

И.С. Самчилеев, А.Н. Калашникова, Н.В. Николенко, В.Л. Коваленко

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МОЛИБДЕНА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РАСТВОРАМИ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

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

Изучена кинетика процесса разложения в содовых растворах молибдата железа с целью оптимизации условий извлечения молибдена. Закономерности кинетики процесса выщелачивания исследовали в условиях модельного циркуляционного реактора с неподвижной твердой фазой. Показано, что при скорости потока раствора не менее 0,04 м/с процесс выщелачивания лимитируется стадией диффузии ионов реагентов через слой гидроксида железа. Впервые получено уравнение для скорости гетерогенного процесса, в котором концентрация выщелачивающего реагента связана функциональной зависимостью со степенью превращения твердого реагента. Рассмотрены факторы оптимизирующего воздействия процесса выщелачивания молибдена.

Ключевые слова: выщелачивание, молибден, кальцинированная сода, молибдат железа, «сжимающееся ядро».

Введение

В настоящее время наиболее экономичным и ресурсосберегающим способом производства формальдегида является окисление метанола в избытке кислорода воздуха на оксидном железо-молибденовом катализаторе [1]. По химическому составу этот катализатор представляет собой гомогенизированную смесь молибдата железа(III) с триоксидом молибдена. После окончания срока службы катализатор отправляют на переработку с целью утилизации и извлечения дорогостоящего молибдена. В Украине до сих пор отсутствует технология переработки отработанного железо-молибденового катализатора, что не позволяет организовать полномасштабное производство катализатора, включающее как стадию его синтеза, так и репроцессинга.

Поскольку молибден в отработанном железо-молибденовом катализаторе находится преимущественно в форме молибдата железа, то основной задачей при извлечении молибдена является разложение этой соли. В научной литературе и патентах описаны различные способы выделения молибдена из отработанных молибденосодержащих катализаторов. Как правило, все известные способы основаны или на термической возгонке триоксида молибдена при температурах выше 800°C, или на растворении молибденосодержащего сырья в кислых или щелочных средах [2–5].

Доказано, что термическая возгонка молибдена целесообразна при его относительно высоком содержании в перерабатываемом сырье.

Недостатком такого способа извлечения молибдена является то, что после возгонки остаются молибденосодержащие шлаки, которые приходится подвергать дополнительному выщелачиванию. Поэтому для отработанных железо-молибденовых катализаторов наиболее целесообразным представляется применение гидрометаллургических способов извлечения молибдена.

В предыдущих работах [6–8] нами были детально рассмотрены закономерности аммиачного, щелочного и сернокислотного выщелачивания молибдена. Было показано, что эффективность процесса разложения молибдата железа растворами аммиака или серной кислоты при прочих равных условиях ниже, чем растворами щелочи. Однако в связи с относительно высокой стоимостью щелочи представляет интерес изучить эффективность выщелачивания молибдена менее дорогим реагентом – кальцинированной содой.

Таким образом, целью настоящей работы была выбрана задача оптимизации условий разложения молибдата железа растворами кальцинированной соды. По нашему мнению, ее решение требует проведения детального кинетического анализа этого процесса. Полученные экспериментальные данные проанализированы в приближении модели «фронта химической реакции» для гетерогенного процесса в системе «твердый реагент – жидкость». Рассмотрена возможность определения лимитирующей стадии процесса выщелачивания. На основании полученных данных определены условия оптимизи-

рующего воздействия на процесс разложения молибдата железа растворами соды.

Методика экспериментов

В экспериментах использовали гранулированный методом полусухого прессования молибдат железа(III) стехиометрического состава ($\text{Fe}/\text{Mo}=1:1.5$). Его синтез проводили способом постепенного добавления раствора нитрата железа(III) к интенсивно перемешиваемому раствору молибдата натрия. Полученную суспензию фильтровали, высушивали при температуре 110°C и перетирали в ступке в порошок. Порошок прессовали при нагрузке в $5 \text{ кгс}/\text{см}^2$. Сформированные таблетки молибдата железа разрушали и отсеивали на сите с целью отбора его зерен с размерами $1\text{--}3 \text{ мм}$. Затем эти гранулы подвергали прокаливанию в муфельной печи при температуре 500°C в течение не менее 24 ч .

