дослідження методом РФА зразків молібдата заліза, підданих тривалому вилуговуванню розчинами соди, показали аморфність утвореного осаду гідроксиду заліза. За даними авторів [12–13] у присутності надлишку OH^- іонів гідроксид заліза осідає переважно за коагуляційним механізмом з утворенням залізовмісних мінеральних фаз, що належать структурному γ -ряду. Очевидно, що утворення на поверхні молібдата заліза желеподібного шару гідроксиду заліза буде гальмувати процес його хімічного розкладання. Для експериментального підтвердження цього висновку було проведено дослідження процесу содового розкладання молібдата заліза в умовах модельного проточного реактора. На рис. 3.10 представлені результати досліджень кінетики содового розкладання молібдата заліза 0,1, 0,5 і 1,0 М розчинами соди при температурах 16 і 50°C.

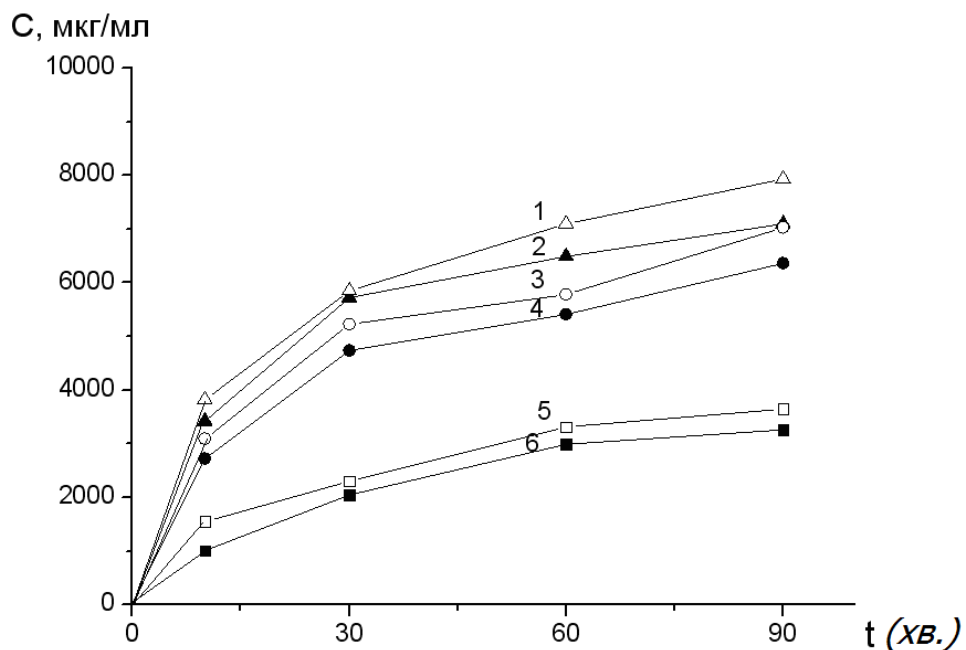


Рис. 3.10 – Кінетика вилучення молібдену з наважки ферум молібдату розчинами соди з концентрацією 0,1, 0,5 і 1,0 моль/л при $t = 16 \pm 2^\circ\text{C}$ – криві 2, 4 і 6 відповідно і криві 1, 3 і 5 – концентрація 0,1, 0,5 і 1,0 моль/л при $t = 50 \pm 2^\circ\text{C}$ (модуль $m/V = 1:50$ кг/л, об'ємна витрата розчину – 0,2 л/хв).

У всіх експериментах спостерігали закономірне збільшення концентрації молібдену в розчинах у міру збільшення тривалості вилуговування і концентрації соди. Збільшення температури розчинів також сприяють зростанню ступеня вилучення молібдену, хоча і меншою мірою, ніж концентрація соди.

Пояснення спостережуваних закономірностей вимагає розгляду механізму розглянутого гетерогенного процесу. Згідно із загальноприйнятими уявленнями, після утворення плівки гідроксиду заліза на поверхні частинок молібдата заліза процес вилуговування молібдену можливо розглядати як сукупність ряду стадій дифузії та хімічної реакції:

1. дифузія реагентів через шар $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до поверхні $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$;
2. хімічна реакція;
3. дифузія іонів MoO_4^{2-} через шар $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до поверхні зерна каталізатору.

Хімічне перетворення реагентів (друга стадія) перебігає на поверхні твердого молібдата заліза і на атомно-молекулярному рівні є процес гідролізу іонів CO_3^{2-} з виділенням іонів OH^- і заміщення аніонів MoO_4^{2-} в координаційній сфері катіона Fe^{3+} на OH^- іони. Відомо, що такі реакції заміщення з розривом зв'язку метал-ліганд можуть протікати за різними механізмами (дисоціативному, асоціативному, дисоціативної активації й асоціативної активації), проте всі вони включають стадію переміщення лігандів із зовнішньої координаційної сфери у внутрішню координаційну сферу катіона металу і навпаки. Тому для їх інтенсифікації потрібне створення певних градієнтів концентрацій як гідроксид-іонів, так і молібдат-іонів. Очевидно, що чим вищий вміст OH^- -іонів у зоні реакції, тим більша швидкість такого заміщення. Саме така закономірність спостерігається на рис. 3.10: зі зростанням концентрації соди, а, значить, і OH^- -іонів, ступінь вилучення молібдену при інших рівних умовах закономірно збільшується.

Крім градієнтів концентрацій, на швидкість вилуговування молібдену може значно впливати також і температура. Щоб визначити оптимальний

температурний режим, що забезпечує максимальний вихід цільового продукту (молібдат-іонів), необхідно мати дані про енергії активації кожної зі стадій процесу. Загальноприйнято розглядати дифузію іонів у твердому тілі як переміщення через канали (порожнечі) тривимірного макромолекулярного каркаса твердої фази, які заповнені молекулами розчинника – водою. Не заперечуючи можливості переміщення іонів OH^- по таких каналах внаслідок градієнта їх концентрації, слід враховувати можливість естафетного переміщення іонів водню з молекули H_2O на іон OH^- :



Також слід враховувати, що через відмінності в розмірах іонів MoO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- і OH^- швидкість їх переміщення в дисперсійному середовищі гелю буде різна. Тому очевидно, що процеси переносу частинок MoO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- і OH^- вимагають різної енергії активації, і для іонів OH^- вона свідомо менше. Велика величина енергії активації для дифузії іонів MoO_4^{2-} , CO_3^{2-} і HCO_3^- (порівняно з енергією активації стадії дифузії OH^-) означає, що зі зростанням температури швидше буде збільшуватися швидкість їх дифузії. Тому підвищення температури слід розглядати як сприятливий фактор інтенсифікації даного процесу.

3.6. Математична модель хімічного розкладання феруму молібдату в розчинах слабких основ, кислот і їх солей

Як було показано вище, при хімічному розкладанні молібдату заліза розчинами аміаку і кальцинованої соди на поверхні частинки утворюється малорозчинний продукт реакції – гідроксид заліза, після утворення якого процес вилугування молібдену можливо розглядати як сукупність ряду стадій дифузії та хімічної реакції. У наближенні моделі «стискного ядра» час досягнення заданого ступеня перетворення може бути визначено за рівнянням:

$$t = t_{n1} X + t_{n2} (1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)) + t_{n3} (1 - (1 - X)^{1/3}) \quad (3.14)$$

де X – ступінь перетворення твердого реагенту;

$t_{п1}$, $t_{п2}$ и $t_{п3}$ – характерні часи, що визначають вклади в повну тривалість процесу відповідно до зовнішньої дифузії реагенту у приповерхневому шарі розчину, внутрішньої дифузії в шарі інерту і хімічної реакції на поверхні твердого реагенту.

Встановлено, що експериментальні дані з кінетики вилуговування молібдену розчинами соди й аміаку не підкоряються класичним рівняннями фронту хімічної реакції.

Як відомо, в основі моделі «стискного ядра» лежить ряд припущень, одне з яких – це встановлення в системі Р:Т псевдостационарного стану. Згідно з цією умовою, швидкість переміщення кордону розділу між твердим реагентом і шаром інерту повинна бути набагато менше швидкості дифузії реагенту в цьому шарі. Відомий ряд критеріїв здійсненності цього наближення, серед яких найбільшого поширення набув безрозмірний критерій Тейлора і співавторів [19]:

$$\gamma_1 = \frac{aC^0}{b\rho} \quad (3.15)$$

де C^0 – концентрація реагенту в об'ємі розчину;

ρ – молярна щільність твердого реагенту;

a і b – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні хімічної реакції відповідно для твердого реагенту і реагенту в розчині.

Було доведено, що при $\gamma_1 \leq 0,1$ умова псевдостационарного стану добре виконується. Розрахунки¹ для використаних нами експериментальних умов процесу вилуговування молібдену показали, що величина γ_1 не перевищує $5 \cdot 10^{-4}$, що добре підтверджує виконувальність умови псевдостационарного стану для досліджуваної системи $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$.

¹ Варто врахувати, що в розчинах соди реальним вилуговуючим реагентом є гідроксид-іони, що утворюються при гідролізі карбонату натрію. Тому в розрахунках γ_1 використовували концентрації гідроксид-іонів, розраховані через константу карбонату натрію.

На нашу думку, основною причиною спостережуваної невідповідності закономірностей содового вилуговування моделі «стискного ядра» є те, що концентрація вилуговуючого реагенту (гідроксид-іонів, які утворюються в результаті гідролізу) не залишається постійною, як це вимагають умови моделі. Справа в тому, що рівновага реакції гідролізу залежить від ступеня перетворення молібдата заліза, оскільки в результаті вилуговування в розчині накопичуються іони HCO_3^- , що впливають на рівновагу реакції: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$. Використовуючи вираз для константи гідролізу ($K_{\text{гдр}} = (a_{\text{HCO}_3^-} a_{\text{OH}^-}) / a_{\text{CO}_3^{2-}}$, де a_i – активності іонів) і виразивши концентрацію HCO_3^- в цьому рівнянні через ступінь перетворення молібдата заліза і безрозмірний радіус його частинок ($\rho = R/R_0$ і $X = 1 - \rho^3$), концентрацію гідроксид-іонів можна описати рівнянням:

$$C_{\text{OH}^-} = \alpha \frac{C_0}{1 - \rho^3} \quad (3.16)$$

де C_0 – початкова концентрація Na_2CO_3 ;

α – константа для даних умов експерименту, яка поєднує константу гідролізу, коефіцієнти активності іонів, масу молібдену в наважці феруму молібдату, що розкладається, об'єм розчину і молярну масу феруму молібдату.

З урахуванням формули (3.16) нами було отримано нові рівняння, що описують час досягнення заданого ступеня перетворення в наближенні моделі «стискного ядра» за умови $C_{\text{OH}^-} = f(X)$:

– для зовнішньодифузійного режиму (лімітована стадія процесу – перенесення реагенту через зовнішній прикордонний шар розчину біля поверхні твердої частинки):

$$\frac{t}{t_n} = 1 - 2(1 - X) + (1 - X)^2, \quad (3.17)$$

де t_n – час повного перетворення твердого реагенту ($t_n = t_{n1}$ при $t_{n1} \gg t_{n2}$ и t_{n3});

- для внутрішньодифузійного режиму (лімітуюча стадія процесу – дифузійний перенос реагенту через шар інертної речовини):

$$\frac{t}{t_n} = 1 - 1,25(1 - X)^2 + 1,5(1 - X)^{5/3} + 2,5(1 - X) - 3,75(1 - X)^{2/3} \quad (3.18)$$

де $t_n = t_{n2}$ при $t_{n2} \gg t_{n1}$ і t_{n3} ;

- для кінетичного режиму (лімітуюча стадія процесу – хімічна реакція):

$$\frac{t}{t_n} = 1 - \frac{4}{3}(1 - X)^{1/3} + \frac{1}{3}(1 - X)^{4/3} \quad (3.19)$$

де $t_n = t_{n3}$ при $t_{n3} \gg t_{n1}$ і t_{n2} .

Для порівняння отриманих рівнянь із «класичною» моделлю «стискного ядра» на рис. 3.11а показані графіки залежностей $X(t/t_n)$, розраховані для кожної стадії процесу за рівнянням (3.14) (показано суцільними лініями) і рівнянням (3.17) – (3.19) (пунктирні лінії).

Зіставлення експериментальних даних представлених вище (рис. 3.10) з вилуговування молібдену 0,1 ÷ 1 М розчинами соди при температурах 16 і 50°C з новими залежностями $X(t/t_n)$ показало, що вони збігаються тільки з $X(t/t_n)$ -кривою для лімітуючої стадії внутрішньої дифузії (рис. 3.11b). Таким чином, в умовах проточного реактора при швидкості руху розчину не менше 0,04 м/с лімітуючою стадією процесу содового вилуговування молібдену з молібдата заліза є стадія дифузії реагентів через шар осаду гідроксиду заліза. Відповідно до рівняння реакції (3.12), у якості таких реагентів слід розглядати іони OH^- , MoO_4^{2-} чи CO_3^{2-} . З огляду на те, що радіус іона MoO_4^{2-} (0,345 нм) в 2,3 рази більше за радіус гідроксид-іона (0,153 нм) і в 1,3 рази більше за радіус карбонат-іона (0,26 нм), можна припустити, що найменшою рухливістю володіють іони MoO_4^{2-} .

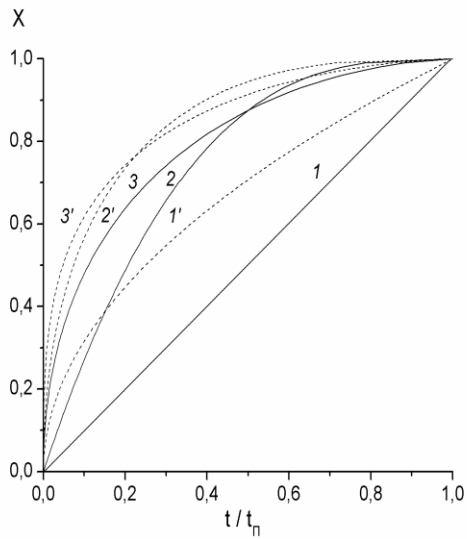
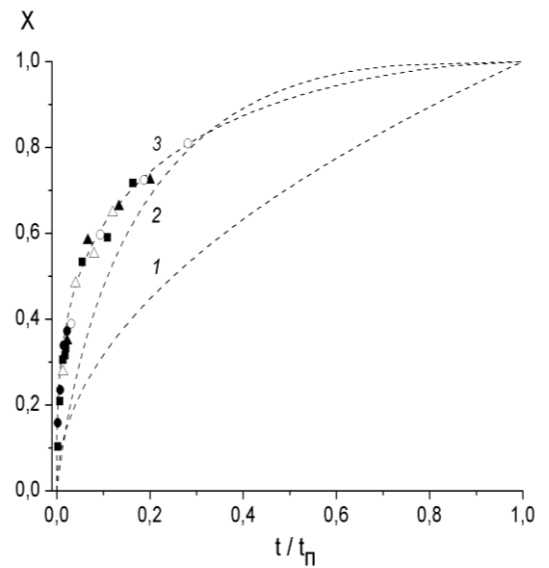
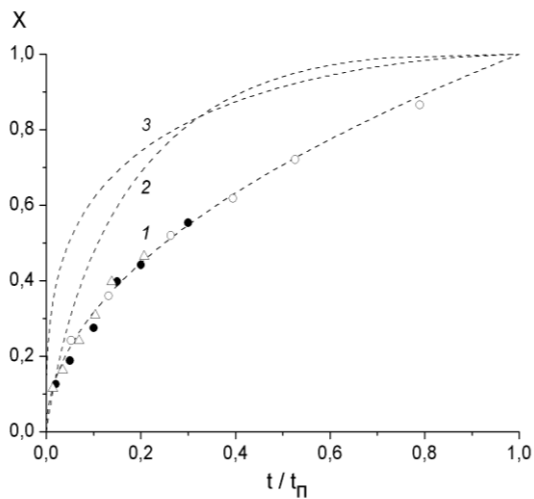
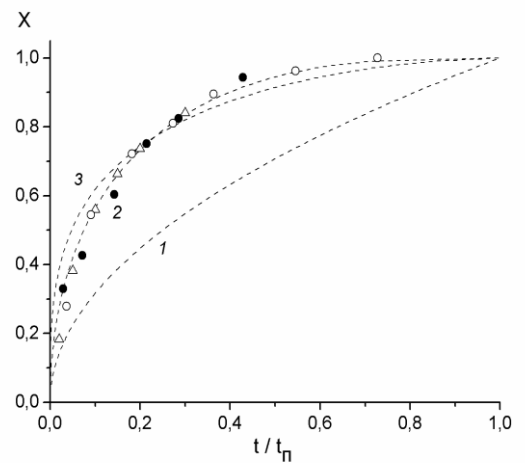
**a****b****c****d**

Рис. 3.11 – Теоретичні залежності (a) ступеня перетворення твердого реагенту від відносного часу перетворення для $C_{OH^-} \neq f(X)$ (1-3) і $C_{OH^-} = f(X)$ (1'-3') і зіставлення експериментальних даних із вилугування молібдену розчинами соди із $Fe_2(MoO_4)_3$ (b, c) і MoO_3 (d) з теоретичними залежностями $X(t/t_n)$ при лімітуючи стадіях зовнішньої дифузії (1, 1'), хімічної реакції (2, 2') і дифузії через шар продукту (3, 3').

Висновок про природу лімітуючої стадії був підтверджений дослідженнями з визначення величини уявної енергії активації процесу содового розкладання молібдата заліза. Перебудувавши дані рис. 3.10 для температур 16 і 50°C в координатах рівняння (3.17) і визначивши з кутів нахилу отриманих прямих величини $t\tau$, які обернено пропорційні концентрації вилуговуючого реагенту і коефіцієнту дифузії [14], за рівнянням $D = D_0 \exp(-E_{\text{акт}}/RT)$ було знайдено, що $E_{\text{акт}} = 6$ кДж/моль. Настільки низьке значення уявної енергії активації свідчить про перебіг процесу содового розкладання молібдата заліза в дифузійній області. В окремих експериментах було встановлено, що при збільшенні швидкості прокачування розчину соди в реакторі в півтора рази кінетичні криві з вилучення молібдену практично не змінюється. Тому слід зробити висновок, що знайдене значення $E_{\text{акт}}$ характеризує не зовнішню, а внутрішню дифузію іонів у шарі гідроксиду заліза.

З метою експериментальної перевірки рівняння (3.17) були проведені додаткові експерименти з вилуговування молібдену з молібдата заліза при швидкості потоку розчину 0,004 м/с. Отримані дані показані на рис. 3.11с в координатах $X(t/t\tau)$. Збіг експериментальних даних з кривою, побудованою за рівнянням (3.17), добре підтверджує очікуваний результат, що лімітуючою стадією процесу при настільки повільній циркуляції розчину в реакторі є зовнішня дифузія реагенту.

Для експериментального підтвердження рівняння (3.18) було вивчено розчинення триоксиду молібдену в 0,5 ÷ 2 М у розчинах кальцинованої соди. Його частинки розміром 1 ÷ 3 мм готували способом пресування порошку MoO_3 з подальшим відпалом при температурі 600°C. Як відомо, MoO_3 добре розчиняється в лужних середовищах з утворенням молібдат-іонів. Оскільки продукти реакції добре розчинні, то при досить великій швидкості перемішування розчину можна очікувати, що лімітуючою стадією процесу буде хімічна реакція:



Отримані дані для всіх експериментів з 0,5, 1 і 2 М розчинами Na_2CO_3 показані на рис. 3.11d. Їх збіг з теоретичної залежністю $X(t/\tau)$ добре підтверджують справедливість рівняння (3.18). Аналогічні результати були отримані нами також для аміачного вилуговування молібдену з молібдата заліза і триоксиду молібдену [18].

Збіг закономірностей процесів вилуговування розчинами аміаку і соди дозволяє висловити припущення, що рівняння (3.17) – (3.19) мають загальний характер для всіх гетерогенних процесів, у яких концентрація вилуговуючого реагенту пов'язана функціональною залежністю зі ступенем перетворення твердого реагенту. Очевидно, що така функціональна залежність з'являється в разі хімічного розкладання малорозчинних речовин розчинами слабких основ, кислот або їх солей.

