

УДК 66.097.3:661.877

ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК МОЛІБДЕНУ З ПРОМИСЛОВИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Гринь Г.І., Мязіна О.В., Гринь С.О., Мірошніченко Н.М.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Досліджено фізико-хімічні властивості молібдену і його сполук. Вивчено склад відпрацьованого Ni-Mo каталізатора. Розглянуті сучасні способи переробки сировини полівалентних металів. Наведено термодинамічний аналіз реакцій компонентів каталізатора в процесі роботи та взаємодії з киснем. Досліджено розчинність сполук молібдену в водних розчинах аміаку і в воді. Експериментально досліджено процес окисного випалу каталізатора за допомогою кисню повітря.

Ключові слова: сполуки молібдену, промислові каталізатори, метод, аналіз, вилучення.

Постановка проблеми. 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.

Як відомо, багато нафтопереробних підприємств відмовляються від дорогої регенерації каталізатора, попит на свіжі каталізатори збільшується і, відповідно, збільшується кількість відпрацьованих. Для того, щоб зберігати ці відходи необхідні величезні площі і великі витрати на утримання і експлуатацію накопичувачів відходів. Створення технології вилучення сполук молібдену з відпрацьованих каталізаторів дозволить не тільки повернути ці компоненти у виробничий цикл, але й істотно знизити забруднення навколишнього середовища токсичними відходами.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Особливості поведінки сполук молібдену по відношенню до різноманітних розчинників були детально розглянуті та показані в роботі [1].

На підставі проведеного аналізу розчинення сполук молібдену було встановлено, що основні оксидні сполуки молібдену добре розчиняються в кислотах і в лужних розчинах. Орієнтуючись на отримання в розчинах товарних продуктів молібдену, MoO_3 або $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ при виборі розчинника слід звернути увагу на лужні розчини, зокрема розчини аміаку. При цьому потрібно враховувати необхідність відсутності солей кальцію і заліза, які знижують розчинність MoO_3 , і будуть забруднювати розчини. Однак ці ж солі можна використовувати також для осадження сполук молібдену з розчинів. У роботі [2] наведено відомості про Ni-Mo каталізатори, що випускаються провідними зарубіжними та вітчизняними фірмами.

Аналізуючи джерела [2; 3], варто зазначити, що для розробки технології вилучення цін-

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

Сучасні способи переробки сировини полівалентних металів класифікують на дві групи: гідрометалургійні і комбіновані або піро-гідрометалургійні. Для молібдену в технології переробки різних видів сировини вводиться процес окисного випалу спільно з реакційно-здатними добавками.

Методи осадження молібдену з розчинів описані в роботі [4]. Необхідно відзначити, що крім запропонованих способів можливе осадження сполук молібдену MoS_3 , екстракція молібдену органічними екстрагентами, осадження сполук молібдену нижчої валентності, відновлення молібдатних розчинів молібденом або воднем.

Термодинамічні умови протікання реакцій процесу вилучення сполук молібдену із твердих продуктів спалювання наведені в роботі [5]. В результаті термодинамічного розрахунку встановлено, що в процесі випалу, при стехіометричній кількості кисню і температурі випалу вище 473 К, всі сульфідні і карбідні метали будуть переходити в оксиди відповідного металу і термодинамічно стабільними фазами є оксидні сполуки молібдену у вищих ступенях окиснення.

Дослідження процесу вилучення молібдену з відпрацьованих каталізаторів описано в роботі [6]. Виходячи зі складу каталізатора і, ґрунтуючись на проведеному аналізі наукової літератури, був обраний спосіб вилучення цінних компонентів з обпаленого каталізатора, що полягає в розчиненні оксидів молібдену у водних розчинах аміаку.

У результаті вивчення процесу розчинення сполук молібдену дуже важливим є наявність іонів аміаку. Розчинність MoO_3 у водних розчинах аміаку досягає 350 г/л, при цьому процес розчинення протікає в три стадії: на першій стадії концентрація MoO_3 в розчині може сягати 400 г/л, потім на другій стадії, яка триває близько 10 хвилин, концентрація падає в 1,7 рази, що пов'язано з утворенням полімолібдатів, і на третій стадії відбувається стабілізація значення концентрації MoO_3 в розчині на рівні 150 г/л. Це вказує на те, що процес вилучення сполук молібдену бажано проводити за час менш ніж 10 хвилин. Вплив перекису водню на процес розчинення сполук молібдену незначний і його застосування технологічно недоцільно для вилучення молібдену.

Вибір технологічних параметрів процесу вилучення молібдену з відпрацьованих катализаторів здійснюється на підставі джерела [7].