Исследования процесса выщелачивания проводили в модельном проточном циркуляционном реакторе с объемом жидкой фазы 50 см^3 при объемном расходе циркулирующего раствора через слой частиц твердой фазы $0,2\text{--}0,25 \text{ л}/\text{мин}$. Навеску гранулированного молибдата железа массой $1,00 \text{ г}$ помещали в трубку реактора диаметром 10 мм и фиксировали с двух сторон пористыми полимерными фильтрами. Реактор помещали в водяную баню для поддержания постоянной температуры. С целью определения динамики изменения концентрации молибдена в процессе его выщелачивания периодически проводили отбор проб раствора (объем пробы не превышал $1,0 \text{ мл}$). Концентрацию молибдена определяли спектрофотометрически роданидным методом.

Исследования по микроскопии проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM – 6510 LV (США). На гранулу катализатора наносили 5 мкл выщелачивающего раствора на короткий промежуток времени (от 10 до 30 с). Затем гранулу быстро промывали дистиллированной водой и ацетоном для ее быстрого высушивания. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2, используя монохроматическое излучение $\text{Cu}\text{--}\text{K}_{\alpha 1}$ с длиной волны $1,54056 \text{ \AA}$.

Результаты исследований и их обсуждение

Как отмечалось выше, по химическому составу железо-молибденовый катализатор представляет собой гомогенизированную смесь молибдата железа(III) с триоксидом молибдена. Его используют в изотермических реакторах в температурном диапазоне $250\text{--}350^\circ\text{C}$. Несмотря на термическую стабильность компонентов ката-

лизатора при таких температурах, в процессе эксплуатации молибдат железа постепенно разлагается, а часть молибдена необратимо теряется [9]. Эти данные хорошо подтверждаются результатами наших исследований. В качестве примера на рис. 1 представлены данные рентгенофазового анализа оксидного железо-молибденового катализатора Perstorp Formox до и после использования в процессе конверсии метанола. Анализ этих дифрактограмм показал, что интенсивности рефлексов и их полуширина (определяемая размером области когерентного рассеивания) для обоих компонентов катализатора (MoO_3 и $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$) уменьшаются, что свидетельствует о снижении содержания обеих фаз и их перекристаллизации в результате многократного восстановления и окисления ионов железа и молибдена.

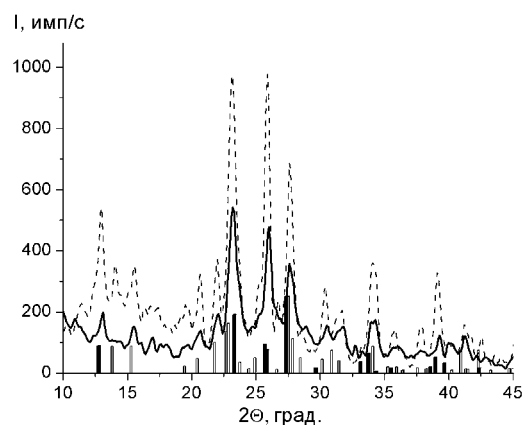
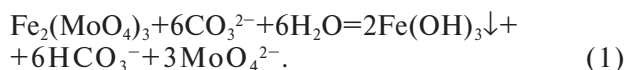


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исходного (пунктирная линия) и отработанного (сплошная линия) железо-молибденового катализатора Perstorp Formox

Известно [10], что в щелочных растворах триоксид молибдена быстро растворяется, в то время как молибдат железа относительно долго разлагается даже в сильно щелочных средах. Поэтому для моделирования свойств отработанного катализатора использовали молибдат железа стехиометрического состава ($\text{Mo}/\text{Fe}=1.5:1$).

Как известно, в водных растворах кальцинированной соды карбонат-ионы подвергаются гидролизу и поэтому их анионный состав представлен ионами CO_3^{2-} , HCO_3^- и OH^- . Поскольку карбонат- и гидрокарбонат-ионы не взаимодействуют¹ с ионами Fe^{3+} [11], то в растворах соды в реакции с молибдатом железа участвуют только гидроксид-ионы по причине образования малорастворимого гидроксида железа:

¹ При смешении растворов соды и солей железа(III) соединения состава $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ не образуются. Известны только карбонатные и гидрокарбонатные комплексные соединения железа(III), которые получают при окисления карбоната железа(II) в насыщенных карбонатных растворах.



Очевидно, что реакция (1) позволяет разделить ионы железа и молибдена за счет образования малорастворимого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Данные электронно-микроскопических исследований хорошо подтверждают этот вывод. На рис. 2 показаны примеры снимков поверхности железо-молибденового катализатора до и после его обработки 0,015 М раствором соды. Согласно полученным снимкам, после обработки раствором соды частицы объединяются в агломераты. Очевидно, что укрупнением частиц обусловлено объединением их за счет быстро формирующихся гидроксидных «оболочек». Слой гидроксида железа скрывает межчастичные контакты, создавая иллюзию укрупнения частиц.