Розглянуті в цьому розділі закономірності процесів вилучення молібдену з оксидних сполук молібдену(VI) і заліза(III) лужними реагентами дозволяють зробити наступні висновки і узагальнення щодо раціональних умов його вилуговування [28-29, 31-32, 131]:

- *Термодинамічні розрахунки показали, що вилуговування молібдену з молібдата заліза раціонально проводити при $\text{pH} 12 \div 13$, оскільки при $\text{pH} > 13$ збільшується ступінь забруднення розчинів молібдену домішкою заліза.*
- *На підставі проведених кінетичних досліджень і літературних даних зроблено висновок, що лімітуючою стадією процесу вилуговування в обраних умовах є дифузія реагентів через шар твердого продукту.*
- *Отримано рівняння для швидкості гетерогенного процесу у внутрішньодифузійному режимі, у якому концентрація реагенту пов'язана функціональною залежністю зі ступенем перетворення цільового продукту.*
- *Термодинамічний аналіз системи $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ в інтервалі температур 473-1273 К показав, що в конденсованому*

стані знаходяться тільки $Fe_2(MoO_4)_3$, MoO_3 і Na_2CO_3 . Відсутність оксиду заліза пояснюється його хімічним взаємодією з MoO_3 . При температурі вище 873 K підтверджена можливість сублимації MoO_3 з утворенням у газовій фазі його полімерних форм складу Mo_nO_{3n} (де $n = 2 \div 5$). На відміну від MoO_3 , зміст Na_2CO_3 і $Fe_2(MoO_4)_3$ в усьому вивченому діапазоні температур не змінюється, що свідчить про неможливість розкладання молібдата заліза способом спікання з кальцинованої содою.

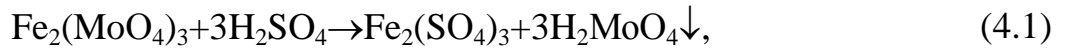
- Зроблено висновок, що спіканням молібдата заліза з содою можна підвищити ефективність вилуговування молібдену тільки в разі використання водних розчинів соди.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ КИСЛОТНОЇ ПЕРЕРОБКИ ВІДПРАЦЬОВАНОГО ЗАЛІЗО-МОЛІБДЕНОВОГО КАТАЛІЗАТОРУ

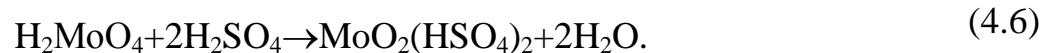
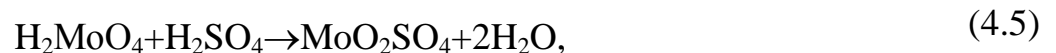
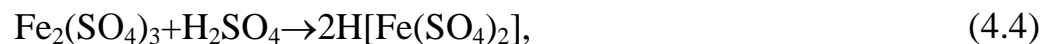
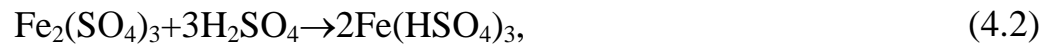
4.1. Термодинамічний аналіз процесу сульфатнокислотного розкладання феруму молібдату

Згідно із загальноприйнятим уявленням хімії водних розчинів, сульфатнокислотна обробка молібдату заліза відносно розведеними розчинами сульфатної кислоти в умовах її надлишку² може бути описана обмінною хімічною реакцією:



де H_2MoO_4 – молібденова кислота, яку можливо представити як гідратований триоксид молібдену $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

З урахуванням процесів комплексоутворення іонів Fe(III) з сульфат-іонами, часткової дисоціації сульфатної кислоти за другим ступенем і можливості розчинення молібденової кислоти в сильноокислих середовищах, необхідно також розглядати такі реакції:



Найбільший інтерес для розроблюваного способу розділу молібдену і заліза становлять реакції, що перебігають у помірно кислих середовищах з утворенням осаду малорозчинного гідрату триоксиду молібдену і добре

² Надлишок кислоти потрібен для запобігання гідролізу катіонів Fe(III).

розчинних сульфатних сполук заліза. Їх подальше розділення може бути нескладним, наприклад, через фільтрування і промивання осадів розведеними розчинами кислоти. Цікавим є визначення оптимальних концентрацій розчинів сірчаної кислоти, при яких можливе хімічне розкладання молібдата заліза з утворенням осаду гідратованого триоксиду молібдену і розчину солі заліза.

Аналіз процесів розчинення малорозчинних солей проводили на підставі розгляду їх діаграм розчинності розрахованих за формулою, показаною в попередньому розділі. Рівноважні концентрації сульфат-іонів розраховували з урахуванням константи дисоціації іонів HSO_4^- .

На рис. 4.1 показані діаграми розчинності молібдата заліза і так само для порівняння продукти гідролізу катіонів та аніонів осаду – гідроксиду заліза(III) і гідратованого триоксиду молібдену. З огляду на відносно високу розчинність у водних розчинах солей $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$, $[\text{Fe}(\text{SO}_4)]_2\text{SO}_4$ і $\text{H}[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$, їх діаграми розчинності не розглядали.

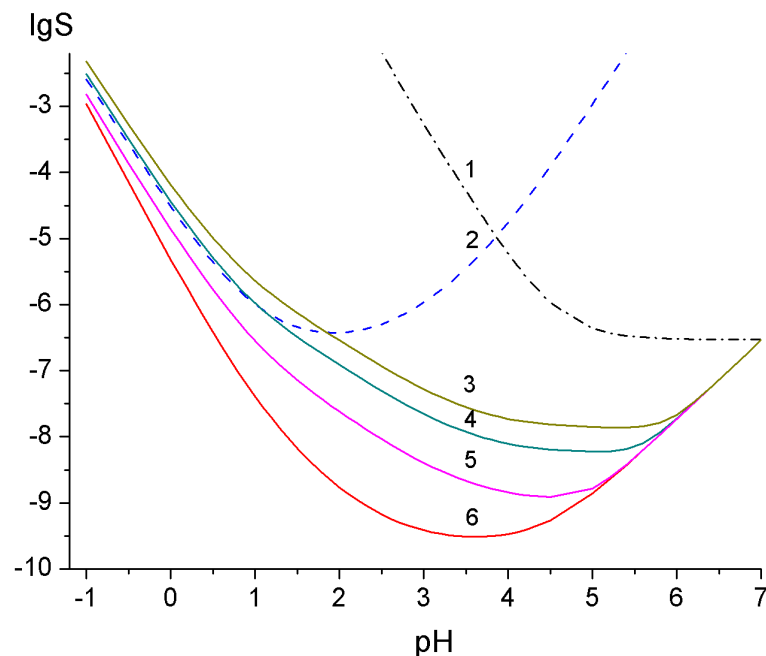


Рис. 4.1 – Термодинамічні діаграми розчинності осадів $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (1), $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) і $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (3–6) у водних розчинах при кімнатній температурі і вмісту сульфату натрію (моль/л): 3,0 (3), 1,0 (4), 0,1 (5) і 0 (6).

Згідно з даними рис. 4.1 (крива б), в умовах рівноваги і відсутності в розчині сульфат-іонів найбільш стабільною твердої фазою є молібдат заліза. У розчинах з $\text{pH} < 1,5$ осади гідроксиду заліза не утворюються, а осад $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, хоча й розчиняється зі зменшенням pH , але залишається досить малорозчинним: концентрація молібдат-іонів в розчині підтримується на рівні 10^{-6} - 10^{-3} моль/л. Мінімум розчинності молібдата заліза досягається при $\text{pH} = 3,5$. З ростом кислотності розчину розчинність $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ збільшується, але навіть при $\text{pH} = 0$ залишається на рівні 10^{-5} моль/л. При цьому осад гідратованого триоксиду молібдену не утворюється, тому що не досягається його значення ДР через низькі концентрації молібдат-іонів у насиченому розчині молібдата заліза. Очевидно, що в таких умовах кислотне розкладання молібдата заліза з практичної точки зору практично не можливе, тому що ніякого поділу заліза і молібдену не досягається.

Цей висновок кардинально змінюється в разі використання для розкладання молібдата заліза сульфатної кислоти. На рис. 4.1 (криві 3–5) показані діаграми розчинності молібдата заліза при різному вмісті в розчинах сульфат-іонів. Розрахунки показують, що при $C > 0,8$ моль/л криві розчинності $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ перетинаються, і тому можлива ситуація, коли розчинність осаду гідратованого триоксиду молібдену стає меншою за розчинність феруму молібдату. Це означає, що в міру кислотного розкладання молібдата заліза вивільнюючися молібдат-іони будуть зв'язуватися в осад $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, зрушуючи тим самим рівновагу реакції розчинення $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ праворуч.

Таким чином, дані термодинамічної аналізу показують, що сульфатнокислотне розкладання молібдата заліза можливе за умови, що концентрація сульфат-іонів підтримується на рівні не менше 0,8 моль/л і кислотність розчину не знижується нижче $\text{pH} = 1$. Слід враховувати, що використання розчинів сульфатної кислоти з концентраціями 0,8 моль/л нераціонально через розчинення $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а, значить, і зниження селективності процесу вилуговування. Тому найбільш оптимальним

є використання для вилуговування 0,1 М розчинів сульфатної кислоти в суміші з надлишком сульфату натрію або амонію.

4.2. Дослідження кінетики процесу вилуговування молібдену розчинами сульфатної кислоти

Згідно з термодинамічними розрахунками, при кислотному розкладанні молібдата заліза можливе утворення малорозчинного осаду $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Дані електронно-мікроскопічних досліджень добре підтверджують цей висновок. На рис. 4.2 показана поверхня залізо-молібденового каталізатора до і після нетривалої обробки 0,1 М розчином сульфатної кислоти.

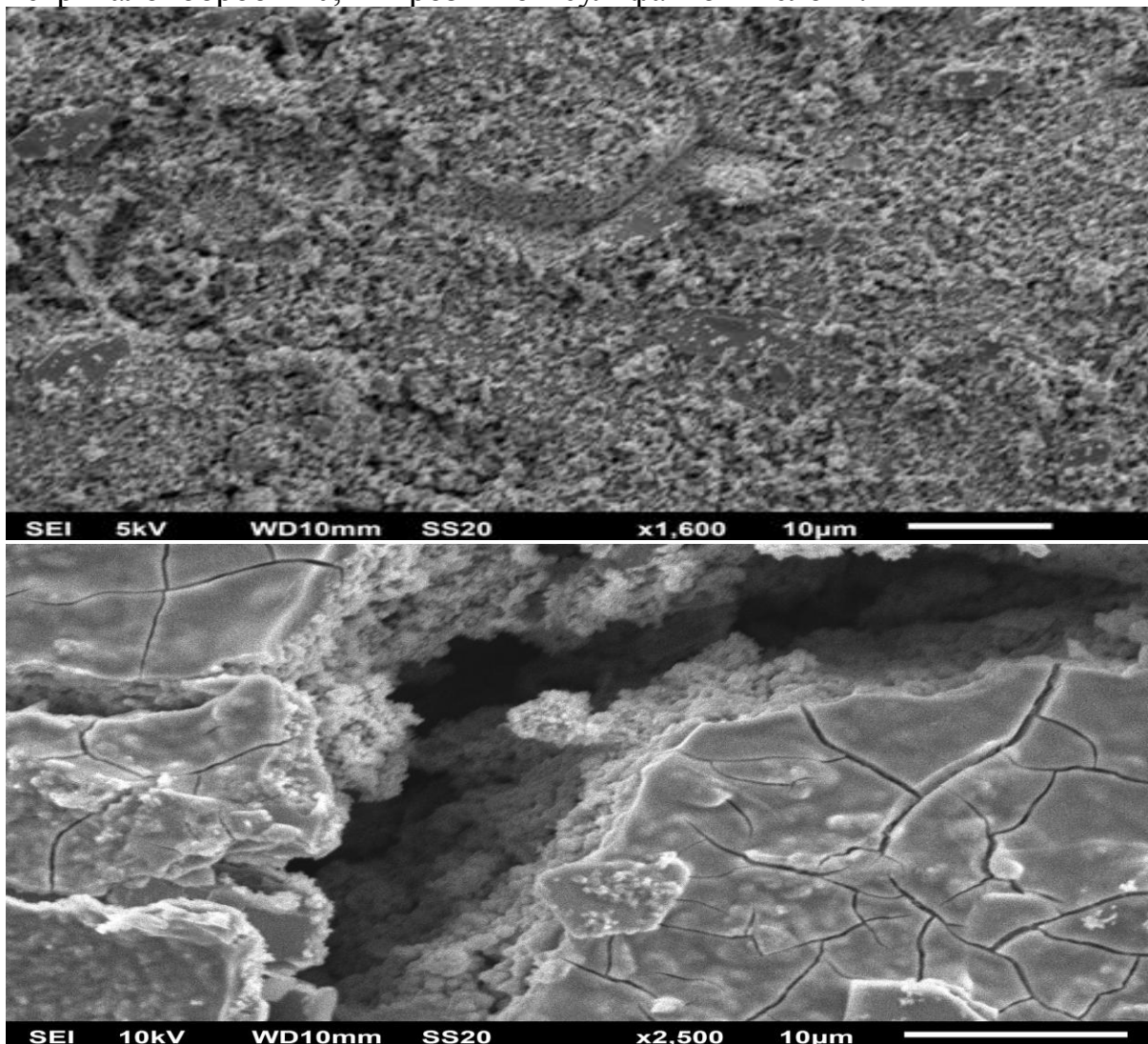


Рис. 4.2 – Електронно-мікроскопічні знімки поверхні залізо-молібденового каталізатора до кислотною обробки (а) і після обробки 0,1 М розчином H_2SO_4 (б).

Як видно з цих фотографій, поверхня каталізатора під впливом кислоти покривається гелеподібним шаром малорозчинного продукту реакції. На нашу думку, зникнення «зернистості» поверхні каталізатора, що спостерігається на рис.4.2(а), після його обробки розчином кислоти дозволяє вважати, що гель гідратованого триоксиду молібдену формується у вигляді суцільного шару. Пори і тріщини, які спостерігаються на рис. 4.2(б), утворилися у процесі дегідратації досліджуваних зразків, оскільки електронно-мікроскопічні дослідження проводилися в умовах вакууму. Як відомо, при сушінні оксидів має місце явище капілярного стиснення через формування в їх порах увігнутого меніска води.

Очевидно, що утворення на поверхні молібдата заліза гелеподібного шару гідратованого триоксиду молібдену буде гальмувати процес його хімічного розкладання. Унаслідок малої міцності при перемішуванні суспензії каталізатора шар гелю буде піддаватися механічному руйнуванню. Тому можна припустити, що кінетичні закономірності процесу розкладання молібдата заліза в такому випадку повинні великою мірою залежати від умов перемішування, маси суспензії і навіть форми реактора. Щоб уникнути впливу цих факторів і спростити методика визначення лімітуючої стадії процесу кислотного розкладання молібдата заліза, дослідження проводили у проточному циркуляційному реакторі з нерухомим шаром частинок молібдата заліза. При проведенні експериментів швидкість перемішування розчину становила 0,04 м/с, однак відриву плівки гелю з поверхні частинок не спостерігали. Обрані умови експерименту дозволили використовувати найбільш просту модель гетерогенного процесу – модель фронту хімічної реакції (ФХР), у якій розглядається зерно твердої частинки з шаром інертної речовини на її поверхні в умовах просування фронту хімічної реакції тангенціально до поверхні розділу фаз.

На рис. 4.3 представлені результати досліджень динаміки кислотного розкладання молібдата заліза розчинами сульфатної кислоти. У всіх

експериментах спостерігали закономірне збільшення концентрації іонів заліза в розчинах у міру збільшення тривалості вилуговування.

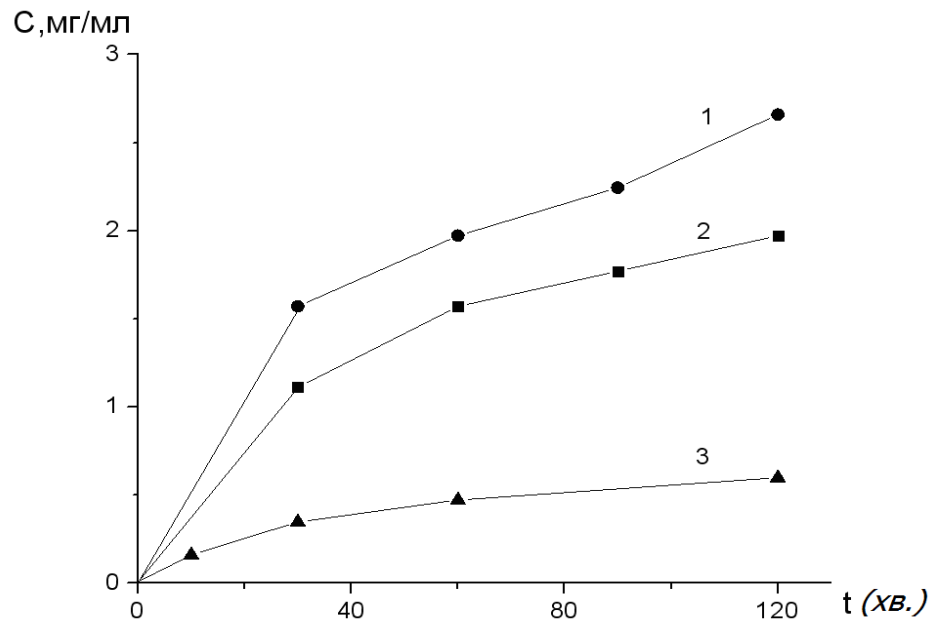


Рис. 4.3 – Кінетика вилучення заліза розчинами H_2SO_4 з концентрацією 1,0 (1), 0,5 (2) і 0,1 (3) моль/л при температурі 16°C .

Встановлено, що такі фактори, як збільшення температури, концентрації сульфатної кислоти і сульфату натрію, також сприяють зростанню ступеня вилучення іонів заліза із твердої фази молібдата заліза в розчин. На рис. 4.4 і 4.5 представлені результати досліджень динаміки кислотного розкладання молібдата заліза розчинами сульфатної кислоти при температурі 50°C і з надлишком в розчині сульфат-іонів відповідно. Виняток склали дані з розкладання молібдата заліза в сумішах 0,1 М H_2SO_4 з сульфатом натрію (рис. 4.5, криві 1 і 2). Встановлено, що в таких розчинах ступінь вилучення не збільшується за рахунок зв'язування іонів заліза в сульфатні комплекси, а навпаки зменшується. Пояснення такого результату було знайдено при вимірюванні кислотності розчинів: додавання до 0,1 М розчину H_2SO_4 сульфату натрію зумовлює збільшення рН до 1,6 од. внаслідок зв'язування частини H^+ в малодисоціюючі іони HSO_4^- . Оскільки згідно з термодинамічними розрахунками, кислотне розкладання молібдата заліза можливе при $\text{pH} \leq 1$ і концентрації сульфат-іонів не менше 0,8 моль/л,

то зниження ступеня вилучення заліза при $\text{pH}=1,6$ є закономірним результатом.

Досліди з вилучення заліза з використанням більш кислих розчинів сульфату натрію показали різке збільшення ступеня перетворення $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ порівняно з аналогічним вилуговуванням розчинами сульфатної кислоти без добавок сульфат-іонів (рис. 4.5, криві 3–5). Кислотність 0,5 М розчину H_2SO_4 в присутності надлишку Na_2SO_4 знижується всього лише до 0,5 од. pH . Згідно з даними рис. 4.1, при таких кислотностях і концентрації сульфат-іонів більше 1 моль/л розчинність молібдата заліза перевищує розчинність молібденової кислоти і тому реакція (4.1) перебігає побіжно до повного розчинення фази молібдата заліза.

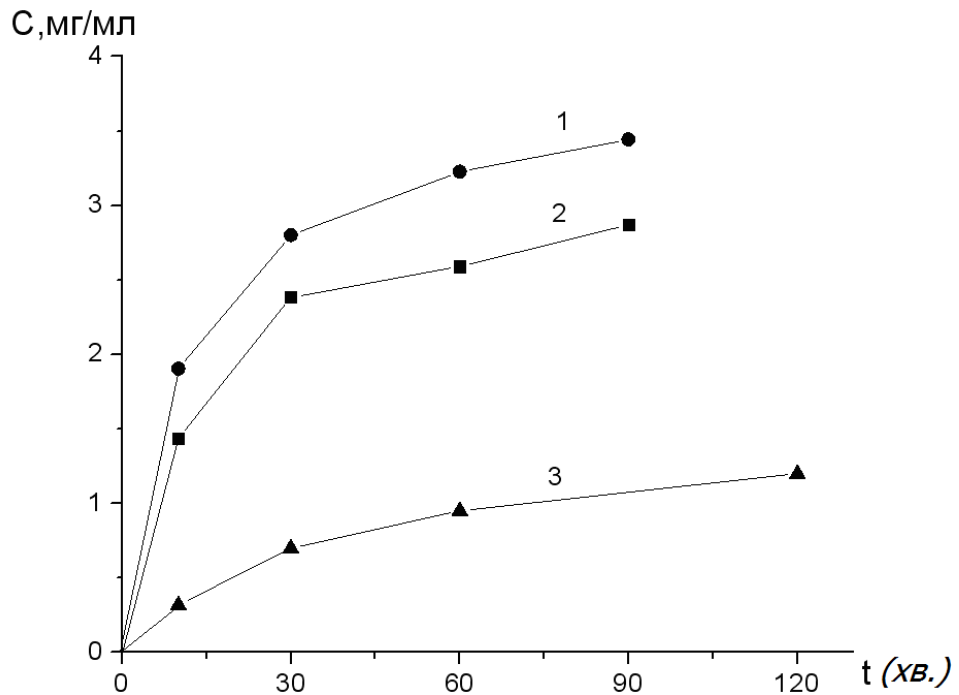


Рис. 4.4 – Кінетика вилучення заліза розчинами H_2SO_4 з концентрацією 1,0 (1), 0,5 (2) і 0,1 (3) моль/л при температурі 50°C .