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми. Відомо, що головним постачальником цінної вторинної сировини – відпрацьованих катализаторів, є нафтопереробний комплекс [8]. Хоча витрата катализаторів в процесі переробки нафти досить невелика за рахунок великих обсягів переробки ~ 50 млн. т. нафти, в Україні щорічно утворюється близько 15000 тон відпрацьованих катализаторів, що використовуються в процесах гідроочищення і деметалізації [9].

Для збільшення терміну служби і відновлення активності відпрацьованих катализаторів застосовують газоповітряну або паро-повітряну регенерацію при високих температурах і тиску. Однак регенерація не призводить до повного відновлення активності катализатора внаслідок неповного випалювання коксу та незворотних змін фазового і структурного складу: зменшення активної поверхні і об'єму пор. Регенерація катализатора також вимагає зміни технологічного режиму апарату або використання додаткового обладнання для регенерації поза реактором [10].

При термопаровій регенерації утворюються вологі гази, які відходять з високою температурою та з вмістом важких металів, що вимагає додаткового обладнання для їх знешкодження і погіршує екологічну обстановку. У результаті капітальні і експлуатаційні витрати на регенерацію перевищують витрати на проведення основних стадій каталітичного процесу. Крім того, навіть при застосуванні регенерації відбувається виведення частини катализаторів з технологічного циклу, що призводить до необхідності вирішення проблеми їх переробки.

Мета статті. Головною метою цієї роботи є розробка фізико-хімічних основ технології отримання сполук молібдену з відпрацьованих катализаторів. Для цього необхідно вивчення складу промислових катализаторів гідроочищення, виконати термодинамічний аналіз утворення сполук молібдену різного ступеню окиснення, з'ясувати ступінь вилучення сполук молібдену при різних концентраціях аміаку в розчині.

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

Серед всіх катализаторів нафтохімічної промисловості можна виділити дві основні групи: алюмо-нікель (кобальт) молібденові системи і синтетичні алюмосилікати і цеоліти.

В табл. 1 наведено відомості про Ni-Mo катализатори, що випускаються провідними зарубіжними та вітчизняними фірмами.

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 переведення 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, Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , 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 необхідно 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 кислій розчині 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 сірчаноокислі розчини.

Таблиця 1

Склад катализаторів гідроочищення

Найменування катализатора	Масовий склад катализатора, %			Виробник
	NiO	MoO ₃	Al ₂ O ₃	
ГО-15	5,5	15	решта	Україна
ГПС-1Ф	2-3	8-12	решта	Україна
СГО-15	3-4	13-16	решта	Україна
ТНК	2,5-5	5	решта	Росія
АНМ	4	12	решта	Росія
ГБТК-90	5	14,5	решта	Росія
ГКД-202(205)	5,5	18	решта	Росія
GR-25P	2,5	2,5	решта	Франція
Пат. 53-28392, 1988.	0,1-10	5-20	решта	Японія
Пат. 123949, 1987.	3-10	12-35	решта	Німеччина
Пат. 1602469, 1981.	0,1-10	0,1-20	решта	Великобританія
Пат. 4186081, 1980.	1-10	0,5-35	решта	США
Пат. 4120825, 1988.	7,3	20,8	решта	США
Пат. 4251350, 1981.	2-15	5-40	решта	США
Пат. 4038177, 1981.	2-10	10-30	решта	США

Сировину, що містить молібден у вигляді MoS_2 , 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 [6], 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 необхідно проведення термодинамічного аналізу щодо з'ясування сполук, присутність яких можлива в каталізаторі, що дозволить скоротити кількість наступних експериментальних досліджень.

Таблиця 2

Значення ΔG реакцій відновлення оксидів воднем молібдену різного ступеня окислення

Реакція	ΔGT , кДж/моль	
	473 К	873 К
$\text{MoO}_3 + \text{H}_2 = \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-860,39	-941,89
$\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$	-856,43	-979,5
$\text{MoO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O}$	-575,81	-664,27

Наявність у газі водню може приводити до відновлення MoO_3 до MoO_2 . Також термодинамічно можливо відновлення оксидів молібдену до металу.

Таблиця 3

Значення ΔG реакцій взаємодії сульфідів металів з киснем

Реакція	ΔGT , кДж/моль	
	473 К	873 К
$\text{Mo}_2\text{S}_3 + 5\text{O}_2 = 2\text{MoO}_2 + 3\text{SO}_2$	-1424,4	-1293,36
$\text{Mo}_2\text{S}_3 + 6\text{O}_2 = 2\text{MoO}_3 + 3\text{SO}_2$	-2512,7	-2266,44
$2\text{Mo}_2\text{S}_3 + 11,5\text{O}_2 = \text{Mo}_4\text{O}_{11} + 6\text{SO}_2$	-4860,3	-4423,85
$\text{MoS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{MoO}_2 + 2\text{SO}_2$	-1312,4	-1210,07
$\text{MoS}_2 + 3,5\text{O}_2 = \text{MoO}_3 + 2\text{SO}_2$	-1475,5	-1335,3
$4\text{MoS}_2 + 13,5\text{O}_2 = \text{Mo}_4\text{O}_{11} + 8\text{SO}_2$	-5737,03	-5232,2

