**Григорій Гринь, Олена Мязіна**

**(Харків,Україна)**

**ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК МОЛІБДЕНУ З ПРОМИСЛОВИХ КАТАЛІЗАТОРІВ**

В Україні немає діючих підприємств з переробки рудної сировини, що містить молібден. Однак споживання цього металу в промисловості значне, особливо в нафтохімічній промисловості, металургії, машинобудуванні та в інших галузях. З молібдену виготовляють нагрівальні елементи для печей, які працюють в атмосфері водню. Багато сполук молібдену служать каталізаторами хімічних реакцій. Молібден входить до складу мікродобрив.

Залучення в переробку альтернативних сировинних джерел рідкісних металів дозволить отримувати цей цінний компонент. В якості джерел можна використовувати відпрацьовані каталізатори, що утворюються у великих кількостях в нафтохімічній промисловості, які містять відразу кілька цінних компонентів, в тому числі і молібден.

Для розробки технології вилучення цінних компонентів з відпрацьованих каталізаторів набуває великого значення знання їх складу, структури і властивостей, так як ці показники визначають основні технологічні рішення майбутньої технології.

Основні способи вилучення молібдену з різної сировини діляться на 2 групи:

– гідрометалургійні: витяг ванадію, молібдену кислотами або лугами;

– комбіновані або піро-гідрометалургійні.

У першій групі методів переробки сировини передбачається безпосередня обробка сировини розчинами лугів і кислот.

Об'єднані піро-гідрометалургійні способи передбачають основну операцію – процес окисного випалу з добавками для переводу цінних компонентів у водорозчинну форму, потім вилуговування водою і кислотними розчинами з подальшим вилученням сполук цінних металів різними способами.

Для молібдену в технології переробки різних видів сировини вводиться процес окисного випалу спільно з реакційно-здатними добавками. В якості таких добавок зазвичай застосовують солі лужних металів – NaCl, сільвініт, Na2CO3, Na2SO4, CaO, MgO та ін. Цей процес дозволяє здійснити переведення нижчих сполук у вищу форму валентності з отриманням розчинних солей.

Таким чином, всі методи переробки призводять до того, що необхідною наступною стадією є переведення цінних компонентів з твердої фази в розчин.

Відомо, що всі кисневі сполуки молібдену (VI) розчиняються в сульфатній і соляній кислотах. Високе вилучення молібдену в кислі розчини пояснюється одночасним розчиненням оксидів заліза, з якими молібден тісно пов'язаний. Вилучення молібдену при вилуговуванні розведеними розчинами гідроксиду натрію або соди, як правило, значно нижче, ніж витяг в сірчанокислі розчини.

Сировину, що містить молібден у вигляді МоЅ2, обробляють, перш за все, для окислення сірки. З цією метою найбільш часто використовують окислювальний випал з вапном, хлористим натрієм або хлорування. Огарки, отримані після випалу, використовують у виробництві феромолібдену, для отримання чистого молібдену (VI) оксиду методом возгонки і для хімічної переробки на чисті сполуки молібдену.

Для окиснених концентратів застосовують розчини соди або кислот з подальшим витяганням молібдену екстракцією та іонообміном.

Найбільш широко в промисловій практиці використовується вилуговування молібдену розчинами аміаку з наступним осадженням полімолібдатів амонію [1, с.42], яке добре описано і може бути використане при розробці технологічного процесу.

У результаті експериментального вивчення складу відпрацьованого каталізатора не вдалося з'ясувати, в якому стані знаходиться у відпрацьованому каталізаторі молібден. Тому необхідне проведення термодинамічного аналізу (див. табл.2) щодо з'ясування сполук, присутність яких можлива в каталізаторі, що дозволить скоротити кількість наступних експериментальних досліджень.

Таблиця 1

**Значення ∆G реакцій відновлення оксидів воднем молібдену різного ступеня окислення**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Реакція | ∆GT, кДж/моль | |
| 473 К | 873 К |
| MoO3+H2=MoO2+H2O | -860,39 | -941,89 |
| MoO3+3H2=Mo+3H2O | -856,43 | -979,5 |
| MoO2+2H2=Mo+2H2O | -575,81 | -664,27 |

Наявність у газі водню може приводити до відновлення MoO3 до MoO2. Також термодинамічно можливо відновлення оксидів молібдену до металу (таблиця 2).

Таблиця 2

**Значення ∆G реакцій взаємодії сульфідів металів з киснем**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Реакция | ∆GT, кДж/моль | |
| 473 К | 873 К |
| Mo2S3+5O2=2MoO2+3SO2 | -1424,4 | -1293,36 |
| Mo2S3+6O2=2MoO3+3SO2 | -2512,7 | -2266,44 |
| 2Mo2S3+11.5O2=Mo4O11+6SO2 | -4860,3 | -4423,85 |
| MoS2+3O2=MoO2+2SO2 | -1312,4 | -1210,07 |
| MoS2+3.5O2=MoO3+2SO2 | -1475,5 | -1335,3 |
| 4MoS2+13.5O2=Mo4O11+8SO2 | -5737,03 | -5232,2 |

Більш глибоке окислення сульфідів молібдену призводить до утворення оксидів різного ступеня окислення.