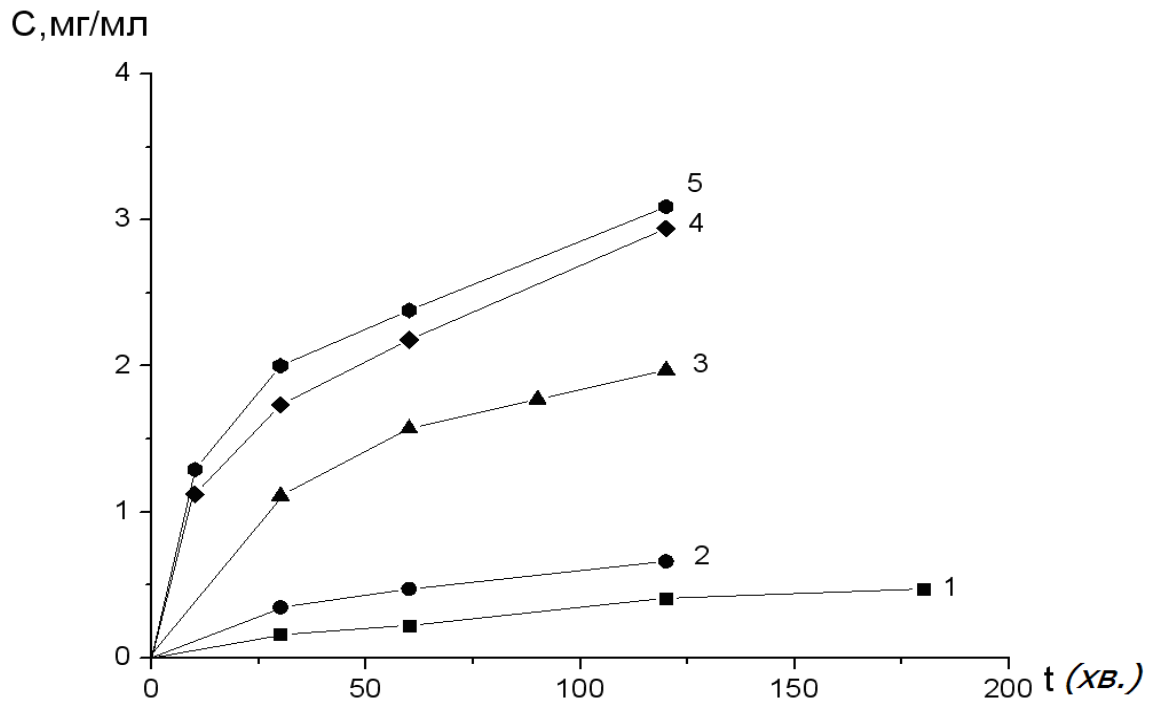


Рис. 4.5 – Кінетика вилучення заліза розчинами H_2SO_4 (2,3) і розчинами сумішей H_2SO_4 з Na_2SO_4 (1,4 і 5) при температурі $16^{\circ}C$: 1 – суміш 0,1 М H_2SO_4 і 1,0 М Na_2SO_4 , 2 – 0,1 М H_2SO_4 , 0,5 М H_2SO_4 , 3 – 0,5 М H_2SO_4 , 4 – суміш 0,5 М H_2SO_4 і 1,0 М Na_2SO_4 , 5 – суміш 0,5 М H_2SO_4 і 2,0 М Na_2SO_4 .

Щоб визначити фактори оптимізуючого впливу й інтенсифікувати процес кислотного розкладання молібдата заліза, необхідні дані про лімітуючу стадію досліджуваного гетерогенного процесу. Час досягнення заданого ступеня перетворення визначали за представленим вище рівнянням (1).

Графіки залежностей $X(t/t_p)$ для кожної стадії окремо показані на рис. 4.6. Там же показані дані рис. 4.4 – 4.5 кінетичних досліджень з вилуговування заліза. Значення t_p визначали шляхом екстраполяції експериментальних даних у логарифмічних координатах до значень $X = 1$.

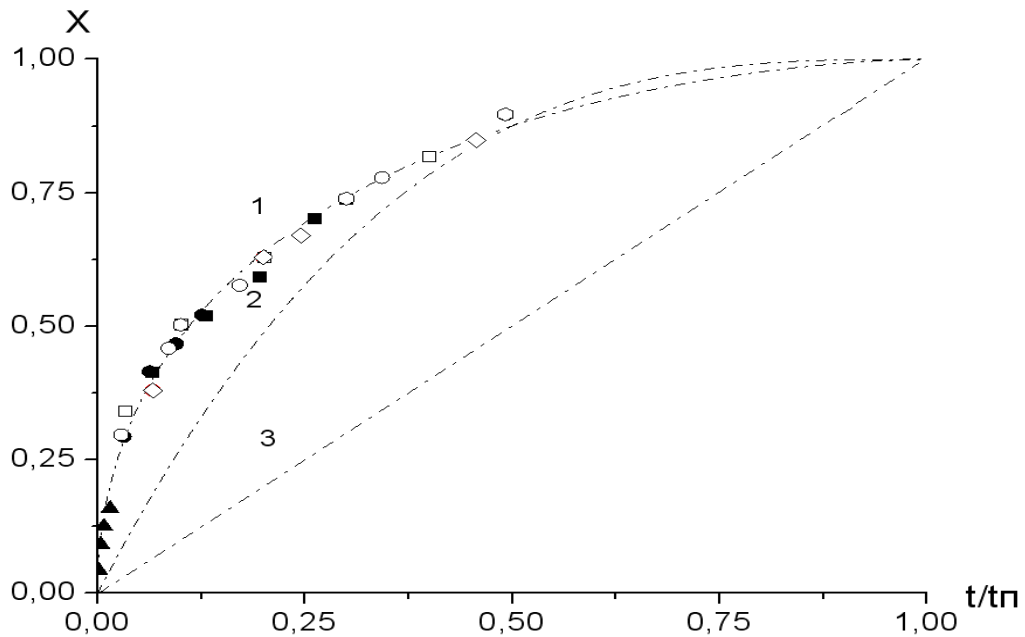


Рис. 4.6 – Зіставлення експериментальних даних з вилучення заліза розчинами H_2SO_4 при температурі 16°C і 50°C з теоретичними залежностями $X(t/t_n)$ при лімітуючих стадіях дифузії через шар продукту (1), хімічної реакції (2) і зовнішньої дифузії (3). (Склад і концентрація вилуговуючи розчинів: \blacktriangledown – $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, \bullet – $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, \blacksquare – $1,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, \circ – суміш $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ і $1,0 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, \square – суміш $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ і $2,0 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$).

Як видно з рис. 4.6, всі експериментальні дані з кислотного вилуговування заліза для всього вивченого діапазону концентрацій добре збігаються з теоретичною залежністю $X(t/t_n)$ для внутрішньодифузійного режиму (рис. 4.6, крива 1). Такий збіг дозволяє зробити висновок, що лімітуючою стадією процесу є стадія дифузії реагентів через шар осаду молібденової кислоти. Відповідно до рівняння реакції (4.1), у якості таких реагентів слід розглядати іони H_3O^+ , SO_4^{2-} , HSO_4^- и Fe^{3+} . Останні у присутності сульфат-іонів можуть замінити частину своєї сольватної оболонки на іони SO_4^{2-} , утворюючи з ними координаційний зв'язок. Оскільки більші іони мають за інших рівних умов меншу рухливість, то можна припустити, що лімітуючою стадією кислотного розкладання молібдата

заліза є дифузія іонів $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ чи $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ в шарі інерту – осаді молібденової кислоти.

Для підтвердження висновку про природу лімітуючої стадії нами були проведені дослідження з визначення величини уявної енергії активації процесу кислотного розкладання молібдата заліза. Для цього за даними кінетики вилучення заліза з наважок молібдата заліза розчинами сульфатної кислоти при температурах 16, 50 і 70⁰С були визначені коефіцієнти дифузії.

Відповідно до рівняння $D=D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, у напівлогарифмічних координатах $\ln D(1/T)$ була отримана пряма (рис. 4.7), з кута нахилу якої знайдено, що $E_a=27$ кДж/моль.

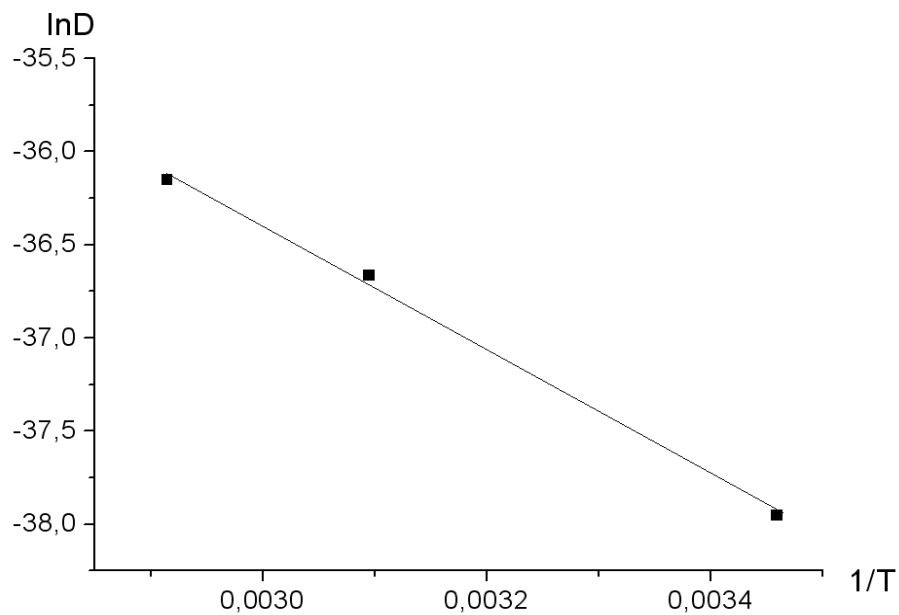


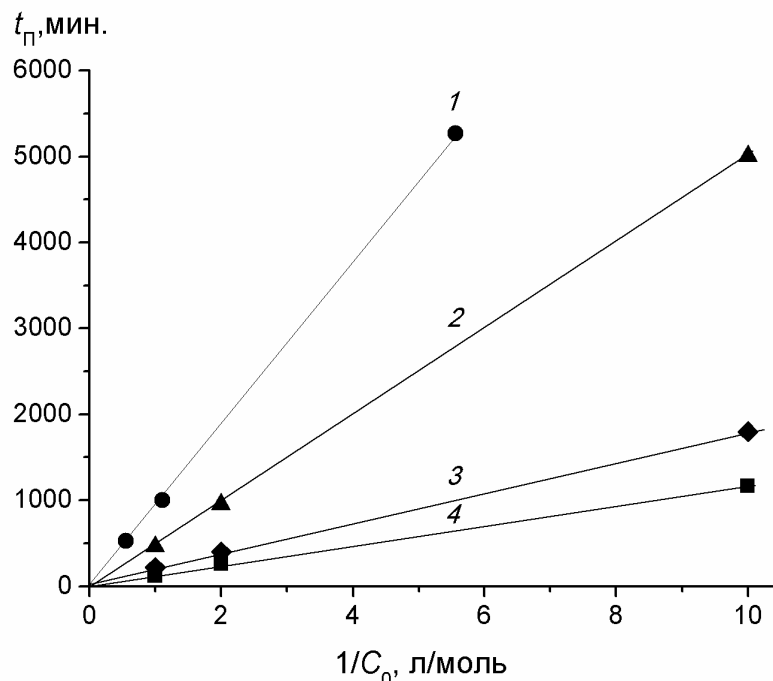
Рис. 4.7 – Температурна залежність коефіцієнтів дифузії іонів заліза в шарі гідратованого триоксиду молібдену, утвореного у процесі кислотного розкладання молібдату заліза.

Відносно низьке значення уявної енергії активації свідчить про протікання процесу сульфатнокислотного розкладання молібдата заліза в дифузійній області. В окремих експериментах було встановлено, що при збільшенні швидкості прокачування розчину кислоти в модельному реакторі

в півтора рази швидкість вилучення заліза практично не змінюється. Тому слід зробити висновок, що знайдене значення E_a характеризує не зовнішню, а внутрішню дифузію іонів заліза в шарі продукту реакції (4.1). Отримані дані дозволяють визначити умови оптимізуючого впливу для сульфатнокислотного переділу молібдата заліза. Найбільш значущими для інтенсифікації цього процесу є два прийоми: додаткове зменшення розміру часток молібдата заліза і збільшення концентрації вилуговуючого реагенту [9].

4.3. Порівняльний аналіз лужної і кислотної переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатору. Вибір технологічно доцільного реагенту для вилуговування молібдену

Для порівняння ефективностей розглянутих способів вилуговування молібдену на рис. 4.8 представлені результати зіставлення значень часу повного перетворення молібдата заліза зі зворотними концентраціями вилуговуючих реагентів.



1 – NH_4OH , 2 – H_2SO_4 , 3 – Na_2CO_3 , 4 – NaOH .

Рис. 4.8 – Залежність часу повного перетворення твёрдого реагенту від зворотної концентрації вилуговуючого розчину.

Як відомо [12], в наближенні моделі «стискного ядра» для процесу з лімітуючою стадією дифузії через шар твердого продукту час повного перетворення твердого реагенту визначається рівнянням:

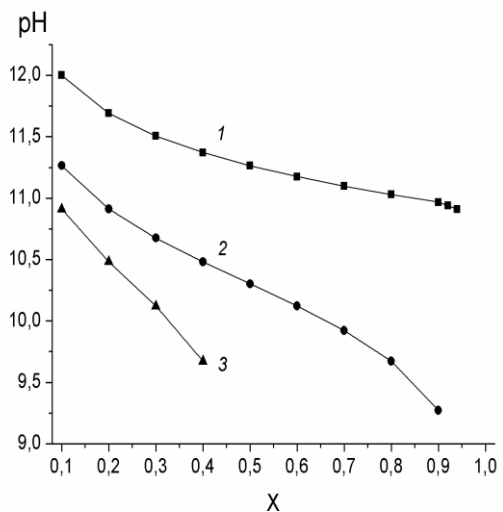
$$t_{\Pi} = \frac{R_0^2 n_0}{6DC_0} \quad (4.7)$$

де R_0 – початковий радіус частинки твердого реагенту, n_0 – її мольна щільність, D – коефіцієнт її C_0 – концентрація реагента в ядрі потоку рідкої фази.

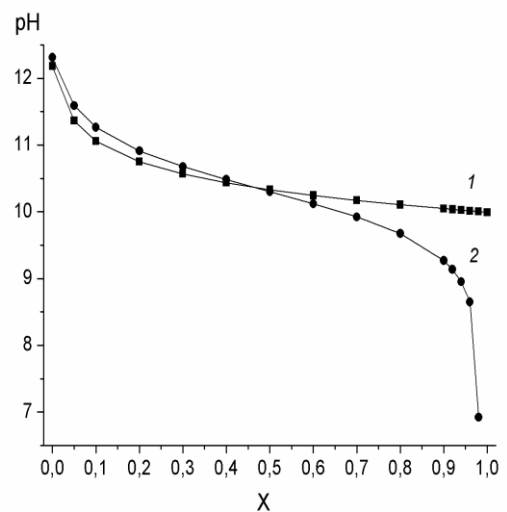
Відповідно до цього рівняння, залежність $t_{\Pi}(1/C_0)$ лінійна, і при однакових розмірах частинок твердої фази кут нахилу таких прямих обернено пропорційний коефіцієнту дифузії. Чим менше кут нахилу, тим більше значення коефіцієнта дифузії і, отже, швидше протікає процес вилуговування. Встановлено, що для всіх вивчених реагентів залежності $t_{\Pi}(1/C_0)$ лінійні і проходять через початок координат. З порівняння кутів нахилу цих прямих випливає, що ефективність (швидкість) процесу розкладання молібдата заліза розчинами реагентів з рівними концентраціями змінюється в ряду: $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{OH}$.

Таким чином, найбільш інтенсивно процес вилуговування молібдену протікає у випадку використання розчинів NaOH . Унаслідок високої розчинності лугу є можливим інтенсифікувати процес вилуговування за рахунок застосування її концентрованих розчинів. Однак збільшення концентрації лугу можливо тільки до певних меж через можливе погіршення якості цільового продукту через його забруднення домішками заліза. Згідно з діаграмою розчинності (рис. 4.1), з ростом рН збільшується розчинність осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$, і тому застосування для вилуговування розчинів NaOH з концентраціями вище 1 моль/л ($\text{pH} \geq 14$) призведе до накопичення в розчині значної кількості домішки заліза. На стадії кристалізації молібдату натрію така домішка солі заліза також потрапить в осад, погіршуючи якість одержуваного реактиву.

На відміну від розчинів NaOH, у процесі содового вилуговування молібдену кислотність розчинів не перевищує $\text{pH} \sim 12$. На рис. 4.9 показані приклади зміни кислотності у процесі розкладання молібдата заліза 1,0 М розчинами Na_2CO_3 при різних співвідношеннях маси молібдата заліза і об'єму розчину соди. У розрахунках враховували, що в міру протікання процесу вилуговування в розчині накопичуються іони HCO_3^{3-} , які впливають на рівновагу реакції гідролізу Na_2CO_3 , а, значить, і на концентрацію OH -іонів. Оскільки вміст іонів HCO_3^{3-} визначається ступенем перетворення молібдата заліза, то дані щодо зміни pH були зіставлені зі ступенем перетворення $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.



(a)



(б)

Рис.4.9 – Результати розрахунків зміни pH розчинів у процесі вилуговування: а) зміна pH 1,0 М розчинів соди у процесі розкладання феруму молібдату залежно від ступеню його перетворення при співвідношеннях $\text{T:P} = 1:50$ (1), $1:10$ (2) і $1:5$ г/мл (3); б) зміна pH 13,5 М розчину аміаку (1) і 2,0 М розчинів соди (2) у процесі розкладання $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ залежно від ступеню його перетворення при співвідношенні $\text{T:P} = 1:5$.

Згідно з рис. 4.9, з ростом ступеня перетворення молібдата заліза вміст гідроксид-іонів безперервно зменшується, і за умови $T:P \geq 1:50$ г/мл і $X = 1$ значення рН досягає 10,9 од. Як впливає з діаграми розчинності гідроксиду заліза (рис. 4.1, крива 1), при $pH \leq 10,9$ концентрація іонів заліза залишається на рівні $\sim 10^{-6}$ моль/л. Таким чином можна зробити висновок, що застосування розчинів кальцинованої соди для вилуговування молібдену з молібдата заліза дозволить гарантовано уникнути забруднення розчинів домішкою заліза. Підвищення концентрації розчину соди до його насичення (при 20°C розчинність соди у воді становить 17,7 мас. % або 1,987 моль/л) призведе до зростання рН всього лише до 12,3 од., що не вплине помітним чином на вміст домішки заліза.

Таким чином, сода порівняно з лугом є більш вигідним реагентом для вилуговування молібдену із залізовмісної сировини. Після закінчення вилуговування в розчині буде міститися суміш молібдату і гідрокарбонату натрію. Очевидно, що їх розділення можливо здійснити способом кислотного розкладання соди й осадження молібдену у вигляді малорозчинного $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Уникнути стадії нейтралізації лужного розчину молібдену можливо, на нашу думку, при аміачному вилуговуванні. Згідно з даними рис. 4.8, при використанні концентрованих розчинів аміаку час повного перетворення молібдата заліза можливо зменшити на порядок. На рис. 4.9б показано зміну рН в процесі вилуговування молібдата заліза концентрованими розчинами аміаку і соди. Згідно з цими даними, при співвідношенні $T:P = 1:5$ г/мл концентрація OH^- -іонів в 13,5 М розчині аміаку у процесі вилуговування приблизно така ж, як і в насиченому розчині соди, а при $X > 0,5$ стає навіть більше. Різке зменшення рН розчину соди обумовлено її витратою в реакції з молібдатом заліза, що вимагатиме збільшення її вмісту у процесі вилуговування або зменшення співвідношення $T:P$.