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

Таблиця 4

Значення ΔG реакцій взаємодії карбідів металів з киснем

Реакція	ΔGT , кДж/моль	
	473 К	873 К
$\text{MoC} + 2\text{O}_2 = \text{MoO}_2 + \text{CO}_2$	-868,9	-821,8
$\text{MoC} + 2,5\text{O}_2 = \text{MoO}_3 + \text{CO}_2$	-1032,02	-947,1
$4\text{MoC} + 9,5\text{O}_2 = \text{Mo}_4\text{O}_{11} + 4\text{CO}_2$	-3962,9	-3679,1
$\text{Mo}_2\text{C} + 3\text{O}_2 = 2\text{MoO}_2 + \text{CO}_2$	-1345,7	-1277,4
$\text{Mo}_2\text{C} + 4\text{O}_2 = 2\text{MoO}_3 + \text{CO}_2$	-1672	-1528
$2\text{Mo}_2\text{C} + 7,5\text{O}_2 = \text{Mo}_4\text{O}_{11} + 2\text{CO}_2$	-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 сульфідні і карбідні метали будуть переходити в оксиди відповідного металу і термодинамічно стабільними фазами є оксидні сполуки молібдену у вищих ступенях окиснення.

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

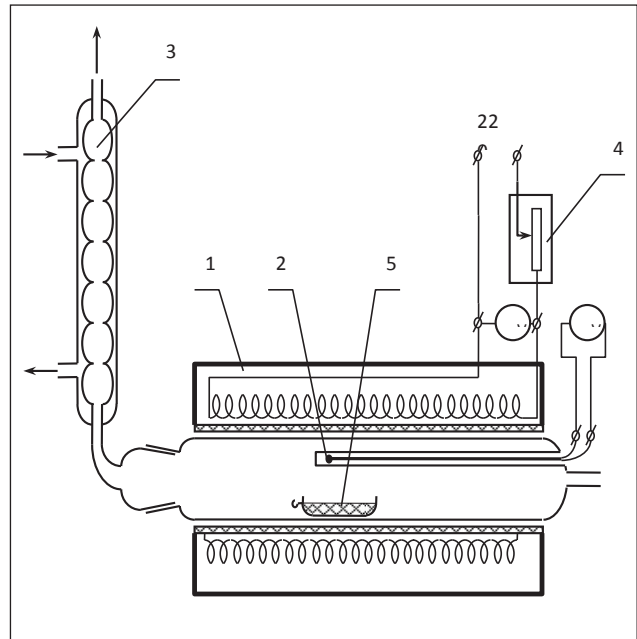


Рис. 1. Схема лабораторної установки:
1 – трубка піч; 2 – термопара; 3 – холодильник;
4 – терморегулятор; 5 – контейнер

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 [7].

Таким чином, виходячи з отриманих експериментальних даних видно, що проведення процесу випалу бажано при об'ємній 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 $C_{\text{NH}_3}^{\text{B}}$ може бути розрахована за рівнянням (1), отриманому на підставі наших експериментальних даних.

$$C_{\text{NH}_3}^{\text{B}} = 2.54 \cdot C_{\text{NH}_3}^{\text{H}} \cdot (1 - 0,0025 \cdot C_{\text{MoO}_3}^{\text{H}}) \quad (1)$$

де $C_{\text{NH}_3}^{\text{H}}$ – концентрація аміаку в кубі колони, г/л;
 $C_{\text{MoO}_3}^{\text{H}}$ – концентрація молібдену в кубі колони, г/л.

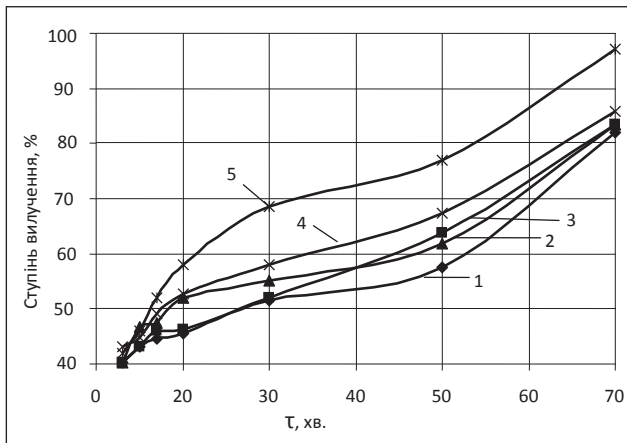


Рис. 2. Залежність ступеню вилучення молибдену при різних концентраціях аміаку в розчинах (г/л): 1 – 30; 2 – 60; 3 – 120; 4 – 200; 5 – 240

Швидкість процесу вилуговування молибдену (рис. 2) у початковий період до 10 хвилин сильно залежить від концентрації аміаку, а в подальшому швидкість процесу практично залишаєть-

ся незмінною для будь-якої концентрації аміаку, при цьому ступінь вилучення досягає максимального значення через 60 хвилин.