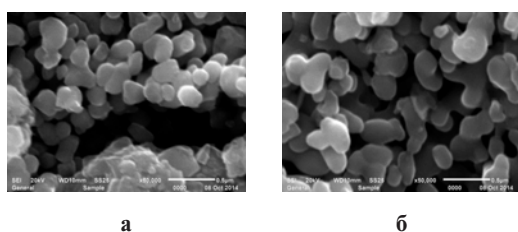


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности железо-молибденового катализатора до (а) и после обработки 0,015 М раствором соды (б)

Исследования методом РФА образцов молибдата железа, подвергнутых длительному выщелачиванию растворами соды, показали аморфность образуемого осадка гидроксида железа. По данным авторов [12–13] в присутствии избытка OH^- -ионов гидроксид железа осаждается преимущественно по коагуляционному механизму с образованием железосодержащих минеральных фаз, принадлежащих структурному g -ряду. Очевидно, что образование на поверхности молибдата железа гелеобразного слоя гидроксида железа будет тормозить процесс его химического разложения. Для экспериментального подтверждения этого вывода были проведены исследования процесса содового разложения молибдата железа в условиях модельного проточного реактора. На рис. 3 представлены результаты исследований кинетики содового разложения молибдата железа 0,1, 0,5 и 1,0 М растворами соды при температурах 16 и 50°C. Во всех экспериментах наблюдали закономерное увеличение концентрации молибдена в растворах по мере увеличения продолжительности выщелачивания и концентрации соды. Увеличение температуры растворов также способствуют росту степени извлечения молибдена, хотя и в относительно меньшей мере, чем концентрация соды.

Объяснение наблюдаемых закономерностей

требует рассмотрения механизма рассматриваемого гетерогенного процесса. Согласно общепринятым представлениям, после образования пленки гидроксида железа на поверхности частиц молибдата железа процесс выщелачивания молибдена возможно рассматривать как совокупность ряда стадий диффузии и химической реакции:

- 1 – диффузия реагентов через слой $\text{Fe}(\text{OH})_3$ к поверхности $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$;
- 2 – химическая реакция (уравнение (1));
- 3 – диффузия ионов MoO_4^{2-} через слой $\text{Fe}(\text{OH})_3$ к поверхности зерна катализатора.

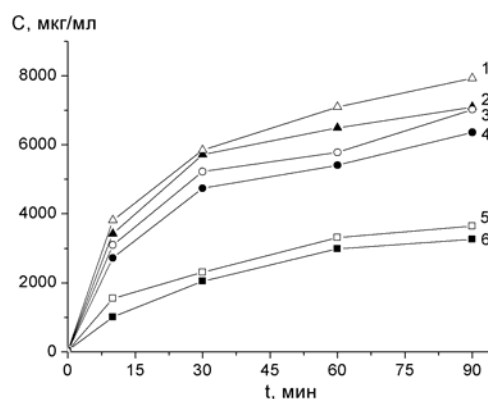
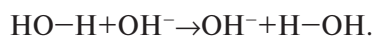


Рис. 3. Кинетика извлечения молибдена из навески молибдата железа растворами соды с концентрацией 0,1, 0,5 и 1,0 моль/л при $t=16\pm 2^\circ\text{C}$ – кривые 6, 4 и 2 соответственно и кривые 5, 3 и 1 – концентрация 0,1, 0,5 и 1,0 моль/л при $t=50\pm 2^\circ\text{C}$ (модуль $m/V=1:50$ кг/л, объемный расход раствора – 0,2 л/мин)

Химическое превращение реагентов (вторая стадия) протекает на поверхности твердого молибдата железа и на атомно-молекулярном уровне представляет собой процесс гидролиза ионов CO_3^{2-} с выделением ионов OH^- и замещения анионов MoO_4^{2-} в координационной сфере катиона Fe^{3+} на OH^- ионы. Известно, что такие реакции замещения с разрывом связи металл-лиганд могут протекать по разным механизмам (диссоциативному, ассоциативному, диссоциативной активации и ассоциативной активации), однако все они включают стадию перемещения лигандов из внешней координационной сферы во внутреннюю координационную сферу катиона металла и наоборот. Поэтому для их интенсификации требуется создание определенных градиентов концентраций как гидроксид-ионов, так и молибдат-ионов. Очевидно, что чем выше содержание OH^- -ионов в зоне реакции, тем больше скорость такого замещения. Именно такая закономерность наблюдается на рис. 3: с ростом концентрации соды, а значит и OH^- -ионов, степень извлечения мо-

либдена при прочих равных условиях закономерно увеличивается.