Після закінчення аміачного вилуговування розчини будуть містити суміш молібдату амонію з надлишком аміаку, який можливо легко

відокремити на стадії випарювання розчинів при їх кристалізації. Перевагою аміачного вилуговування також є те, що підтримка кислотності на рівні $\text{pH} \sim 10$ гарантовано дозволяє уникнути забруднення вилуговуючого розчину солями заліза (див. діаграму розчинності на рис. 4.1). Також спосіб аміачного вилуговування має ту перевагу, що в ньому відсутня стадія відмивання осадів від іонів натрію. Як відомо, виділення з розчинів і промивка осадів від домішкових електролітів в промислових умовах завжди супроводжується втратами цільового продукту. Якщо ж переробка відпрацьованих молібденовмісних каталізаторів здійснюється у зв'язку з їх репроцесингом, тобто одержувану сіль молібдену планується використовувати в синтезі нового каталізатора, то вміст у ній домішки іонів натрію є важливим параметром. Відомо [13], наприклад, що домішки іонів натрію в кількості більше як 0,2 мас. % зумовлює різке зменшення питомої поверхні залізо-молібденового каталізатора через утворення такого з'єднання, як $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$.

Альтернативний спосіб кислотного розкладання молібдата заліза можливий за умови, що концентрація сульфат-іонів підтримується на рівні не менше 0,8 моль/л, а кислотність розчину – не більше 0,1 моль/л. Для інтенсифікації процесу необхідно збільшувати температуру і концентрацію сульфатної кислоти і сульфату натрію. Однак застосування розчинів кислоти з концентраціями вище 1 моль/л і підвищення температури недоцільно через збільшення розчинності цільового продукту цього процесу – гідратованого триоксиду молібдену. Слід зазначити очевидний недолік даного способу вилучення молібдену: на стадії промивки осаду утворюються у великій кількості розчини розведеної сульфатної кислоти з домішкою солі молібдену.

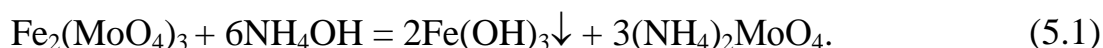
Розглянуті в цьому розділі закономірності процесів лужної і кислотної переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора дозволяють зробити наступні висновки і узагальнення щодо раціональних умов проведення процесу вилуговування [33, 119, 138-139]:

- Встановлено, що збільшення температури концентрації сульфатної кислоти і добавки сульфату натрію сприяють зростанню ступеня вилучення іонів заліза із твердої фази молібдата заліза в розчин. Однак застосування розчинів кислоти з концентраціями вище 1 моль/л і підвищення температури недоцільно через збільшення розчинності триоксиду молібдену.
- Визначено удавану енергію активації процесу кислотного розкладу молібдата заліза – 27 кДж/моль. Знайдено, що при швидкості циркуляції розчинів H_2SO_4 через шар частинок твердої фази не менше 0,04 м/с процес вилуговування протікає у внутрішньодифузійному режимі і лімітується стадією дифузії іонів заліза через шар гідратованого триоксиду молібдену.
- Визначено, що швидкість процесу розкладання молібдата заліза розчинами реагентів з рівними концентраціями змінюється в ряду: $NaOH > Na_2CO_3 > H_2SO_4 > NH_4OH$.
- Встановлено, що вилуговування молібдену з молібдата заліза раціонально проводити при рН 12÷13, оскільки при рН > 13 збільшується ступінь забруднення розчинів молібдену домішкою заліза. Також дані термодинамічної аналізу показали, що кислотне розкладання молібдата заліза азотною або соляною кислотами недоцільно, так як поділ заліза і молібдену не досягається.
- Встановлено, що розкладання молібдата заліза розчинами сульфатної кислоти можливо тільки при додаванні в розчини надлишків сульфату натрію або амонію.
- Порівняльний аналіз розглянутих способів вилуговування молібдену з урахуванням оптимізації наступних стадій виділення цільового продукту (солі молібдену) показав, що найкращим реагентом слід вважати концентрований розчин аміаку.

РОЗДІЛ 5
ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ АМІАЧНОГО
ВИЛУГОВУВАННЯ МОЛІБДЕНУ І ОТРИМАННЯ ТОВАРНИХ
ПРОДУКТІВ ГЕПТАМОЛІБДАТУ АМОНІЮ І ОКСИДУ ЗАЛІЗА(III)

5.1. Аміачне вилуговування молібдену в умовах механічного
та ультразвукового впливу

Як було показано вище, порівняльний аналіз можливих способів вилуговування молібдену з урахуванням оптимізації за ціною реагенту і наступних стадій виділення цільового продукту показує, що найкращим реагентом слід вважати концентрований розчин аміаку. Розкладання молібдата заліза в аміачних середовищах можливо описати рівнянням:



Відповідно до рівняння, розділення іонів заліза і молібдену реалізується за рахунок утворення малорозчинного осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і відносно високої розчинності $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Дослідження кінетики такого процесу в умовах проточного реактора з нерухомим шаром частинок $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ показали, що при швидкості руху розчину не менше 0,04 м/с лімітуючою стадією процесу є стадія дифузії через шар утвореного на поверхні частинок осаду гідроксиду заліза [8]. Очевидно, що видалення шару $\text{Fe}(\text{OH})_3$ з поверхні частинок, наприклад, за рахунок механічного впливу при перемішуванні твердих частинок у реакторі, має прискорити процес вилуговування молібдену. Також можна припустити, що руйнуванню поверхневого шару $\text{Fe}(\text{OH})_3$ буде сприяти ультразвуковий вплив, яке ініціює додаткові мікропотоки рідини біля поверхні твердих частинок, а також впливає на їх морфологію внаслідок кавітації або трибомеханічного впливу ударних хвиль [13–15]. Руйнування шару гідроксиду дозволить перевести перебіг процесу із внутрішньодифузійного режиму в кінетичний і тим самим зменшити час повного перетворення твердого реагенту реакції.

Таким чином, метою роботи було вивчення кінетики процесу вилуговування молібдену з відпрацьованого залізо-молібденового

каталізатору розчинами аміаку в умовах механічного та ультразвукового впливу.

На рис. 5.1 представлені дифрактограми зразків вихідного і відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора. Їх аналіз показав, що інтенсивності і півширини рефлексів (визначені розміром області когерентного розсіювання) зменшуються, що свідчить про зниження ступеня кристалічності фаз $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ і MoO_3 внаслідок їх перекристалізації в результаті багаторазового циклу відновлення-окиснення іонів заліза і молібдену [5].

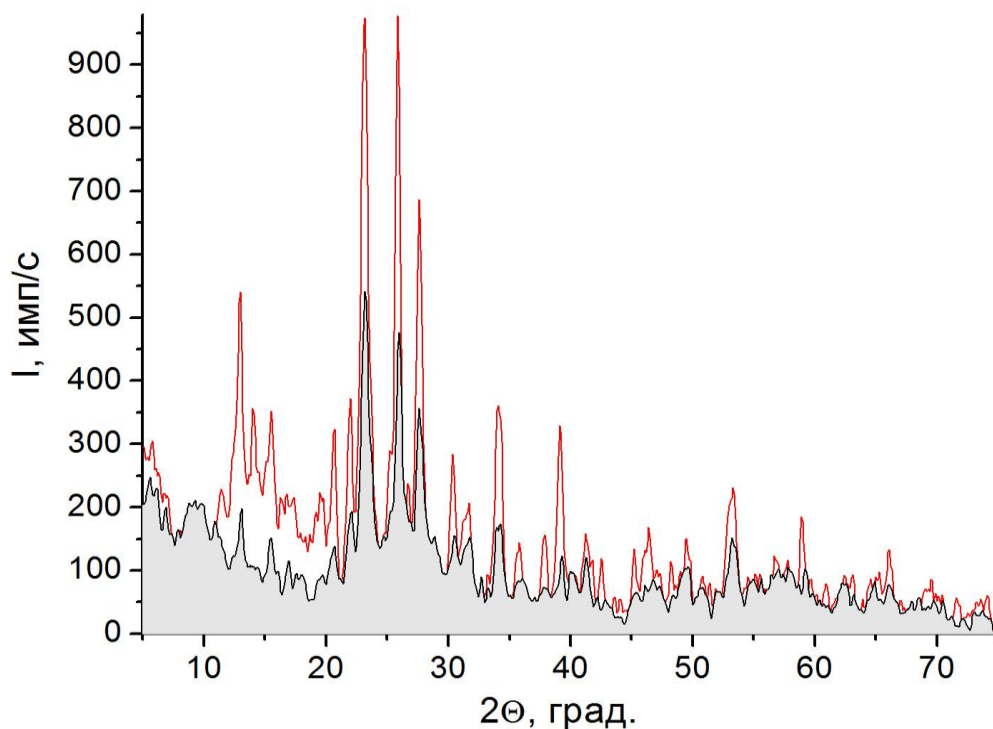


Рис. 5.1 – Рентгенівські дифрактограми залізо-молібденового каталізатора Perstorp Formox до використання (суцільна лінія) і відпрацьованого в промисловому реакторі протягом 12,5 місяців (лінія із замальованою областю під нею).

Згідно з результатами визначення їх фазового складу, у відпрацьованому зразку зміст фази $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ зменшується з 66,5 до

29,3 %, фази MoO_3 – з 33,5 до 20,3 %. Також встановлено появу нових фаз Fe_2O_3 і FeMoO_4 в кількості 6,3 і 44,2 % відповідно. Утворення фази FeMoO_4 добре пояснюється відновленням тривалентного заліза в атмосфері метанол-формальдегідній суміші реактора. Після 2-х годинної термообробки у струмі кисню при 500°C рефлексі фази FeMoO_4 не виявлені, що дозволило стандартизувати хімічний склад продуктів вилуговування в наступних експериментах: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$.

Результати досліджень з динаміки вилучення молібдену з відпрацьованого каталізатора розчинами NH_4OH в умовах механічного та ультразвукового впливу на реакційну суміш представлені на рис. 5.2.

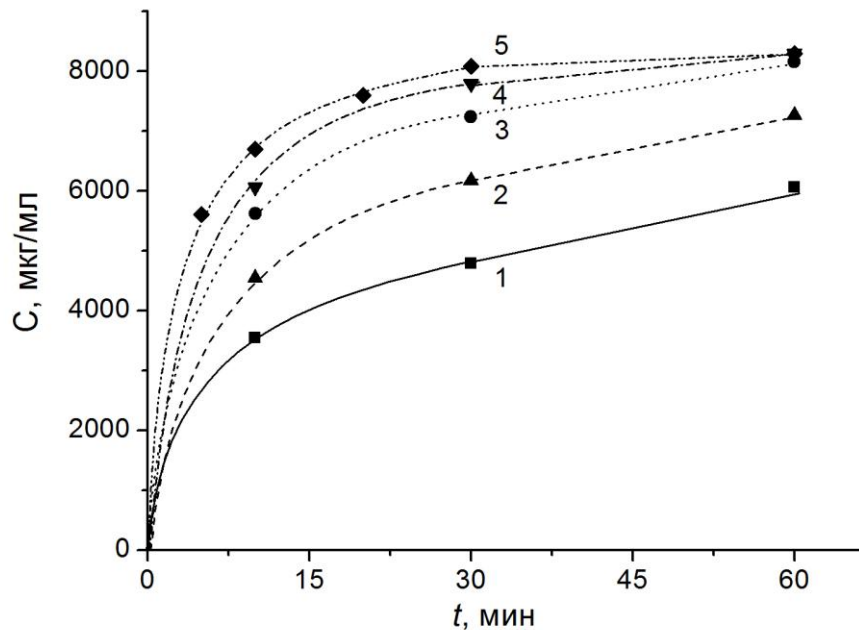


Рис. 5.2 – Залежність концентрації молібдену в розчині від часу вилуговування відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора розчинами NH_4OH з концентраціями 0,2 (1), 0,5 (2), 1,0 (3), 2,0 (4) і 13,5 (5) моль/л у модельному реакторі в умовах механічного та ультразвукового впливу.

Так, як і в разі аміачного вилуговування молібдену у проточному реакторі з нерухомим шаром частинок каталізатора [8], швидкість вилучення молібдену в реакторі періодичної дії (в умовах безперервного перемішування

суспензії каталізатора й одночасної ультразвукової обробки) швидко збільшується зі зростанням концентрації аміаку. Однак при концентраціях вище 1 М приріст швидкості вилуговування швидко зменшується. Наприклад, різниця в кінетичних кривих для вилуговування молібдену 2,0 і 13,5 М розчинами аміаку становить 3–5 % (рис. 5.2, криві 4 і 5). На нашу думку, основна причина таких закономірностей полягає в тому, що в концентрованих розчинах аміаку концентрація гідроксид-іонів не може залишатися незмінною, так як у міру накопичення в розчині іонів амонію (продукту реакції вилуговування) зменшується ступінь дисоціації NH_4OH : $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$.

Для кількісної оцінки констант швидкості необхідно визначити адекватну кінетичну модель процесу вилуговування. Аналіз даних рис. 26 проводили із застосуванням рівнянь Яндера, анти-Яндера, Гінстлінга-Броунштейн, Журавльова-Лесохін-Темпельмана, Єрофєєва-Авраама, «стискного ядра» тощо. Статистична обробка отриманих даних з дисперсійного співвідношення Фішера при рівні значущості 0,05 показала, що гіпотеза лінійності може бути прийнята для більшості відомих рівнянь, проте значення їх коефіцієнтів кореляції істотно розрізняються. Найкращі результати при описі швидкості аміачного вилуговування молібдену були отримані в наближенні моделі «стискного ядра», модифікованої нами для малодисоціюючих реагентів [7]. Усі експериментальні дані з вилуговування молібдену розчинами аміаку для всіх вивчених концентрацій добре збігаються з теоретичної залежністю $X(t/t_{II})$ для внутрішньодифузійного режиму (рис. 5.3):

$$\frac{t}{t_{II}} = 1 - 1,25(1 - X)^2 + 1,5(1 - X)^{5/3} + 2,5(1 - X) - 3,75(1 - X)^{2/3} \quad (5.2)$$

де X – ступінь перетворення ключового компонента реакційної суміші;

t_{II} – час повного перетворення твердого реагенту.

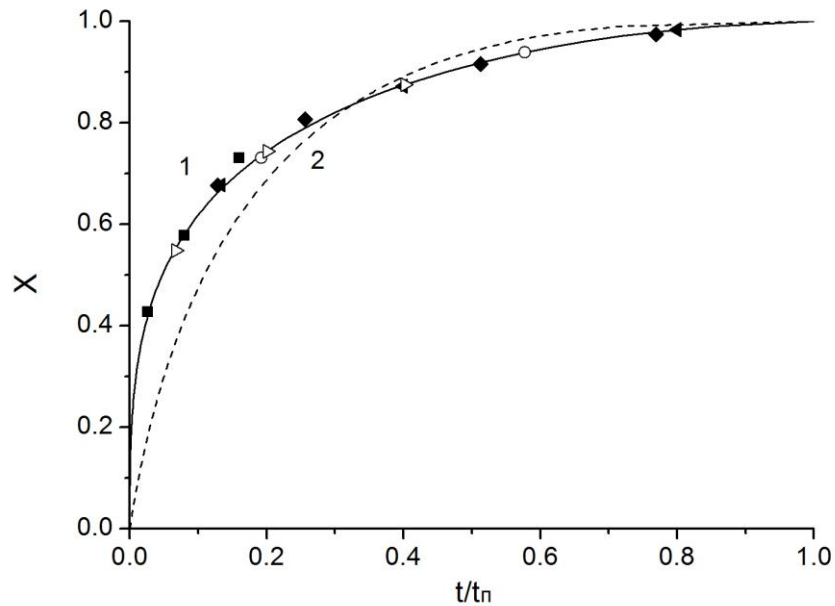


Рис. 5.3 – Зіставлення експериментальних даних з аміачного вилуговування молібдену з теоретичними залежностями $X(t/t_n)$ при лімітуючих стадіях дифузії через шар продукту (1) і хімічної реакції (2).

Таким чином, лімітуючою стадією процесу вилучення молібдену в умовах безперервного руйнуванні шару $Fe(OH)_3$ на поверхні частинок каталізатора за допомогою механічного та ультразвукового впливу є стадія дифузії реагентів через шар інертного продукту реакції. Пояснення цієї закономірності можливо за умови, що після руйнування плівка гідроксиду заліза швидко відновлюється, в результаті чого кінетичний режим досліджуваного гетерогенного процесу не реалізується.

На рис. 5.3 для порівняння показана крива $X(t/t_n)$ для кінетичного режиму процесу вилуговування з малодисоціюючим реагентом, побудована за рівнянням (3.19).

Очевидно, що при порівняних швидкостях руйнування і формування плівки $Fe(OH)_3$ на поверхні частинок каталізатора ступінь перетворення повинна варіюватися в межах між кривими 1 і 2. При малих значеннях t/t_n відмінність в X для обох режимів може становити до 20 %, що значно вище експериментальної похибки визначення ступеня перетворення. Оскільки всі

експериментальні точки збіглися тільки з однієї кривої $X(t/t_0)$ для внутрішньодифузійного режиму, то варто зробити висновок, що формування плівки $\text{Fe}(\text{OH})_3$ є більш швидким процесом, ніж хімічне розкладання фази $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Як відомо, виникнення нової фази можливо в метастабільній системі, яка виведена зі стану рівноваги внаслідок зміни хімічного складу (спосіб пересичення) або фізичного впливу (наприклад, температури або тиску). В обох випадках утворення нової фази починається з утворення критичних зародків, для появи яких потрібне створення певного перенасичення розчину. Зі ступенем перенасичення маточного розчину також пов'язана швидкість осадження осаду [3]:

$$r = k(\Omega^{1/3} - 1)^n \quad (5.3)$$

$$\Omega = \frac{a_{\text{Kat}} a_{\text{An}}}{K^S}, \quad (5.4)$$

де k – константа швидкості;

n – порядок процесу осадження, який спостерігається;

Ω – ступінь перенасичення;

a – активність іонів у перенасиченому розчині;

K^S – термодинамічна константа рівноваги розчинності осаду, що дорівнює добутку активностей іонів осаду в насиченому розчині.

Для гідроксидів величина параметра n в кінетичному рівнянні, як правило, вище 10, що зумовлює швидке зростання швидкості фазоутворення навіть при дуже малих ступенях перенасичення. Оскільки в кінетичному рівнянні для хімічної реакції порядок, який спостерігається, як правило, не перевищує 2, то гіпотеза про більш швидке формування плівки $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в порівнянні з хімічним розкладанням фази $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ видається виправданою.

Таким чином, отримані експериментальні дані та їх теоретичний розгляд показують, що механічний і ультразвуковий вплив не дозволяє

змінити внутрішньодифузійний режим аміачного вилуговування молібдену на кінетичний. Мабуть, такий перехід можливий тільки при підвищенні температури, що потребує проведення процесу при підвищеному тиску з використанням автоклавів.

При розгляді залежності $t_{\Pi}(1/C_0)$ встановлено, що для концентрованих розчинів аміаку ($C_0 > 1$ моль/л) вона відхиляється від прямої і при $1/C_0 \rightarrow 0$ час повного перетворення приймає граничне значення 40 хв (рис. 5.4, крива 1).

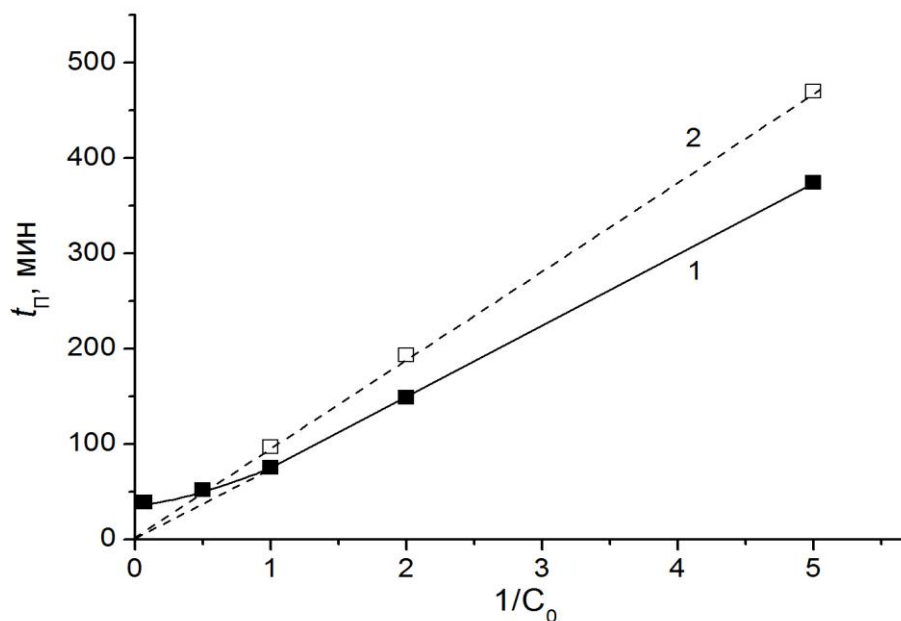


Рис. 5.4 – Залежність часу повного перетворення твердого реагенту (тобто повного вилуговування молібдену) від зворотної концентрації аміаку: 1– у розчині аміаку не додавала фоновий електроліт, 2 – у розчині аміаку додавали NaCl до сумарної іонної сили 2.