Висновки і пропозиції.

1. Вивчено склад відпрацьованого нікель-молибденового каталізатора.

2. 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.

3. 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.

4. В результаті досліджень встановлено, що оптимальною концентрацією аміаку в розчині в кубі колони є концентрація 60 г/л, яка дозволяє максимально вилучити молибден.

Список літератури:

- Гринь Г.І., Козуб П.А., Дробног Н.Н. Дослідження розчинення сполук молибдену різного ступеня окислення у водних розчинах // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2004. – № 13 – С. 93-97.
- Гринь Г.І., Дробног Н.Н., Козуб П.А. Розробка технології переробки відпрацьованих Ni-Mo каталізаторів // Зб. наук. праць "Комплексне використання сировини енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин". – Черкаси. – 2004. – С. 40-41.
- Гринь Г.І., Козуб П.А., Дробног Н.Н. Технологія комплексної переробки нікель-молибденового каталізатора // Зб. наук. праць XII Міжнародної науково-технічної конф. «Екологія і здоров'я людини. Охорона водного і повітряного басейнів. Утилізація відходів». – Том 3. – Харків. – 2004.
- Адігамов Б.Я., Лунін В.В., Мірошніченко І.В. Радіаційно-термічна обробка закоксованого алюмокобальт-молибденового каталізатора гідробезсірчання // Кінетика і каталіз. – 1990. – Т. 31, № 3. – С. 666-672.
- Рябін В.А., Остроумов М.А., Світ Т.Ф. Термодинамічні властивості речовин. – Л.: Хімія, 1977. – С. 383.
- Дробног Н.Н., Козуб П.А., Гринь Г.І. Дослідження вилуговування ванадію і молибдену з відпрацьованих каталізаторів аміачними розчинами // Тези доповідей: «Хімія і сучасні технології». – Дніпропетровськ: УДХТУ. – 2005. – С. 42.
- Козуб П.А., Гринь Г.І., Дробног Н.Н. Термічна обробка відпрацьованих Ni-Mo каталізаторів // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2005. – № 3(2). – С. 110-114.
- Степанів А.В., Матусевич Г.Г., Приймак Н.І. Сучасний стан та стратегія розвитку нафтопереробної промисловості України // Екотехнології та ресурсозбереження. – 2002. – № 6. – С. 3-8.
- Радченко Є.Д., Нефедов Б.К., Алієв Р.Р. Промислові Каталізатори гідрогенізаційних процесів нафтопереробки. – М.: Хімія, 1987.
- Лур'є М.А., Курець В.З., Кушнарьов Д.Ф. Формування, фізико-хімічні та каталітичні властивості Мо-вмісних каталізаторів гідроочищення на основі різних носіїв // Кінетика і каталіз. – 2000, Т. 41, № 1. – С. 66-70.

Гринь Г.І., Мязина Е.В., Гринь С.А., Мірошніченко Н.М.

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Аннотация

Исследованы физико-химические свойства молибдена и его соединений. Изучен состав отработанного Ni-Mo катализатора. Рассмотрены современные способы переработки сырья поливалентных металлов. Приведен термодинамический анализ реакций компонентов катализатора в процессе работы и взаимодействия с кислородом. Исследована растворимость соединений молибдена в водных растворах аммиака и в воде. Экспериментально исследован процесс окислительного обжига катализатора с помощью кислорода воздуха.

Ключевые слова: соединения молибдена, промышленные катализаторы, метод, анализ, изъятие.

Gryn G.I., Miazina E.V., Gryn S.O., Miroshnizenko N.M.
National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”

EXTRACTION OF COMPOUNDS OF MOLYBDENUM FROM INDUSTRIAL CATALYSTS

Summary

Physical and chemical properties of molybdenum and its compounds are investigated. The composition of spent Ni-Mo catalyst was studied. Modern methods of processing of raw materials of polyvalent metals are considered. The thermodynamic analysis of the reactions of the catalyst components during operation and interaction with oxygen is presented. Solubility of molybdenum compounds in aqueous solutions of ammonia and in water was investigated. The process of oxidative firing of the catalyst by means of air oxygen is experimentally investigated.

Keywords: molybdenum compounds, industrial catalysts, method, analysis, removal.