Таблиця 3

**Значення ∆G реакцій взаємодії карбідів металів з киснем**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Реакция | ∆GT, кДж/моль | |
| 473 К | 873 К |
| MoC+2O2=MoO2+CO2 | -868,9 | -821,8 |
| MoC+2.5O2=MoO3+CO2 | -1032,02 | -947,1 |
| 4MoC+9.5O2=Mo4O11+4CO2 | -3962,9 | -3679,1 |
| Mo2C+3O2=2MoO2+CO2 | -1345,7 | -1277,4 |
| Mo2C+4O2=2MoO3+CO2 | -1672 | -1528 |
| 2Mo2C+7.5O2=Mo4O11+2CO2 | -3178,8 | -2946,9 |

Таким чином, у результаті термодинамічного розрахунку встановлено, що в процесі випалу, при стехіометричній кількості кисню і температурі випалу вище 473 К, всі сульфіди і карбіди металу будуть переходити в оксиди відповідного металу і термодинамічно стабільними фазами є оксидні сполуки молібдену у вищих ступенях окиснення [2, с.110 – 114].

Лабораторна установка для вивчення процесу видалення вуглеводнів і сірки з відпрацьованого каталізатора представлена на рис.1.

Повітря із заданою витратою подається в реактор, де відбувається процес випалу. Через задані проміжки часу вимірювалися втрати маси наважки і визначався фазовий склад каталізатора.

Проведені дослідження дозволили вивчити вплив дисперсності каталізатора на ступінь видалення вуглеводнів та сірки і вплив витрати повітря на швидкість випалу.

Аналіз відпрацьованого каталізатора після випалу при 873 К, витраті повітря 3800 год-1 і розміру гранул менше 0,25 мм протягом 60 хвилин показав практично повне видалення сірки і вуглецю з каталізатора при збереженні в ньому основного компоненту – молібдену [3, с.383].

220 В

1

2

5

4

3

Рис.1 **Схема лабораторної установки**

1 – трубчаста піч; 2 – термопара; 3 – холодильник; 4 – терморегулятор; 5 контейнер.

Таким чином, виходячи з отриманих експериментальних даних видно, що проведення процесу випалу бажано при об'ємної швидкості повітря 3500 – 3800 год-1 протягом 60 хвилин в інтервалі температур 773 – 873 К при мінімальній висоті шару 1 мм.

Концентрація конденсованого водного розчину аміаку СNH3В може бути розрахована за рівнянням (1), отриманому на підставі наших експериментальних даних.

 (1)

де СNH3н – концентрація аміаку в кубі колони, г/л;

СМоО3н – концентрація молібдену в кубі колони, г/л.

40

50

60

70

80

90

100

0

20

30

40

50

60

70

τ, хв.

Ступінь вилучення, %

1

2

3

4

5

Рис.2. **Залежність ступеню вилучення молібдена при різних концентраціях аміаку в розчинах (г/л): 1 – 30; 2 – 60; 3 – 120; 4 – 200; 5 – 240.**

Швидкість процесу вилуговування молібдену (рис.2) у початковий період до 10 хвилин сильно залежить від концентрації аміаку, а в подальшому швидкість процесу практично залишається незмінною для будь-якої концентрації аміаку, при цьому ступінь вилучення досягає максимального значення через 60 хвилин.

Таким чином, у результаті проведеної роботи було вивчено основні способи вилучення молібдену з різної сировини. Проведено термодинамічний аналіз реакцій компонентів каталізатора в процесі роботи та взаємодії з киснем. Теоретично обґрунтовано повний перехід сульфідних і карбідних з'єднань компонентів каталізатора в оксиди вищих ступенів окислення при взаємодії з киснем повітря. Отримано експериментальне підтвердження теоретичних розрахунків на реальному відпрацьованому каталізаторі. Експериментально досліджено процес окисного випалу каталізатора за допомогою кисню повітря. Встановлено, що оптимальна температура процесу випалу повинна підтримуватися в інтервалі 773 – 873 К, а оптимальна швидкість повітря повинна складати 3800 год-1. В результаті досліджень встановлено, що оптимальною концентрацією аміаку в розчині в кубі колони є концентрація 60 г/л, яка дозволяє максимально вилучити молібден.

**Література:**

1. Дробоног Н.Н., Козуб П.А., Гринь Г.І. Дослідження вилуговування ванадію і молібдену з відпрацьованих каталізаторів аміачними розчинами // Тези доповідей: “Хімія і сучасні технології”. – Дніпропетровськ: УДХТУ. – 2005. – С. 42.
2. Рябін В. А., Остроумов М. А., Світ Т. Ф. Термодинамічні властивості речовин. – Л.: Хімія, 1977. – С. 383.

3. Козуб П. А., Гринь Г. І., Дробоног Н. Н. Термічна обробка відпрацьованих Ni-Mo каталізаторів / / Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2005. – № 3 (2). – С. 110 – 114.

**Науковий керівник:**

доктор технічних наук,професор Гринь Григорій Іванович.