Відповідно до рівняння (4.7), залежність $t_{\Pi}(1/C_0)$ повинна бути лінійною, і при однакових розмірах частинок твердої фази кут нахилу таких прямих обернено пропорційний коефіцієнту дифузії. На нашу думку, відхилення експериментальних даних, яке спостерігається, від цієї теоретичної закономірності може бути пояснено зменшенням коефіцієнта дифузії або збільшенням мольної щільності твердого продукту реакції. Відомо, наприклад,

що в сильнолужних розчинах осади гідроксидів мимовільно ущільнюються, що спричинено зниженням товщини подвійного електричного шару на поверхні їхніх частинок при збільшенні концентрації (іонної сили) розчину електроліту. Для підтвердження цього припущення про вплив іонної сили на процес вилуговування молібдену нами були проведені досліди з розчинами аміаку, у які додатково вводили хлорид натрію для створення постійної іонної сили, що дорівнює 2. Отримані результати показані на рис. 5.4 світлими крапками. Знайдено, що в цьому випадку збільшення часу t_{Π} спостерігається і для розбавлених розчинів аміаку, а лінійна залежність $t_{\Pi}(1/C_0)$ дотримується до $C_0 = 2$ моль/л.

Для підтвердження висновку про природу лімітуючої стадії нами були проведені дослідження з визначення величини уявної енергії активації процесу аміачного розкладання відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора. Для цього за даними кінетики вилучення молібдену розчинами аміаку при температурах 16, 50 і 70°C були визначені коефіцієнти дифузії. Відповідно до рівняння $D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, у напівлогарифмічних координатах $\ln D(1/T)$ була отримана пряма (рис. 5.5), з кута нахилу якої знайдено, що $E_a = 21,3$ кДж/моль.

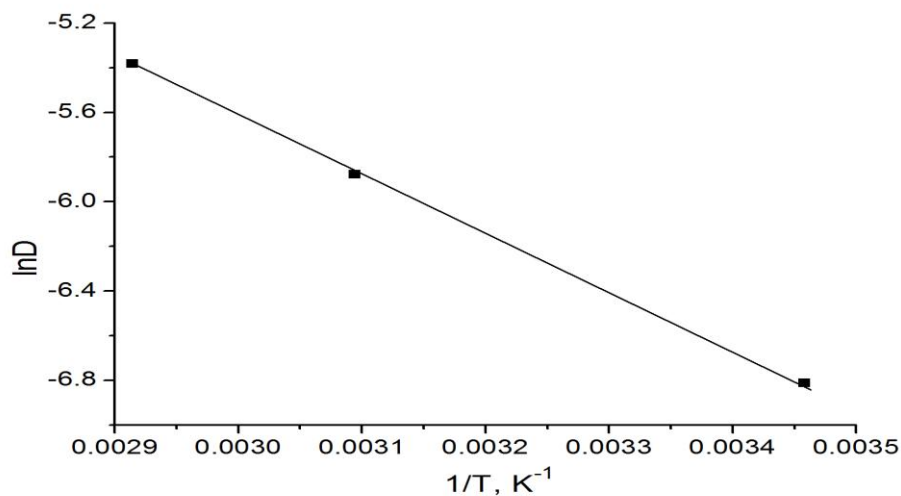


Рис. 5.5 – Температурна залежність коефіцієнтів дифузії молекул аміаку в шарі гідроксиду заліза, утвореного у процесі аміачного розкладання молібдата заліза.

Відносно низьке значення уявної енергії активації свідчить про перебіг процесу аміачного вилуговування молібдену в дифузійній області.

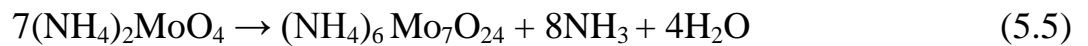
Аналогічні дослідження були нами проведені також і для вилуговування молібдену розчинами луку і соди. Знайдено, що значення уявної енергії активації для вилуговування лугом становить 1,5 кДж/моль, а при вилуговуванні содою – 6,0 кДж/моль. Очевидно, що така різниця енергій активації свідчить про відмінність у природі частинок, швидкість дифузії яких через шар продукту реакції (гідроксиду заліза) визначає швидкість процесу вилуговування молібдену.

На нашу думку, таке низьке значення 1,5 кДж/моль при використанні розчинів NaOH можливо пояснити дифузією іонів OH⁻. Збільшення енергії активації до 6 кДж/моль при використанні розчинів Na₂CO₃ необхідно пояснювати дифузією іонів CO₃²⁻, які є «джерелом» іонів OH⁻ у результаті взаємодії з водою (реакція гідролізу) [7].

Енергія активації 21,3 кДж/моль у разі аміачного вилуговування свідчить про те, що в цьому випадку лімітуючою швидкість процесу є стадія дифузії молекул NH₄OH, які також є «джерелом» іонів OH⁻ у результаті взаємодії з водою (реакція дисоціації) [8]. Підтвердженням для цього висновку може бути та обставина, що концентрації молекул NH₄OH й іонів OH⁻ у вилуговуючому розчині відрізняються майже на п'ять порядків. Мабуть, таке співвідношення їх кількостей зберігається і в шарі інерту на поверхні зерна каталізатора. Відносно високий градієнт концентрації молекул NH₄OH у фазі інерту дозволяє розглядати їх як «засіб доставки» OH⁻-іонів до поверхні ядра, тобто в зону фронту хімічної реакції. Очевидно, що навіть при високому концентраційному градієнті молекули NH₄OH переміщуються в шарі інерту значно повільніше, ніж OH⁻-іони.

5.2. Дослідження стадії отримання гептамолібдату амонію.

Відомо [2], що молібден можливо виділити з розчинів молібдату амонію у вигляді парамолібдату амонію способом випарювання по реакції:



Отриманий в результаті реакції розчин молібдату амонію, довівши до кипіння, випарювали на пісчаній бані у витяжній шафі при 90°C протягом 60 хвилин. По мірі випарювання проводили відбір проб розчину з метою визначення співвідношення аміаку до молібдену. Відомо [2], що парамолібдат амонію кристалізується із розчинів молібдату амонію при досягненні молярного співвідношення $\text{NH}_3 : \text{MoO}_3$ рівним 6 : 7. Досягнувши даного співвідношення, випарювання припиняли, розчин охолоджували до кімнатної температури. Після охолодження кристали гептамолібдату амонію, що випали, відокремлювали від розчину фільтруванням, промивали та висушували, а маточний розчин знову повертали на випарювання. До випарюючого розчину додавали надлишок концентрованого аміаку, щоб уникнути утворення більш кислих, важкорозчинних молібдатів [2]. Для більш повного виділення молібдену із маточного розчину, процес випарювання проводили тричі при постійному перемішуванні для уникнення місцевого перегріву.

Отримані кристали гептамолібдату амонію аналізували на вміст молібдену, сульфат-іонів і не розчинних у воді речовин відповідно до ДСТУ 3765-78. Отримані результати представлені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Показники отриманого гептамолібдату амонію.

| Показник | Фактичний показник | Наш зразок |
|--|--------------------|------------|
| Масовая доля $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, % | 98-102 | 99,1 |
| Масовая доля не розчинних у воді речовин, %, не більше | 0,030 | 0,025 |
| Масовая доля сульфатів (SO_4^{2-}) , %, не більше | 0,020 | 0,020 |
| Масовая доля заліза (Fe), %, не більше | Не нормується | |

Отримані показники гептамолібдату амонію відповідають вимогам ДСТУ 3765-78.

5.3. Дослідження процесу отримання пігментного оксиду заліза(III) на основі продуктів аміачного розкладання відпрацьованого каталізатору.

Осад, що утворюється в результаті розкладання відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора може бути використаний в якості залізоокисного пігменту який використовується в виготовленні фарб, емалей.

Отримання пігментного оксиду заліза шляхом прожарювання отриманого гідроксиду засноване на його здатності легко дисоціювати при підвищеній температурі:



Гідрат окису заліза дисоціює майже повністю при температурі 300 ° С, але при цьому утворюється оксид який не володіє необхідними пігментними властивостями. Він отримує ці властивості тільки в результаті прожарювання при температурі 600 - 700°C.

Отриманий гідроксид заліза(III) висушували і прожарюють при температурі 600°C протягом 2 годин, після цього перетирали в ступці.

Важливою характеристикою пігменту є збереження кольору в процесі експлуатації пофарбованих матеріалів. Це залежить від фазового складу і наявності домішок в пігменті.

На рис.5.6 представлені дані рентгенофазового аналізу отриманого порошку.

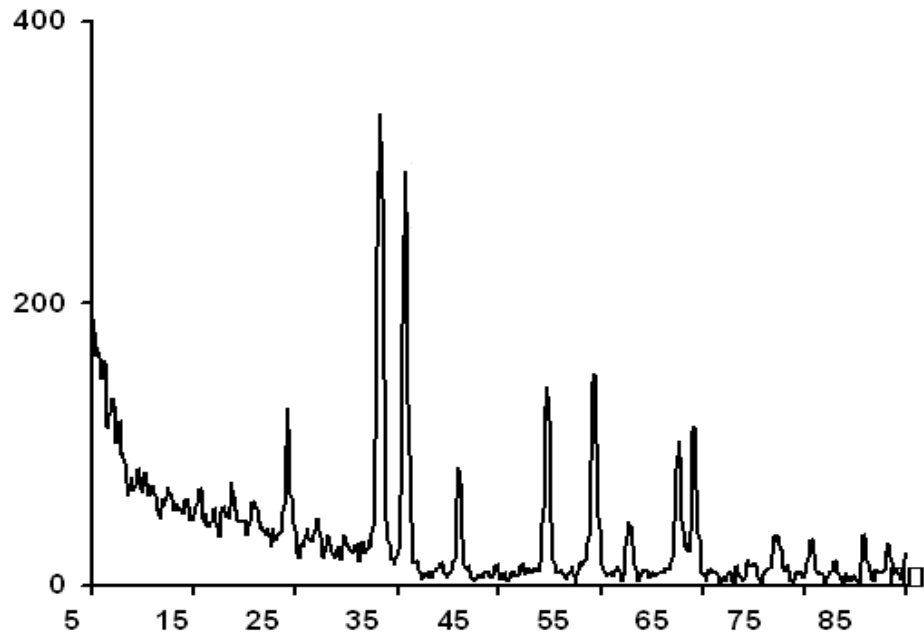


Рис.5.6 – Рентгенівська дифрактограма отриманого пігменту.

Дані рентгенофазового аналізу свідчать про те, що переважною складовою в отриманому порошку є фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, що свідчить про хорошу сформованості кристалів пігменту і як наслідок впливає на стійкість його кольору.

Кольорові показники отриманого пігменту представлені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2 – Кольорові показники отриманого пігменту.

| Склад | X | Y | Z | x | y | λ , нм | P, % |
|-------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|----------------|------|
| Fe_2O_3 | 22,49 | 17,15 | 4,936 | 0,5117 | 0,3954 | 600 | 37 |

Кольорові показники отриманого пігменту свідчать про те, що колір даного пігменту відповідає помаранчевому діапазону спектру, що цілком відповідає наявним промисловим зразкам червоного залізооксидного пігменту.

Найважливіші фізико-хімічні показники нашого пігменту проводили по ДСТУ 8135-74 "Сурик залізний. Технічні умови".

Результати порівняння показників отриманого пігменту з показниками стандартних марок представлені в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 – Показники отриманого пігменту.

| Показник | Фактичний показник | Наш зразок |
|---|--------------------|------------|
| Масовая доля Fe_2O_3 , %, не менше | 70 | 99,3 |
| Масовая доля води і летючих речовин, %, не більше | 1,0 | 0,7 |
| Маслоємність, г/100г пігменту | 15-25 | 18 |
| Укривістість, $г/м^2$, не більше | 20 | 20 |
| рН водної суспензії | 6,5-7,5 | 7 |

Показники отриманого нами пігменту відповідають показникам промислового пігменту марки К. Порівняння фізико-хімічних показників отриманого нами пігменту з показниками промислових залізоокисних пігментів підтверджує достатній рівень споживчих характеристик отриманого порошку і можливість його застосування у виробництві лакофарбових матеріалів.

Розглянуті в цьому розділі закономірності дозволяють зробити наступні висновки і узагальнення [34, 36-37, 141-142]:

- Показано, що механічне і ультразвукове руйнування плівки гідроксиду заліза не змінює режим процесу вилугування на кінетичний з причини відносно великої швидкості утворення плівки гідроксиду заліза.
- Визначені уявні енергії активації процесу вилугування з використанням аміаку, соди і луку які становлять 21,3, 6,0 и 1,5 кДж/моль відповідно.

- *Вперше зроблено висновок, що застосування сильно концентрованих розчинів аміаку не є раціональним для вилуговування молібдену з сировини, що містить тривалентне залізо.*

РОЗДІЛ 6

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ І ОЦІНКА ВИТРАТ НА КОМПЛЕКСНУ ПЕРЕРОБКУ ВІДПРАЦЬОВАНОГО ЗАЛІЗО- МОЛІБДЕНОВОГО КАТАЛІЗАТОРА СПОСОБОМ АМІАЧНОГО ВИЛУГОВУВАННЯ

6.1. Основні стадії і технологічна схема переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатору способом аміачного вилуговування

Розроблена в даній роботі технологія заснована на використанні в якості вихідних сполук відпрацьований залізо- молібденовий каталізатор і розчин аміаку.

Основними стадіями процесу є:

1. Прожарювання відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора.
2. Розкладання маси каталізатора розчином аміаку.
3. Відділення осаду гідроксиду заліза (III) від розчину фільтруванням.
4. Випарювання розчину молібдату амонію.
5. Кристалізація.
6. Прожарювання гідроксиду заліза з отриманням пігментного оксиду заліза.

Розглянемо докладніше кожен зі стадій переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора розчином аміаку з урахуванням розроблених технологічних параметрів.

1. Прожарювання відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора.

На даній стадії проводять попереднє прожарювання відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора в муфельній печі з метою видалення органічних сполук.

2. Розкладання маси каталізатора розчином аміаку.

В реакторі з мішалкою (1) змішують раніше прожарений каталізатор і 2 М розчин аміаку при постійному перемішуванні.

3. Відділення осаду гідроксиду заліза (III) від розчину фільтруванням.

На даній стадії відбувається відділення отриманого в результаті реакції осаду гідроксиду заліза від розчину молібдату амонію через фільтр (2).

4. Випарювання розчину молібдату амонію.

Після фільтрування отриманий розчин перекачують у випарні апарати (4,12,13) де відбувається випаровування рідини. На даній стадії відбувається згущення суспензії і відгонка непрореагованого аміаку в конденсатор (6) який знову направляється в реактор (1).

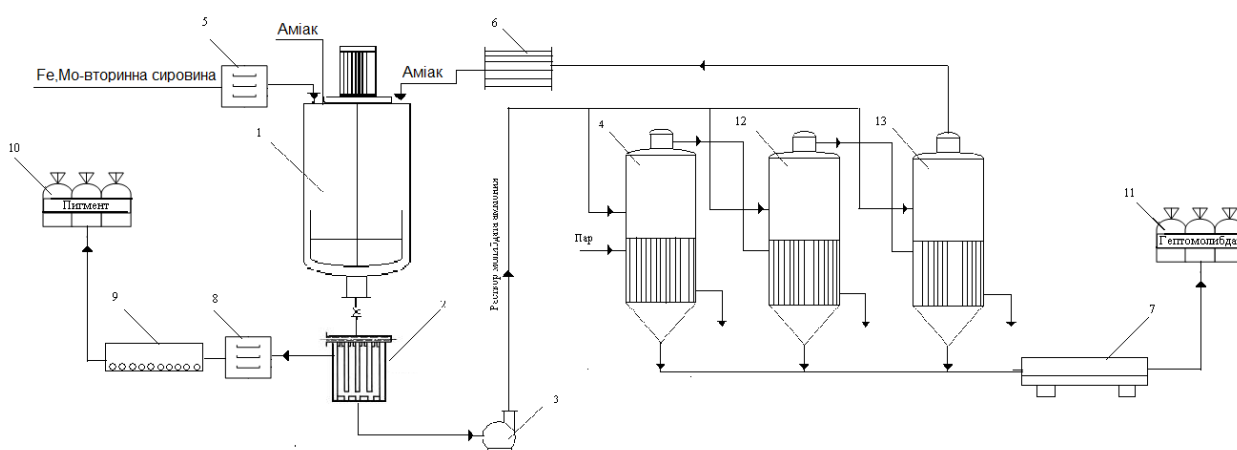
5. Кристалізація.

Отриману суспензію направляють в кристалізатор зі стрічковою мішалкою (7) після якого вже отриманий гептамолібдат амонію охолоджують і направляють на упаковку.

6. Прожарювання гідроксиду заліза з отриманням пігментного оксиду заліза.

Осад гідроксиду заліза після фільтрування направляють у муфельну піч, у якій під дією температури відбувається утворення оксиду заліза(III). Після прожарювання отриманий пігмент охолоджують і упаковують.

На підставі розглянутих стадій переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора розроблена технологічна схема (рис. 6.1), яка дозволяє отримати продукти з заданими фізико-хімічними властивостями.



1 – реактор, 2 – фільтр-прес, 3 – насос, 4, 12, 13 – випарна установка, 5, 8 – муфельна піч, 6 – конденсатор, 7 – кристалізатор зі стрічковою мішалкою, 9 – шаровий млин, 10, 11 – пакувальна машина.

Рис. 6.1 – Технологічна схема аміачної переробки вторинної залізо- та молібденовмісної сировини.

6.2. Матеріальні баланси. Витратні коефіцієнти по реагентам і допоміжним матеріалам

Матеріальний баланс технологічного процесу переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатору розчином аміаку був виконаний за даними лабораторних досліджень, вимог до готової продукції і з розрахунком можливих витрат. Оскільки метою дослідження була розробка наукових основ переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатору розчином аміаку, то є доцільним привести матеріальні баланси, починаючи зі стадії реакції молібдату заліза і концентрованого розчину аміаку.

Таблиця 6.1 – Матеріальний баланс процесу розкладання молібдату заліза концентрованим розчином аміаку розрахований на 1000 кг цільового продукту.

| Прихід | | | | Розхід | | | |
|----------|-------------------------------|---------|-------|----------|-------------------------------|---------|-------|
| № | Речовина | кг | % | № | Речовина | кг | % |
| 1. | $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ | 1186,18 | 72,98 | 1. | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | 428,53 | 26,32 |
| 2. | NH_4OH | 442,17 | 27,02 | 2. | $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ | 1178,76 | 72,39 |
| | | | | 3. | NH_4OH | 21,06 | 1,29 |
| Σ | | 1628,35 | 100 | Σ | | 1628,35 | 100 |

Таблиця 6.2 – Матеріальний баланс процесу кристалізації гептамолібдату амонію розрахований на 1000 кг цільового продукту.

| Прихід | | | | Розхід | | | |
|----------|-------------------------------|---------|-----|----------|---|---------|-------|
| № | Речовина | кг | % | № | Речовина | кг | % |
| 1. | $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ | 1178,76 | 100 | 1. | $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ | 1000 | 84,83 |
| | | | | 2. | NH_3 | 116,88 | 9,92 |
| | | | | 3. | H_2O | 61,88 | 5,25 |
| Σ | | 1178,76 | 100 | Σ | | 1178,76 | 100 |

Таблиця 6.3 – Матеріальний баланс процесу прожарювання гідроксиду заліза(III) розрахований на 1000 кг цільового продукту.

| Прихід | | | | Розхід | | | |
|----------|--------------------------|--------|-----|----------|-------------------------|--------|-------|
| № | Речовина | кг | % | № | Речовина | кг | % |
| 1. | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | 428,53 | 100 | 1. | Fe_2O_3 | 320,24 | 74,73 |
| | | | | 2. | H_2O | 108,29 | 25,27 |
| Σ | | 428,53 | 100 | Σ | | 428,53 | 100 |

6.3. Оцінка витрат на отримання 1000 кг гептамолібдату амонію

Для обґрунтування економічної доцільності і ефективності запропонованого способу отримання гептамолібдату амонію визначимо основне технологічне обладнання.

Для випаровування вологи з розчину молібдату амонію технологічно адекватним є використання установки із механічно компресією вторинного пару [1] вартістю 60 тис.\$ (1680 тис. грн.) і продуктивністю 450 кг вологи за годину.

Вакуумно-випарні установки на порядок економніші у використанні пару [2]. За техніко-експлуатаційними характеристиками обраного обладнання необхідно 480 кг пару і 3 кВт електроенергії на годину для випарювання 450 кг вологи. При вартості пару 0,027 \$/кг та електроенергії 0,092 \$/кВт витрати в цьому випадку складатимуть: $(480 \text{ кг/год} \cdot 0,027 + 3 \cdot 0,092) \cdot 28 = 370,61 \text{ грн/год}$.

Таким чином згідно з реакцією $7(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 8\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ на випаровування 61,88 кг вологи необхідно витратити: $61,88 \cdot 370,61/450 = 50,96 \text{ грн}$.

Вартість сировини в розрахунках не враховували оскільки розроблюється спосіб переробки відходів виробництва.

Капітальні інвестиції на впровадження проекту:

$$K = B + B_{\text{ТРАНСП.}} + B_{\text{МОНТ.}}; \quad (6.1)$$

$$K = 1680 + 168 + 252 = 2100 \text{ тис. грн.}$$

B – вартість обладнання;

$B_{\text{ТРАНСП.}}$ – витрати на транспортування обладнання. Приймається у розмірі 10% від вартості;

$B_{\text{МОНТ.}}$ – витрати на монтаж обладнання. Приймаються у розмірі 15% від вартості.

Визначимо поточні витрати на отримання 1000 кг гептамолібдату амонію.

Витрати на оплату праці. Фонд заробітної плати для окремої професійно-кваліфікаційної групи робочих – апаратників III розряду - визначають за формулою:

$$\Phi_{\text{ЗП}} = 3\text{П}_{\text{СРМІС}} \cdot \text{Ч}_{\text{ОБ}} \cdot \text{T} \quad (6.2)$$

$$\Phi_{\text{ЗП}} = 10 \cdot 1 \cdot 12 \cdot 1,22 \approx 146,4 \text{ тис. грн.}$$

де $3\text{П}_{\text{СРМІС}}$ – середньомісячна заробітна плата конкретної професійно-кваліфікаційної групи персоналу; приймаємо 10 тис. грн/місяць;

$Ч_{\text{Об}}$ – облікова чисельність персоналу даної професійно-кваліфікаційної групи; приймаємо 1 чол.;

T – тривалість періоду, за який персоналу даної професійно-кваліфікаційної групи нараховується заробітна плата; 12 міс.

Амортизаційні витрати. Машини та обладнання належать до 4 групи основних фондів підприємства з мінімально допустимим терміном корисного використання 5 років. Таким чином, амортизаційні відрахування будуть становити: $2100 \times 0,2 = 420$ тис. грн/рік.

Загальновиробничі витрати. Витрати на охорону праці, техніку безпеки та охорону навколишнього природного середовища становить – 10-15%. Таким чином, загальновиробничі витрати становлять: $0,1 \cdot (420 + 146,4) = 56,64$ тис. грн/рік.

Беззбитковий обсяг виробництва $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$:

$$B_{\text{кр}} = \frac{Z_{\text{пост.}}}{Ц - Z_{\text{пер.}}} = \frac{146,4 + 420 + 56,64}{665 - 0,051} \approx 0,93 \text{ т/рік} \quad (6.3)$$

де $Z_{\text{пост.}}$ – сума умовно-постійних витрат на виробництво річного обсягу продукції, тис. грн;

$Ц$ – середня вартість одиниці продукту, тис. грн/т;

$Z_{\text{пер.}}$ – сума змінних витрат, що припадає на одиницю виробленої продукції, тис. грн/т.

Спрогнозуємо прибуток від реалізації 1000 кг гептамолібдату амонію залежно від обсягу його виробництва.

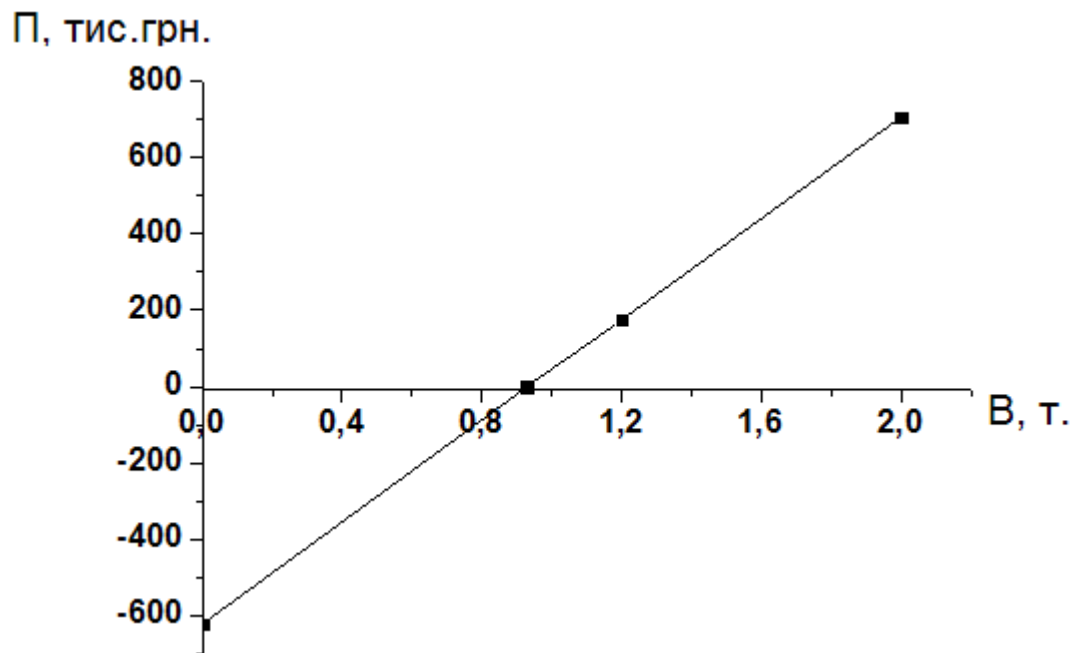


Рис. 6.2 – Прогноз прибутку від виробництва і реалізації гептамолібдату амонію.

З графіку видно, що з ростом обсягу виробництва пропорційно зростає прибуток підприємства. Оптимальним вважаємо обсяг виробництва не меншим від 2 т/рік. Таким чином, отримання 2 т/рік гептамолібдату амонію доцільно при переробці 2,4 т/рік феруму(III) молібдату.

Собівартість отриманого гептамолібдату амонію становить:

$$C = \frac{3_{\text{ПОСТ.}}}{B} + 3_{\text{ПЕР.}}, \quad (6.4)$$

$$C = \frac{623,04}{2} + 0,051 = 311,57 \text{ тис.грн.}$$

Прибуток від реалізації отриманого продукту:

$$П_{\text{РІЧ.}} = (Ц - C) \cdot B, \quad (6.5)$$

$$П_{\text{РІЧ.}} = (665 - 311,57) \cdot 2 = 706,86 \text{ тис.грн.}$$

За таких умов строк окупності капітальних інвестицій буде складати:

$$T_{\text{ОК}} = \frac{K}{П_{\text{РІЧ}}}, \quad (6.6)$$

де K – капітальні інвестиції на впровадження проекту;

$P_{\text{рц}}$ – прибуток з вирахуванням податку на прибуток (18%).

$$T_{\text{ок}} = \frac{2100}{579,63} \approx 3,6 \text{ роки.}$$

$T_{\text{ок}}$ – термін окупності інвестицій.

Представимо кошторис витрат на виробництво 1000 кг гептамолібдату амонію, розрахований відповідно до наведених вище рівнянь (таблиця 6.4).

Таблиця 6.4 – Кошторис витрат на отримання 1000 кг гептамолібдату амонію.

| Стаття витрат | Сума, тис.грн. | |
|--|----------------|--------|
| | на 1 т | на 2 т |
| Енергетичні витрати | 0,051 | 0,1 |
| Заробітна плата робітників та соціальні відрахування (ЄСВ) | 73,2 | 146,4 |
| Амортизація обладнання | 210 | 420 |
| Загальновиробничі витрати | 28,32 | 56,64 |
| Разом: | 311,57 | 623,14 |

Таким чином на отримання 1000 кг гептамолібдату амонію необхідно витратити 311,57 тис. грн. При цьому рентабельність інвестицій буде становити:

$$R = \frac{P}{C_{\text{заг}}} \cdot 100\%, \quad (6.7)$$

де P – отриманий прибуток, тис. грн.;

$C_{\text{заг}}$ – сукупні витрати, тис. грн.

При річному випуску продукту не менше 2 т/рік рентабельність вкладених інвестицій буде становити:

$$R_{\phi} = \frac{579,63}{2100} \cdot 100\% = 27,6\% .$$

Якщо не вловлюється NH_3 , то виникає екологічний податок – 413,53 грн/т NH_3 або в перерахунку на одну тону гептамолібдату амонію –

48,3 грн [3]. Так як, запропонована технологічна схема включає в себе рециркуляцію аміаку, то цей податок в розрахунках не враховуємо.

Згідно проведеного економічного аналізу даний проект має рентабельність 27,6%, при цьому термін окупності складе 3,6 роки. Дана окупність розрахована при виробництві всього 2 т цільового продукту.

Планується поступове нарощування виробництва, у міру укладення господарських контрактів зі споживачами гептамолібдату амонію, що в свою чергу спричинить зростання рентабельності проекту.

Розглянуті в цьому розділі закономірності дозволяють зробити наступні висновки і узагальнення [140, 144-145]:

- *Запропоновано принципову технологічну схему переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора способом аміачного вилуговування.*
- *Розрахований матеріальний баланс по сировині і допоміжним матеріалам, необхідних для отримання 1000 кг гептамолібдату амонію.*
- *На основі результатів лабораторних досліджень виконано оцінку економічних витрат на сировину і допоміжні матеріали для переробки вторинної залізо- та молібденовмісної сировини способом аміачного вилуговування.*

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішена науково-практична задача створення наукової основ технології комплексної переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатору.

1. На підставі термодинамічного аналізу встановлено, що переробка залізо- та молібденовмісної сировини можлива як в кислих, так і лужних середовищах, у яких, відповідно, молібден буде знаходитись або в осаді у формі малорозчинної молібденової кислоти, або в розчині у формі молібдатної солі. У якості кислотного реагенту можливо використовувати лише сульфатну кислоту за умови, що концентрація сульфат-іонів буде підтримуватися на рівні не менше 0,8 моль/л і кислотність розчину не буде нижче $\text{pH} = 1$. У якості лужних реагентів можливо використовувати NaOH , Na_2CO_3 та NH_4OH за умови, що pH розчину не буде підвищуватись вище 12 з причини можливого забруднення цільового продукту (амонію гептамолібдату) солями феруму.

2. В однакових експериментальних умовах порівняно ефективність хімічного розкладання сумішей оксидних сполук феруму та молібдену кислотними і лужними реагентами. Встановлено, що спостережувані константи швидкості процесу вилуговування змінюються у ряді: $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{OH}$. У якості оптимального реагенту для вилуговування молібдену з урахуванням економічних витрат та оптимізації наступних стадій одержання хімічно чистої солі молібдену слід вважати 2 М розчин аміаку. Для концентрованих розчинів аміаку встановлено ефект збільшення часу повного перетворення сировини внаслідок збільшення мольної щільності плівки ферум гідроксиду.

3. Запропонована й експериментально підтверджена математична модель процесу вилуговування з малодисоціюючим реагентом. На відміну від відомих моделей запропоновано враховувати залежність концентрації OH^- -іонів у розчинах аміаку або соди від ступеню перетворення речовини, що розкладається. Знайдено, що при швидкості потоку розчину через шар

частинок твердого реагенту не менше 0,04 м/с процес вилуговування молібдену лімітується стадією дифузії через шар твердого продукту хімічної реакції.

4. Встановлено, що в якості основних факторів оптимізуючого впливу процесу вилуговування молібдену слід розглядати розмір часток сировини і концентрацію лужного реагенту в розчині. Показано, що механічне та ультразвукове руйнування шару твердого продукту реакції на поверхні часток твердого реагенту не впливає на механізм процесу вилуговування молібдену, що пояснюється відносно великою швидкістю формування шару продукту реакції порівняно з швидкістю хімічного розчинення твердого реагенту.

5. Розроблена технологічна схема аміачної переробки сумішей оксидних сполук феруму та молібдену. В умовах ТОВ “ТІТАНПРОЕКТ” (м. Запоріжжя) виконані успішні випробування способу переробки відпрацьованого оксидного залізо-молібденового каталізатору розчинами аміаку з одержанням сполук амонію гептамолібдату та пігментного ферум(III) оксиду.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Абрамов А.А., Леонов С.Б. Обогащение руд цветных металлов. Москва: Недра, 1991. 407 с.
2. Абрамов А.А., Леонов С.Б. Обогащение руд цветных металлов. Москва: Недра, 1991. С. 173–175.
3. Выщелачивание молибдена из отработанных катализаторов растворами кальцинированной соды / И.С. Самчилеев и др. // Вопросы химии и хим. технологии. 2015. № 5. С. 15–24.
4. Гостеева Н.В. Разработка технологии извлечения молибдена из отработанных молибденовых катализаторов гидроочистки нефтепродуктов методами возгонки и выщелачивания: автореф. дис. на соиск. уч. ст. к.т.н. Москва: Московский институт стали и сплавов, 2008. 29 с.
5. Зеликман А.Н. Молибден. Москва: Metallurgy, 1970. 438 с.
6. Извлечение молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора способом “мокрого” выщелачивания / И.С. Самчилеев и др. // Вопросы химии и хим. технологии. 2013. №5. С.155–162.
7. Киёмидзу Сиюки, Кавада Тосиаки, Акасаки Такэси. Способ производства металлических слитков высокой чистоты: пат. 480332 Япония: МКИ5 С 22 В 9/22, С 22 С 1/02.; заявитель и патентообладатель Ниппон кочё к.к. 194172; заявл. 23.07.90; опубл. 13.03.92.
8. Кожевников Г.Н., Ситдииков Ф.Г., Водопьянов А.Г. Пат. 2296802 Россия, МПК (2006.01) С22В 34/34, С22В 3/12. Способ извлечения молибдена из молибденосодержащего огарка /; заявитель и патентообладатель ГУ ИМЕТ УрО РАН и ЗАО научно-производственное предприятие «Уралтехномет». № 2015121798/02; заявл. 11.07.05; опубл. 10.04.07, Бюл. № 10. 5 с.
9. Комплексная переработка отработанного железо-молибденового катализатора / Н.В. Николенко, Самчилеев И.С., Захаров Р.И., Коваленко В.Л. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2016. – №3(107). – С. 64–70.

10. Костромина И.В., Добромыслов Ю.П., Секисов Г.В. Пат. 2234548 Россия, Способ извлечения окисленного молибдена при переработке смешанных молибденовых руд /; заявитель и патентообладатель Читинский государственный технический университет. № 56 заявл. 17.05.11; опубл. 10.11.12, Бюл. № 22 с.

11. Костынюк А.О., Абрамова А.Н., Николенко Н.В. Оптимизация способа приготовления железо-молибденового катализатора // Вопросы химии и химической технологии. 2011. № 1. С. 118–123.

12. Костынюк А.О., Николенко Н.В. Термодинамический анализ процесса получения железо-молибденового катализатора конверсии метанола в формальдегид // Вопросы химии и химической технологии. Днепропетровск: УГХТУ, 2011. № 2. С. 109–113.

13. Кушхов Х.Б., Шогенова Д.Л., Жаникаева З.А. Извлечение молибдена и других ценных компонентов из отработанных катализаторов нефтепереработки // Новые технологии в науке о Земле: материалы Всероссийской научно-практической конференции. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2012. С. 238–243.

14. Макаров Ф.В., Андреев Г.Г., Гузеева Т.И. Переработка металлических отходов молибдена фторированием элементным фтором // Известия Томского политехн. ун-та. 2004. № 3. С. 79–83.

15. Макаров Ф.В., Дьяченко А.Н. Исследование процесса переработки техногенного молибденового сырья // Проблемы геологии и освоения недр: труды междунар. науч. симп., 1–5 апреля 2002. г. Томск. Томск: изд-во НТЛ. 2002. С. 493–494.

16. Макаров Ф.В., Лукьянец С.В., Алексеев Д.Н. Исследование процесса переработки молибденсодержащих отходов методом фторирования // Проблемы геологии и освоения недр: труды междунар. науч. симп., 1–5 апреля 2002 г. Томск. Томск: изд-во НТЛ. 2002. С. 494–495.

17. Медведев А.С., Малочкина Н.В., Балгаева Ф.Ш. Способы переработки отработанных катализаторов // Цветные металлы. 2007. № 6. С. 78–82.
18. Михнев А.Д., Пашков Г.Л., Дроздов С.В. Извлечение молибдена и никеля из отработанных катализаторов // Цветные металлы. 2000. № 11–12. С. 90–93.
19. Модель “сжимающегося ядра” в исследовании гетерогенных химических процессов в системе Ж:Т / Н.В. Николенко и др. // Вопросы химии и хим. технологии.
20. Никитина Л.С. Разложение молибденитовых продуктов азотной кислотой / Л.С. Никитина // Цветные металлы. 1983. № 4. С. 64–71.
21. Николенко Н.В., Костынюк А.О., Калашников Ю.В. Операционная и технологическая модели производства оксидного катализатора конверсии метанола в формальдегид // Вопросы химии и хим. технологии. 2014. №. 1. С. 172–177.
22. Носкова О.А., Дробот Н.Ф., Кренев В.А. Научные основы метода переработки вторичного сырья тугоплавких металлов путем хлорирования в среде диметилформамида // Metallurgy цветных и редких металлов: российско-индийский симп.: сб. статей. Москва, 2002. С. 282–289.
23. Пат. 2466199 Россия, МПК (2006.01) С22В 34/34, С22В 21/00, В01J 23/92, В01J 21/20, С22В 3/04. Способ переработки отработанного молибден-алюминийсодержащего катализатора / Е.Д. Федоров и др.; заявитель и патентообладатель ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии». № 2011119794/02; заявл. 17.05.11; опубл. 10.11.12, Бюл. № 31. 4 с.
24. Переработка лома молибдена методом высокотемпературного окисления / А.А. Гусев и др. // Химическая технология. 2007. № 7. С. 308–310.
25. Перехода С.П., Лайнер Ю.А., Невская Е.Ю. Кинетика выщелачивания триоксида молибдена из отработанного катализатора

растворами карбоната натрия // *Химическая технология*. 2006. № 11. С. 23–26.

26. Ситтиг М. Извлечение металлов и неорганических веществ из отходов. Москва: Металлургия, 1985. 408 с.

27. Способ переработки материалов с низким содержанием молибдена и вольфрама: пат. 2002839 РФ: МКИ5 С 22 В 34/34 / Б.М. Тараканов и др.; заявитель и патентообладатель Ин-т общей и неорганической химии им. С.Н. Курнакова РАН. № 5054006/02; заявл. 13.07.92; опубл. 15.11.93. Бюл. №41–42.

28. Степанов Е.Г. Разработка методов квалифицированного использования отработанных железооксидных катализаторов дегидрирования алкилароматических и олефиновых углеводородов / Е.Г. Степанов и др. // *Химия и химическая технология*. 2003. Т. 46. Вып. 9. С. 68–71.

29. Термодинамический и кинетический анализ процесса разложения молибдата железа растворами кальцинированной соды / Н.В. Николенко и др. // *Журнал прикладной химии*. 2015. Т. 88. Вып. 2. С. 39–47.

30. Царева З.М., Орлова Е.И. Теоретические основы химической технологии. – Киев: Вища школа, 1986. 271 с.

31. Модель «сжимающегося ядра» в исследовании гетерогенных химических процессов в системе Ж:Т / Н.В. Николенко, А.Н. Калашникова, И.С. Самчилеев, Ю.В. Калашников, А.С. Качалова // *Вопросы химии и хим. технологии*. – 2015. – № 2. – С. 103–119.

32. Термодинамический анализ процесса спекания молибден- и железосодержащего сырья с кальцинированной содой / Н.В. Николенко, И.С. Самчилеев, А.С. Качалова, А.О. Костынюк // *Вопросы химии и хим. технологии*, – 2015, – № 6(104), – с.19–25.

33. Выбор способа выщелачивания молибдена на основе термодинамических и кинетических критериев / Николенко Н.В., Самчилеев

И.С., Калашникова А.Н., Коток В.А. // *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Серія: Хімія, хімічна технологія і екологія.* – Х.: НТУ «ХПІ». – 2015. – № 50 (1159). – С.59–78.

34. Николенко Н.В., Самчилеев И.С., Дубенко А.В. Аммиачное выщелачивание молибдена в условиях механического и ультразвукового воздействия // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2018. – №4. – С.54–60.

35. A model for the film growth in samples with two moving reaction frontiers – an application and extension of the unreacted-core model / A. Braun etc. // *Chemical Engineering Science.* Vol. 55. Issue 22. November 2000. P. 5273–5282.

36. Пат. України 102345, МПК (2013.01) В01J 23/88, В01J 23/881, В01J 37/00, В01J 37/04. Спосіб одержання залізо-молібденового каталізатора [Текст] / Костинюк А. О., Ніколенко М. В., Калашникова А. М., Скнар І. В., Самчилеев І.С.; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – № а 2012 07984; заявл. 27.06.2012. опубл. 25.06.2013, – Бюл. № 12. – 4с.

37. Пат. України 101332, МПК (2015.01) В01J 23/88, В01J 23/881, В01J 37/00, В01J 37/04. Спосіб вилучення молібдену з відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора [Текст] / Самчилеев І. С., Костинюк А. О., Ніколенко М. В.; заявник та патентовласник ДВНЗ УДХТУ. – № и 2015 01022; заявл. 09.02.15; опубл. 10.09.15, – Бюл. № 17. – 4 с.

38. Пат. України 110423, МПК (2015.01) В01J 23/88, В01J 23/881, В01J 37/00. Заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – № а 2014 06578; заявл. 12.06.2014. опубл. 25.12.2015, – Бюл. № 24. – 4с.

39. A new reaction model for the catalytic effect of silver ions on chalcopyrite leaching in sulfuric acid solutions / N. Hiroyoshi etc. *Hydrometallurgy* 63. T., 2002. P. 257–267.

40. A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite / Y. Li etc. *Adv. Colloid Interface Sci.* № 197–198. 2013. P. 1–32.

41. A review on novel techniques for chalcopyrite ore processing / Baba A.A. etc. *Int. J. Min. Eng. Miner. Process.* 1. 2012. P. 1–16.
42. A shrinking core model for steam hydration of CaO-based sorbents cycled for CO₂ capture / J. Blameya etc. // *Chemical Engineering Journal.* 2016. Vol. 291. P. 298–305.
43. Ahmadi A., Ranjbar M., Schaffie M. Catalytic effect of pyrite on the leaching of chalcopyrite concentrates in chemical, biological and electrobiochemical systems. *Miner. Eng.* 34. 2012. P. 11–18.
44. Altantsetseg Sarnai and D. Badarch. “An Influence of Supplementary Operation on Processing of Mo-Concentrate”. Abstracts. The Second International Conference on Chemical Investigation and Utilization Resources. Mongolia. 12–15 of August. 2003.
45. Altantsetseg Sarnai, Badarch D. Research of Molybdenum Concentrate Processes and Investigations in Creating Some Molybdenum Components. *Research Work Abstracts.* Ulaanbaatar: Mongolian University of Science and Technology, 2005. Vol. №. 2/73. P. 143–147.
46. Analytical solutions of sharp interface models with nth order kinetics. Application to char conversion / A. Gómez-Barea etc. // *Chemical Engineering Journal.* 2012. Vol. 183. P. 408–421.
47. Analytical solutions of sharp interface models with nth order kinetics. Application to char conversion / A. Gómez-Barea etc. // *Chemical Engineering Journal.* Vol. 183. 15 February, 2012. P. 408–421.
48. Andersson A., Hernelind M., Augustsson O. 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. P. 40–44.
49. Avvakumov E., Mamoru S., Nina K. *Soft Mechanochemical Synthesis.* Kluwer Academic Publishers. Boston, 2001.
50. Bhatia S.K. Perturbation analysis of gas-solid reaction-II. Reduction to the diffusion-controlled shrinking core *Chemical Engineering Science.* Vol. 46. Issues 5–6. 1991. P. 1465–1474.

51. Boon M., Heijnen J.J. Mechanisms and Rate Limiting Steps in Bioleaching of Sphalerite, Chalcopyrite and Pyrite with *Thiobacillus ferrooxidans*. TMS. Warrendale. PA. 1993. P. 217–235.
52. Boudreau B.P. The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60. 1996. P. 3139–3142.
53. Braun R.L., Lewis A.E., Wadsworth M.E. In-place leaching of primary sulfide ores: laboratory leaching data and kinetics model. *Metall. Trans.* 5. 1974. P. 1717–1726.
54. Browker M., Holroyd R., Elliot A. The selective oxidation of methanol to formaldehyde on iron molybdate catalyst and on component oxides // *Catalysis Letters*. 2002. Vol. 83. P. 165–176.
55. Chan Y.H., D.L.S. McElwain. Conversion estimates for gas-solid reactions: Kinetics of arbitrary power-law type. *Mathematical and Computer Modelling*. Volume 17. Issue 1. January 1993. P. 95–103
56. Conventional and electrochemical bioleaching of chalcopyrite concentrates by moderately thermophilic bacteria at high pulp density / A. Ahmadi and others. *Hydrometallurgy* 106. 2011. P. 84–92.
57. Crundwell F.K., Godorr S.A. A mathematical model of the leaching of gold in cyanide solutions. // *Hydrometallurgy*. 1997. Vol. 44. P.147–162.
58. Development of a hybrid shrinking-core shrinking-particle model for entrained-flow gasifiers / P. Pednekar etc. // *AIChE Journal*. 2016. V. 62, № 3. P. 659–669.
59. Development of pore network method in simulation of non-catalytic gas–solid reactions – Study of sulfur dioxide chemisorption on copper oxide sorbents / H. Adloo etc. // *Chemical Engineering Journal*. Vol. 262. 15 February 2015. P. 295–312.
60. Development of pore network method in simulation of non-catalytic gas-solid reactions. Study of sulfur dioxide chemisorption on copper oxide sorbents / H. Adloo etc. // *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 262. P. 295–312.

61. Dickinson C.F., Heal G.R. Solid+liquid diffusion controlled rate equations // *Thermochimica Acta*. 1999. Vol. 340. № 2. P. 89–103.
62. Dixon D., Dreisinger D. *Hydrometallurgical Process Modeling for Design and Analysis Part II: Leaching Kinetics and Associated Phenomena*. EPD Congress 2002. TMS. Warrendale, PA. 2003. P. 687–708.
63. Electrochemical dissolution of fresh and passivated chalcopyrite electrodes. Effect of pyrite on the reduction of Fe³⁺-ions and transport processes within the passive film. *Electrochim / O.G. Olvera etc. Acta*. 2014. P. 7–19.
64. Establishment and verification of a shrinking core model for dilute acid hydrolysis of lignocellulose / C. Wang etc. // *Front. Energy* 2012. Vol. 6. № 4. P. 413–419.
65. Extraction of molybdenum by a supported liquid membrane method / C. Basualto etc. // *Talanta*. 2003. № 59. P. 999–1007.
66. Extraction of molybdenum from high-impurity ferromolybdenum by roasting with Na₂CO₃ and CaO and leaching with water / Shi Lihua etc. // *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 108. № 3–4. P. 214–219.
67. Finite element solution of the fluid–solid reaction equations with structural changes / A.A. Ebrahimi etc. // *Chemical Engineering Journal*. 2009. Vol. 148. № 2–3. P. 533–538.
68. Fluid particle group reaction model and experimental verification / N. Li etc. // *Advanced Powder Technology*. 2013. Vol. 24. № 1. P. 200–206.
69. Gas-solid reaction model for a shrinking spherical particle with unreacted shrinking core / S. Homma etc. // *Chemical Engineering Science*. 2005. Vol. 60. № 18. P. 4971–4980.
70. Gbor P.K., Jia C.Q. Critical evaluation of coupling particle size distribution with the shrinking core model // *Chemical Engineering Science*. 2004. Vol. 59. № 10. P. 1979–1987.
71. Gbor P.K., Jia C.Q. Critical evaluation of coupling particle size distribution with the shrinking core model // *Chemical Engineering Science*. Vol. 59. Issue 10. May 2004. P. 1979–1987.

72. Gerd Uhde, Ulrich Hoffmann Noncatalytic gas-solid reactions: modelling of simultaneous reaction and formation of surface with a nonisothermal crackling core model *Chemical Engineering Science*. Vol. 52. Issue 6. March 1997. P. 1045–1054.

73. Gómez-Barea A., Ollero P. An approximate method for solving gas-solid non-catalytic reactions // *Chemical Engineering Science*. 2006. Vol. 61. № 11. P. 3725–3735.

74. Gómez-Barea A., Ollero P. An approximate method for solving gas-solid non-catalytic reactions // *Chemical Engineering Science*. Vol. 61. Issue 11. June 2006. P. 3725–3735.

75. Hassanzadeh H., Abedi J., Pooladi-Darvish M. A comparative study of flux-limiting methods for numerical simulation of gas-solid reactions with Arrhenius type reaction kinetics // *Computers & Chemical Engineering*. 2009. Vol. 33. № 1. P. 133–143.

76. Hassanzadeh H., Abedi J., Pooladi-Darvish M. A comparative study of flux-limiting methods for numerical simulation of gas-solid reactions with Arrhenius type reaction kinetics // *Computers & Chemical Engineering*, Vol. 33. Issue 1. 13 January, 2009. P. 133–143.

77. House M., Shannon M., Browker M. Surface segregation in iron molybdate catalysts // *Catal. Lett.* 2008. Vol. 122. P. 210–213.

78. House M.P. Selective oxidation of methanol on iron molybdate catalysts and the effects of surface reduction // *Journal of Catalysis*. 2007. Vol. 252. P. 88–96.

79. Hydrometallurgical processing and recovery of molybdenum trioxide from spent catalyst / Kyung Ho Park etc. // *Int. J. Miner. Process.* 2006. Vol. 80. № 2–4. P. 261–265.

80. Investigations on the extraction of molybdenum and vanadium from ammonia leaching residue of spent catalyst / Chen Yun etc. // *Int. J. Miner. Process.* 2006. Vol. 79. № 1. P. 42–48.

81. Ivanov K. I., Dimitrov D.Y. Deactivation of an industrial iron-molybdate catalyst for methanol oxidation // *Catalysis Today*. 2010. T. 154. № 3. P. 250–255.
82. Jong B., Rhoads S., Stubbs A. Recovery of principal metal values from waste hydroprocessing catalysts // Albany Research center of mines OFR, Albany. Us. P. 2–28.
83. Kar B.B., Murthy B.V.R., Misra V.N. Extraction of molybdenum from spent catalyst by salt-roasting // *Int. J. Miner. Process*. 2005. Vol. 76. № 3. P. 143–147.
84. Kinetics of the dissolution of sand into alkaline solutions: application of a modified shrinking core model / Mgaidi A. etc. // *Hydrometallurgy*. 2004. Vol. 71. № 3–4. P. 435–446.
85. King W.E. Jr, W.S. Jones. Noncatalytic fluid solid reaction in an agitated slurry of polydisperse particles // *Chemical Engineering Science*, Volume 36. Issue 11. 1981. P. 1841–1848.
86. Klauber C. A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution. *Int. J. Miner. Process*. 86, 2008. P. 1–17.
87. Kmit J.M., Shah D.B., 1996. Application of pseudo-steady-state approximation in solving chemical engineering problems. *Chem. Eng. Educ*. 30, 14–18.
88. Kushwaha J., Agrawal A., Upadhvay A., et al. Recovery of molybdenum from spent HDS catalyst leach liquor by solvent extraction using aliquat 336.
89. Kyung Ho Park, Mohapatra D., Reddy B. Selective recovery of molybdenum from spent HDS catalyst using oxidative soda ash leach / carbon adsorption method // *J. Hazard Mater*. 2006. Vol. 138. № 2. P. 311–316.
90. Kyung H., Mohapatra D., Reddy B. Selective recovery of molybdenum from spent HDS catalyst using oxidative soda ash leach/carbon

adsorption method // *Journal of Hazardous Materials*. 2006. Vol. 138. № 2. P. 311–316.

91. Lapidus G.T. Mathematical modelling of metal leaching in nonporous minerals. // *Chem. Eng. Sci.* 1992. Vol. 47. P. 1933–1941.

92. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: general aspects. / Córdoba E.M. and others. *Hydrometallurgy* 93. 2008. P. 81–87.

93. Li Zeng, Chu Yong Cheng. A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurization catalyst // *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 98. № 1–2. P. 1–9.

94. Liddell K.C. Shrinking core models in hydrometallurgy: What students are not being told about the pseudo-steady approximation // *Hydrometallurgy*. 2005. Vol. 79. P. 62–68.

95. Lin H.K. Leaching of Copper from Primary Copper Ore under Simulated Solution-Mining Conditions. University of Utah. Salt Lake City, 1985

96. Lin H.K., Sohn H.Y. Mixed-control kinetics of oxygen leaching of chalcopyrite and pyrite from porous primary ore fragments. *Metall. Trans. B* 18B. 1987. P. 497–502.

97. Lin H.K., Sohn H.Y., Wadsworth M.E., In: Bautista, R.G., Weslet, R.J., Warren, G.W. (Eds.), *Hydrometallurgical Reactor Design and Kinetics*. TMS-AIME, 1986. P. 149–168.

98. Liu F., Bhatia S.K. Solution techniques for transport problems involving steep concentration gradients: application to noncatalytic fluid solid reactions // *Computers & Chemical Engineering*. Vol. 25. Issues 9–10. 15 September 2001. P. 1159–1168.

99. Martins J.P., Margarido F. The cracking shrinking model for solid-fluid reactions *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 44. Issue 2. May 1996, P. 156–169.

100. Mechanism of deactivation of iron-molybdate catalyst prepared by coprecipitation and sol-gel techniques in methanol to formaldehyde oxidation / A. Soares etc. // *Chemical Engineering science*. 2008. Vol. 53. P. 1315–1322.

101. Mechanism of deactivation of iron-molybdate catalyst prepared by coprecipitation and sol-gel techniques in methanol to formaldehyde oxidation / A. Soares etc. // *Chemical engineering science*. 2003. T. 58. № 7. P. 1315–1322.
102. Medvedev A.S., Malochkina N.V. Sublimation of molybdenum trioxide from exhausted catalysts employed for the purification of oil products // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2007. Vol. 48. P. 114–117.
103. Mitra S. *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry*. Volume 162. Hoboken. New Jersey: Wiley-Interscience, 2003.
104. Molybdenum and Molybdenum Compounds. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Volume A 16. Pages 656–684.
105. Nazari G., Dixon D., Dreisinger D. Themechanism of chalcopyrite leaching in the presence of silver-enhanced pyrite in the Galvanox™ process. *Hydrometallurgy* 113. 2012. P. 122–130.
106. Ogata S., Koga J., Matsumoto S. Gas–solid reaction model for a shrinking spherical particle with unreacted shrinking core / S. Homma etc. // *Chemical Engineering Science*. Vol. 60. 18 September, 2005. P. 4971–4980.
107. Passivation of chalcopyrite during its chemical leaching with ferric ion at 68 °C. / E.M. Córdoba etc. *Miner. Eng.* 22, 2009. P. 229.
108. Patisson F., Dussoubs B., Ablitzer D. Using Sohn's Law of Additive Reaction Times for Modeling a Multiparticle Reactor. The Case of the Moving Bed Furnace Converting Uranium Trioxide into Tetrafluoride. In: Kongoli, F., Reddy, R.G. (Eds.), *Sohn International Symposium "Advanced processing of metals and materials"*. TMS. San Diego, CA. 2006.
109. Petersen J., Dixon, D. Competitive bioleaching of pyrite and chalcopyrite. *Hydrometallurgy* 83. 2006. P. 40–49.
110. 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.
111. Pritzker M.D. Shrinking-core model for systems with facile heterogeneous and homogeneous reactions. // *Chem. Eng. Sci.* 1996. Vol. 51. P. 3631–3645.

112. Qing L., Li Y., Li H. Study of galvanic interactions between pyrite and chalcopyrite in a flowing system: implications for the environment. *Environ. Geol.* 52. 2007. P. 11–18.
113. Recovery of MoO_3 from Spent Catalysts of Partial Oxidation of Methanol to Formaldehyde / I.V. Babichev etc. // *Inorganic synthesis and industrial inorganic chemistry. Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014. Vol. 87. № 3. P. 256–269.
114. Review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite / Y. Li etc. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2013. Vol.197–198. P.1–32.
115. Rode H., Orlicki D., Hlavacek V. Reactivity, experimental strategy and reaction rate data evaluation in noncatalytic gas-solid systems // *Chemical Engineering Science*. Vol. 49. Issue 24. Part A.1994. P. 4103–4120.
116. Shen L., Chen Z. Critical review of the impact of tortuosity on diffusion. *Chem. Eng. Sci.* 62. 2007. P. 3748–3755.
117. Shiravani A., Jamshidi E., Ebrahim H.A. A new solution technique for fluid–solid reactions // *Chemical Engineering Journal*. 2008. Vol. 140. № 1–3. P. 264–277.
118. Shiravani A., Jamshidi E., Ebrahim H.A. A new solution technique for fluid-solid reactions // *Chemical Engineering Journal*, Vol. 140. Issues 1–3. 1 July 2008. P. 264–277.
119. Сернокислотный передел отработанного железо-молибденового катализатора. Термодинамический и кинетический анализ процесса выщелачивания / И.С. Самчильев, А.Е. Кирпикина, Н.В. Николенко, А.О. Костынюк // *Вопросы химии и хим. технологии*. – 2014. – №3. – С.95–102.
120. Shrinking core like fluid solid reactions – A dispersion model accounting for fluid phase volume change and solid phase particle size distributions / T. Knorr etc. // *Chemical Engineering Science*. 2012. Vol. 69. № 1. P. 492–502.

121. Shrinking core model to describe metal particle oxidation from thermal analysis data / S. Kelzenberg etc. // International J. of Energetic Materials and Chemical Propulsion. 2016. Vol. 15. № 1. P. 35–48.

122. Smith Y.R., Sohn H.Y. Application of additive-reaction-times law to the mixed-control kinetics of oxygen leaching of chalcopyrite // Hydrometallurgy. 2014. Vol. 146. P. 164–168.

123. Smith Y.R., Sohn H.Y. Application of additive-reaction-times law to the mixed-control kinetics of oxygen leaching of chalcopyrite // Hydrometallurgy. 2014. Vol. 146. P. 164–168.

124. Sohn H.Y. The law of additive reaction times in fluid-solid reactions. Metall. Trans. B 9. 1978. P. 89–96.

125. Sohn H.Y., Baek H.D. The mixed-control kinetics of ferric chloride leaching of galena. Metall. Trans. B 20. 1998. P. 107–110.

126. Sohn H.Y., Braun R.L. Simultaneous fluid–solid reactions in porous solids: reactions between one solid and two fluid reactants. Chem. Eng. Sci. 35. 1980. P. 1625–1635.

127. Sohn H.Y., Chaubal P.C. Approximate closed-form solutions to various model equations for fluid–solid reactions. AIChE J. 32. 1986. P. 1574–1577.

128. Sohn H.Y., Kim D. The law of additive reaction times applied to the hydrogen reduction of porous nickel-oxide pellets. Metall. Trans. B 15. 1984. P. 403–406.

129. Sohn H.Y., Perez-Fontes S.E., Application of the law of additive reaction times to fluid-solid reactions in porous pellets with changing effective diffusivity. Metall. Mater. Trans. B 41. 2010. P. 1261–1267.

130. Sohn H.Y., Szekely J. A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary-IV. Langmuir-Hinshelwood kinetics. Chem. Eng. Sci. 28. 1973. P. 1169–1177.

131. Thermodynamic and Kinetic Analyses of the Decomposition of Iron Molybdate with Soda Ash Solutions / Nikolenko N.V., Samchilev I.S.,

Kalashnikova A.N., Ananchenko B.A. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2015. – Vol. 88, No. 2.– P.208–215.

132. Sohn H.Y., Szekely J. The effect of reaction order in non-catalytic gas-solid reactions. *Can. J. Chem. Eng.* 50. 1972. P. 674–676

133. Sohn H.Y., Wall D.R. Application of the law of additive reaction times to the regeneration of coked catalyst pellets. *Chem. Eng. Sci.* 44. 1998. P. 442–444.

134. Szekely J., Evans J.W., Sohn H.Y., *Gas-Solid Reactions*. Academic Press, New York. 1976.

135. 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.

136. Taylor P.R., de Matos M., Martins G.P. Modeling of noncatalytic fluid–solid reactions: the quasi-steady state assumption. *Metall. Mater. Trans. B* 14B, 1983. P. 49–53.

137. Tone S. Wen Application of the zone model to multiple noncatalytic fluid solid reactions *Chemical Engineering Science*. Vol. 36. Issue 2. 1981. P. 273–278.

138. Nikolenko M.V., Sknar I.V., Samchilev I.S. Synthesis and catalytic activity of Fe(III) titanates //Abstracts of XIII Ukrainian-Polish Symposium "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications" (Kiev-Ukraine) Sept. 10-14. – 2012. – P.96.

139. Самчилеев И.С., Кирпикина А.Е., Николенко Н.В. Сернокислотный репроцессинг железо-молибденового катализатора // Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» – Київ: НУХТ, 20–21 листопада 2014 р.

140. Самчилеев И.С, Кирпикина А.Е., Николенко Н.В. Комплексная переработка отработанного железо-молибденового катализатора с получением соединений молибдена(VI) и железа(III) // В зб. тез VII Міжнар. наук.-техн. конференції "Сучасні проблеми технології

неорганічних речовин та ресурсозбереження" (30 вересня – 2 жовтня 2015 р.) – Дніпропетровськ: Акцент ПП, – 2015. – С.40.

141. Reprocessing of oxide iron-molybdenum catalyst / I.S. Samchileev, A.M. Kalashnikova, I.V. Sknar, M.V. Nikolenko // Abstracts of XIV Polish-Ukrainian Symposium "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications" (Zakopane-Poland) Sept. 9–13. – 2014. – P.108.

142. New insights into the preparation of iron molybdate catalysts for methanol oxidation / N.V. Nikolenko, Yu.V. Kalashnykov, I.S. Samchileev, A.O. Kostyniuk, H. Bayahia, I.V. Kozhevnikov // Abstracts of XV Ukrainian-Polish Symposium "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications" (Lviv-Ukraine) Sept. 12–15. – 2016. – P.109.

143. Charge-controlled adsorption for wide-gap polar adsorbents / Nikolenko N.V., Okovytyy S.I., Samchileev I.S., Dubenko A.V., Solovov V.A. // Proceedings of Ukrainian conference with international participation "Chemistry, physics and technology of surface" devoted to the 30th anniversary of the founding of Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop "Nanostructured biocompatible / bioactive materials" – Kyiv, – 2016. – 196 p. – P.46.

144. Самчилеев И.С., Скнар И.В., Николенко Н.В. Извлечение молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора // Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем [Текст]: збірник наукових праць VI Міжнародної науково-технічної конференції (9-13 вересня 2013 р., м. Одеса): у 2 т. / [відп. ред. В. Я. Кожухар]. – Одеса: Екологія, – 2013. – Т.1. – 264 с.

145. Компьютерное моделирование процессов щелочного и аммиачного выщелачивания молибдена / И.С. Самчилеев, И.В. Скнар, А.Е. Кирпикина, Н.В Николенко // Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях

і системах сталого розвитку – КМХТ-2014: Збірник наукових статей Четвертої міжнар. наук.- практ. конф. – Київ: НТУУ «КПІ», – 2014. – 326с.

146. Two-layer shrinking-core model: parameter estimation for the reaction order in leaching processes / A. Velardo etc. // *Chemical Engineering Journal* Volume 90. Issue 3. 28 December 2002. P. 231–240.

147. Vegliò M., Pagnanelli F., Toro L. Shrinking core model with variable activation energy: a kinetic model of manganiferous ore leaching with sulphuric acid and lactose *Hydrometallurgy* Volume 60, Issue 2. April 2001. P. 167–179.

148. Wadsworth M.E. Advances in the leaching of sulphide minerals. *Miner. Sci. Eng.* 4. 1972. P. 36–47.

149. Waters T., O'Hair R.A.J., Wedd A.G. Catalytic gas phase oxidation of methanol to formaldehyde // *Journal of the American Chemical Society*. 2003. T. 125. №. 11. P. 3384–3396.

150. Yun, Chen. Investigations on the extraction of molybdenum and vanadium from ammonia leaching residue of spent catalyst / Chen Yun etc. // *International Journal of Mineral Processing*. 2006. Vol. 79. № 1. P. 42–48.

151. Žajdlík L., Jelemenský B., Remiarová J. Experimental and modelling investigations of single coal particle combustion. *Chemical Engineering Science*. Vol. 56. Issue 4. February 2001. P. 1355–1361.

152. Zoss L.M., Suciú S.N., Sibbit W.L. The solubility of oxygen in water. *Trans. ASME* 76. 1954. P. 69–71.

ДОДАТОК А

Список праць, опублікованих за темою дисертації

1. Извлечение молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора способом «мокрого» выщелачивания / И.С. Самчилеев, И.В. Скнар, А.Н. Абрамова, Н.В. Николенко // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2013. – № 5. – С. 141–146.
2. Сернокислотный передел отработанного железо-молибденового катализатора. Термодинамический и кинетический анализ процесса выщелачивания / И.С. Самчилеев, А.Е. Кирпикина, Н.В. Николенко, А.О. Костынюк // *Вопросы химии и хим. технологии*. – 2014. – № 3. – С. 95–102.
3. Thermodynamic and Kinetic Analyses of the Decomposition of Iron Molybdate with Soda Ash Solutions / Nikolenko N.V., Samchilev I.S., Kalashnikova A.N., Ananchenko B.A. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2015. – Vol. 88, No. 2. – P. 208–215.
4. Модель «сжимающегося ядра» в исследовании гетерогенных химических процессов в системе Ж:Т / Н.В. Николенко, А.Н. Калашникова, И.С. Самчилеев, Ю.В. Калашников, А.С. Качалова // *Вопросы химии и хим. технологи*. – 2015. – № 2. – С. 103–119.
5. Выщелачивание молибдена из отработанных катализаторов растворами кальцинированной соды. / И.С. Самчилеев, А.Н. Калашникова, Н.В. Николенко, В.Л. Коваленко // *Вопросы химии и хим. технологии*. – 2015. – № 5. – С. 15–24.
6. Термодинамический анализ процесса спекания молибден- и железосодержащего сырья с кальцинированной содой / Н.В. Николенко, И.С. Самчилеев, А.С. Качалова, А.О. Костынюк // *Вопросы химии и хим. технологии*, – 2015. – № 6(104). – С. 19-25.
7. Выбор способа выщелачивания молибдена на основе термодинамических и кинетических критериев / Николенко Н.В.,

- Самчилеев И.С., Калашникова А.Н., Коток В.А. // *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Серія: Хімія, хімічна технологія і екологія.* – Х.: НТУ «ХПІ». – 2015. – № 50 (1159). – С. 59–78.
8. Комплексная переработка отработанного железо-молибденового катализатора / Николенко Н.В., Самчилеев И.С., Захаров Р.И., Коваленко В.Л. // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2016. – № 3(107). – С. 64–70.
9. Николенко Н.В., Самчилеев И.С., Дубенко А.В. Аммиачное выщелачивание молибдена в условиях механического и ультразвукового воздействия // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2018. – № 4. – С. 54–60.
10. Пат. України 102345, МПК (2013.01) В01J 23/88, В01J 23/881, В01J 37/00, В01J 37/04. Спосіб одержання залізо-молібденового катализатора [Текст] / Костинюк А. О., Ніколенко М. В., Калашникова А. М., Скнар І. В., Самчилеев І.С.; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – № а 2012 07984; заявл. 27.06.2012. опубл. 25.06.2013, Бюл. № 12. – 4 с.
11. Пат. України 101332, МПК (2015.01) В01J 23/88, В01J 23/881, В01J 37/00, В01J 37/04. Спосіб вилучення молібдену з відпрацьованого залізо-молібденового катализатора [Текст] / Самчилеев І. С., Костинюк А. О., Ніколенко М. В.; заявник та патентовласник ДВНЗ УДХТУ. – № и 2015 01022; заявл. 09.02.15; опубл. 10.09.15, Бюл. № 17. – 4 с.
12. Пат. України 110423, МПК (2015.01) В01J 23/88, В01J 23/881, В01J 37/00. Спосіб одержання залізо-молібденового катализатора [Текст] / Костинюк А. О., Ніколенко М. В., Самчилеев І.С.; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – № а 2014 06578; заявл. 12.06.2014. опубл. 25.12.2015, – Бюл. № 24. – 4с.

13. Synthesis and catalytic activity of Fe(III) titanates / Nikolenko M.V., Sknar I.V., Samchileev I.S. // Abstracts of XIII Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications» (Kiev-Ukraine) Sept. 10–14. 2012. – P. 96.
14. Извлечение молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора / Самчилеев И.С., Скнар И.В., Николенко Н.В. // *Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем [Текст]: збірник наукових праць VI Міжнародної науково-технічної конференції (9–13 вересня 2013 р., м. Одеса): у 2 т. / [відп. ред. В.Я. Кожухар]. – Одеса: Екологія, 2013. – Т. 1. – 264 с.*
15. Компьютерное моделирование процессов щелочного и аммиачного выщелачивания молибдена / Самчилеев И.С., Скнар И.В., Кирпикина А.Е., Николенко Н.В. // Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2014: Збірник наукових статей Четвертої міжнар. наук.- практ. конф. – Київ: НТУУ «КПІ», 2014. – 326 с.
16. Сернокислотный репроцессинг железо-молибденового катализатора / Самчилеев И.С., Кирпикина А.Е., Николенко Н.В. // *Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології»*. – Київ: НУХТ, 20–21 листопада 2014 р.
17. Reprocessing of oxide iron-molybdenum catalyst / I.S. Samchileev, A.M. Kalashnikova, I.V. Sknar, M.V. Nikolenko // Abstracts of XIV Polish-Ukrainian Symposium «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications» (Zakopane-Poland) Sept. 9–13. – 2014. – P. 108.
18. Комплексная переработка отработанного железо-молибденового катализатора с получением соединений молибдена(VI) и железа(III). / Самчилеев И.С., Кирпикина А.Е., Николенко Н.В. // *В зб. тез VII Міжнар. наук.-техн. конференції «Сучасні проблеми технології*

неорганічних речовин та ресурсозбереження» (30 вересня – 2 жовтня 2015 р.) – Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2015. – С. 40.

19. New insights into the preparation of iron molybdate catalysts for methanol oxidation / N.V. Nikolenko, Yu.V. Kalashnykov, I.S. Samchilev, A.O. Kostyniuk, H. Bayahia, I.V. Kozhevnikov // *Abstracts of XV Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications» (Lviv-Ukraine) Sept. 12–15. 2016. – P. 109.*
20. Charge-controlled adsorption for wide-gap polar adsorbents / Nikolenko N.V., Okovytyy S.I., Samchilev I.S., Dubenko A.V., Solovov V.A. // *Proceedings of Ukrainian conference with international participation «Chemistry, physics and technology of surface» devoted to the 30th anniversary of the founding of Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop «Nanostructured biocompatible / bioactive materials» – Kyiv, 2016. – P. 46.*

Відомості про апробацію результатів дисертації:

- Всеукраїнська науково-практична конференція «Майбутній науковець 2012» (Сєверодонецьк, 2012 р.);
- III міжнародна конференція «Сучасні проблеми біології, екології та хімії» (Запоріжжя, 2012 р.);
- VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні технології» (Дніпро, 2013 р.);
- XII всеукраїнська наукова конференція молодих вчених і студентів «Наукові розробки молоді на сучасному етапі» (Київ, 2013 р.);
- VI Міжнародна науково-технічна конференція «Новітні енерго- і ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем» (Одеса, 2013 р.);

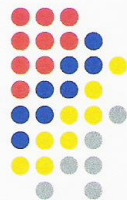
- Четверта міжнародна науково-практична конференція «Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах стабільного розвитку» (Київ, 2014 р.);
- Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» (Київ, 2014 р.).

ДОДАТОК Б

Акт випробувань

ТОВ „ТІТАНПРОЕКТ”

вул. Крива бухта, 2, м. Запоріжжя, 69002
Україна
тел. +380 612 638731
e-mail: titan7717@gmail.com
р/р 26009350457400 UAN,
АТ „УкрСиббанк”
МФО 351005, ЄДРПОУ 36448437

**TITANPROJECT, LTD**

st. Kryvaya buhta, 2, Zaporizhzhya, 69002
Ukraine
tel. +380 612 638731
e-mail: titan7717@gmail.com
s/a 26009350457400 UAN,
UkrSibbank, JSC
MFO 351005, EDRPOU code 36448437

№ _____

На № _____

від _____

АКТ ВИПРОБУВАНЬ**способу переробки відпрацьованого оксидного залізо-молібденового каталізатора від 17 лютого 2016 р.**

Наступним актом підтверджується, що ООО „ТІТАНПРОЕКТ” (м. Запоріжжя) було проведено випробування способу переробки відпрацьованого оксидного залізо-молібденового каталізатора розчинами аміаку з одержанням сполук молібдену(VI) та феруму(III) у товарному вигляді амоній гептамолібдату та ферум(III) оксиду пігментного. Технологію комплексної переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора було розроблено в ДВНЗ УДХТУ (м. Дніпропетровськ).

Метою роботи було підтвердження можливості комплексної переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора способом аміачного вилуговування з отриманням товарних реагентів солі молібдену та ферум оксиду.

Випробування проводили з відпрацьованим залізо-молібденовим каталізатором конверсії метанолу ВАТ “Концерн Стирол”. Зразок каталізатора з розміром часток не більше 3 мм без додаткового подрібнювання попередньо піддавали термообробці впродовж 1 год. при температурі 500°C. Вилуговування проводили в реакційному апараті з пропелерною мішалкою і об’ємом реакційної зони 7 дм³. В 25%-ний розчин аміаку об’ємом 5 дм³ при простійному перемішуванні вносили 1 кг прожареного каталізатора і проводили вилуговування впродовж 1 год. при температурі 15°C. По закінченню процесу вилуговування суспензію розділяли фільтруванням під вакуумом. Отриманий розчин випаровували до повної кристалізації осаду амоній гептамолібдату. Осад аналізували на вміст молібдену, сульфатів та нерозчинних у воді речовин (табл.1 в додатках). Встановлено, що по хімічним показникам отриманий амоній гептамолібдат відповідає ГОСТ 3765-78.

Отриманий після фільтрування суспензії осад висушували при 90-110°C та прожарювали при температурі 300°C до одержання ферум(III) оксиду. Зразки цього оксиду після подрібнення в кульовому млині аналізували на вміст феруму, води та летючих при нагріванні речовин, а також визначали рН водної суспензії та маслоємність (табл. 2 в додатках). Встановлено, що отриманий ферум(III) оксид відповідає основним технічним вимогам ГОСТ 8135-74 для червоного залізоокисного пігменту.

Таким чином, проведені випробування показали ефективність запропонованої технології комплексної переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора, яка дозволяє одержувати сполуки молібдену(VI) та феруму(III) у товарному вигляді амонію гептамолібдату та ферум(III) оксидного пігменту.

Заступник директора з наукової роботи ТОВ „ТІТАНПРОЕКТ”



О.Д. Сущинський

ДОДАТОК

до Акту випробувань від 17.02.2016 р.

Таблиця 1. Результати випробувань отриманого амонію гептомолібдату

| ПОКАЗНИКИ | ПОКАЗНИКИ ВІДПОВІДНО ДО ГОСТ 3765-78 | ПОКАЗНИКИ ЗРАЗКА |
|--|--|---------------------|
| Масова доля $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, % | 98-102 | 99 |
| Масова доля нерозчинних у воді речовин, %, не більше | 0,030 | 0,025 |
| Масова доля сульфатів (SO_4^{2-}), %, не більше | 0,020 | 0,020 |
| Масова доля заліза (Fe), %, не більше | Не нормується | |

Таблиця 2. Результати випробувань отриманого ферум(III) оксиду

| ПОКАЗНИКИ | ПОКАЗНИКИ ВІДПОВІДНО ДО ГОСТ 8135-74 | ПОКАЗНИКИ ЗРАЗКА |
|---|--|---------------------|
| Доля сполук заліза у перерахунку на Fe_2O_3 , %, не менше | 70 | 99 |
| Масова доля води і летючих речовин, %, не більше | 1,0 | 0,8 |
| pH водної суспензії | 6,5-7,5 | 6,5 |
| Маслоємність, г/100 г пігмента, не більше | 50 | 40 |

ДОДАТОК В

Розрахунок рівнянь

Висновок рівнянь (5)–(7), що описують час досягнення заданого ступеня перетворення у наближенні моделі «стискного ядра» за умов $C_{OH^-} = f(X)$:

1. Зовнішньодифузійний режим процесу.

У відоме рівняння моделі «стискного ядра» $\frac{d\rho}{dt} = \frac{\beta C_{OH^-}}{Rn\rho^2}$ підставляємо рівняння (4) і проводимо перетворення:

$$\begin{aligned}\frac{d\rho}{dt} &= \frac{\beta\alpha C}{Rn\rho^2(1-\rho^3)}, \\ \int \rho^2(1-\rho^3)d\rho &= \frac{\beta\alpha C}{Rn} \int dt, \\ \int (\rho^2 - \rho^5)d\rho &= \frac{\beta\alpha C}{Rn} \int dt, \\ \int \rho^2 d\rho - \int \rho^5 d\rho &= t \frac{\beta\alpha C}{Rn}, \\ \frac{\rho^3}{3} - \frac{\rho^6}{6} &= t \frac{\beta\alpha C}{Rn}, \\ 2\rho^3 - \rho^6 &= t \frac{6\beta\alpha C}{Rn}.\end{aligned}$$

Після інтегрування отриманого рівняння за ρ від 1 до ρ отримуємо:

$$2 - 1 - 2\rho^3 + \rho^6 = t \frac{6\beta\alpha C}{Rn}.$$

Підставляємо у рівняння формулу $\rho = (1-X)^{1/3}$, яка пов'язує безрозмірний радіус частинки зі ступенем перетворення, і проводимо перетворення:

$$\begin{aligned}1 - 2(1-X) + (1-X)^2 &= t \frac{6\beta\alpha C}{Rn}, \\ t &= \frac{Rn}{6\beta\alpha C} (1 - 2(1-X) + (1-X)^2).\end{aligned}$$

При $X = 1$ визначаємо з отриманої формули час повного перетворення t_n . Підставивши t_n в останнє рівняння, отримуємо формулу для зовнішньодифузійного режиму гетерогенного процесу:

$$t/t_n = 1 - 2(1 - X) + (1 - X)^2.$$

2. Внутрішньодифузійний режим процесу.

У відоме рівняння моделі «стисного ядра» $\frac{d\rho}{dt} = \frac{DC_{OH}}{R^2n\rho(1-\rho)}$ підставляємо рівняння (4) і проводимо перетворення:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{D\alpha C}{R^2n\rho(1-\rho)(1-\rho^3)},$$

$$\int \rho(1-\rho)(1-\rho^3)d\rho = \frac{D\alpha C}{R^2n} \int dt.$$

Розкривши дужки у першій частині рівняння, отримуємо:

$$\int (\rho - \rho^4 - \rho^2 + \rho^5)d\rho = \frac{D\alpha C}{R^2n} \int dt,$$

$$\int \rho d\rho - \int \rho^4 d\rho - \int \rho^2 d\rho + \int \rho^5 d\rho = t \frac{D\alpha C}{R^2n},$$

$$\frac{\rho^2}{2} - \frac{\rho^5}{5} - \frac{\rho^3}{3} + \frac{\rho^6}{6} = t \frac{D\alpha C}{R^2n},$$

$$15\rho^2 - 6\rho^5 - 10\rho^3 + 5\rho^6 = t \frac{30D\alpha C}{R^2n}.$$

Інтегруємо отримане рівняння за ρ від 1 до ρ :

$$15 - 6 - 10 + 5 - 15\rho^2 + 6\rho^5 + 10\rho^3 - 5\rho^6 = t \frac{30D\alpha C}{R^2n},$$

$$4 - 15\rho^2 + 6\rho^5 + 10\rho^3 - 5\rho^6 = t \frac{30D\alpha C}{R^2n},$$

$$1 - 3,75\rho^2 + 1,5\rho^5 + 2,5\rho^3 - 1,25\rho^6 = t \frac{30D\alpha C}{4R^2n}.$$

Підставляємо рівняння $\rho = (1-X)^{1/3}$:

$$1 - 3,75(1-X)^{2/3} + 1,5(1-X)^{5/3} + 2,5(1-X) - 1,25(1-X)^2 = t \frac{30D\alpha C}{4R^2n},$$

$$t = \frac{4R^2n}{30D\alpha C} (1 - 3,75(1 - X)^{2/3} + 1,5(1 - X)^{5/3} + 2,5(1 - X) - 1,25(1 - X)^2).$$

При $X = 1$ визначаємо з отриманої формули час повного перетворення t_n . Підставивши t_n в останнє рівняння, отримуємо формулу для внутрішньодифузійного режиму гетерогенного процесу:

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

3. Кінетичний режим процесу.

У рівняння руху фронту хімічної реакції:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{kC_{OH}}{Rn}$$

Підставляємо рівняння (4) і проводимо перетворення:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{k\alpha C}{Rn(1 - \rho^3)},$$

$$\int (1 - \rho^3) d\rho = \frac{k\alpha C}{Rn} \int dt,$$

$$\int d\rho - \int \rho^3 d\rho = t \frac{k\alpha C}{Rn},$$

$$\rho - \frac{\rho^4}{4} = t \frac{k\alpha C}{Rn},$$

$$4\rho - \rho^4 = t \frac{4k\alpha C}{Rn}.$$

Інтегруємо тримане рівняння за ρ від 1 до ρ :

$$4 - 1 - 4\rho + \rho^4 = t \frac{4k\alpha C}{Rn}.$$

Підставляємо рівняння $\rho = (1 - X)^{1/3}$:

$$3 - 4(1 - X)^{1/3} + (1 - X)^{4/3} = t \frac{4k\alpha C}{Rn},$$

$$1 - 1,33(1 - X)^{1/3} + 0,33(1 - X)^{4/3} = t \frac{4k\alpha C}{3Rn},$$

$$t = \frac{3Rn}{4k\alpha C} (1 - 1,33(1 - X)^{1/3} + 0,33(1 - X)^{4/3}).$$

При $X = 1$ визначаємо з отриманої формули час повного перетворення t_n . Підставивши t_n в останнє рівняння, отримуємо формулу для кінетичного режиму гетерогенного процесу:

$$t/t_n = 1 - 1,33(1 - X)^{1/3} + 0,33(1 - X)^{4/3}.$$