Кроме градиентов концентраций на скорость выщелачивания молибдена может значимо влиять также и температура. Чтобы определить оптимальный температурный режим, обеспечивающий максимальный выход целевого продукта (молибдат-ионов), необходимо иметь данные об энергиях активации каждой из стадий процесса. Общепринято рассматривать диффузию ионов в твердом теле как перемещение через каналы (пустоты) трехмерного макромолекулярного каркаса твердой фазы, которые заполнены молекулами растворителя – водой. Не отрицая возможности перемещения ионов OH^- по таким каналам вследствие градиента их концентрации, следует учитывать возможность эстафетного перемещения ионов водорода с молекулы H_2O на ион OH^- :



Также следует учитывать, что из-за различия в размерах ионов MoO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- и OH^- скорость их перемещения в дисперсионной среде геля будет различна. Поэтому очевидно, что процессы переноса частиц MoO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- и OH^- требуют различной энергии активации и для ионов OH^- она заведомо меньше. Большая величина энергии активации для диффузии ионов MoO_4^{2-} , CO_3^{2-} и HCO_3^- (по сравнению с энергией активации стадии диффузии OH^-) означает, что с ростом температуры более быстро будет увеличиваться скорость их диффузии. Поэтому повышение температуры следует рассматривать как благоприятствующий фактор интенсификации рассматриваемого процесса.

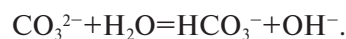
Таким образом, известные представления о механизме гетерогенных процессов хорошо объясняют наблюдаемые на рис. 3 закономерности увеличения степени извлечения молибдена с ростом концентрации соды и температуры. Однако при определении факторов оптимизирующего воздействия следует также учитывать режим протекания процесса [9]. Как известно, в приближении модели «сжимающегося ядра» (или «фронта химической реакции»), в которой рассматривается зерно твердой частицы со слоем инертного вещества на ее поверхности в условиях продвижения фронта химической реакции тангенциально к поверхности раздела фаз, время достижения заданной степени превращения может быть определено по уравнению:

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

где X – степень превращения твердого реагента, t_{n1} , t_{n2} и t_{n3} – характерные времена, определяющие вклады в полную длительность процесса соответственно внешней диффузии реагента в приповерхностном слое раствора, внутренней диффузии в слое инерта и химической реакции на поверхности твердого реагента [14].

Для определения лимитирующей стадии процесса нами были построены теоретические зависимости $X(t/t_n)$ для каждой стадии в отдельности (рис. 4, кривые 1–3). Сопоставление экспериментальных данных рис. 3 с теоретическими зависимостями $X(t/t_n)$ показало, что они не совпадают ни с одной из кривых $X(t/t_n)$ даже в предположении, что в ходе выщелачивания изменяются лимитирующие стадии процесса.

По нашему мнению, основной причиной наблюдаемого несоответствия закономерностей содового выщелачивания модели «сжимающегося ядра» является то, что концентрация выщелачиваемого реагента (а именно OH^- -ионов, которые образуются в результате гидролиза ионов CO_3^{2-}) не остается постоянной, как это требуют условия модели. Дело в том, что равновесие реакции гидролиза зависит от степени превращения молибдата железа, поскольку в результате выщелачивания в растворе накапливаются ионы HCO_3^- , влияющие на степень гидролиза карбонат-ионов:



Используя выражение для константы гидролиза ($K_{\text{гидр}} = (a_{\text{HCO}_3^-} a_{\text{OH}^-}) / a_{\text{CO}_3^{2-}}$, где a_i – активности ионов) и выразив концентрацию HCO_3^- в этом уравнении через степень превращения молибдата железа и безразмерный радиус его частиц ($z = R/R_0$ и $X = 1 - z^3$), концентрацию OH^- ионов можно описать уравнением:

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

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

С учетом формулы (3) нами было получены новые уравнения, описывающие время достижения заданной степени превращения в приближении модели «сжимающегося ядра» при условии $C_{\text{OH}^-} = f(X)$:

– для внешнедиффузионного режима (лимитирующая стадия процесса – перенос реагента

через внешний пограничный слой раствора у поверхности твердой частицы):

$$\frac{t}{t_n} = 1 - 2(1 - X) + (1 - X)^2, \quad (4)$$

где t_n – время полного превращения твердого реагента: $t_n = t_{n1}$ при $t_{n1} \gg t_{n2}$ и t_{n3} ;

– для внутридиффузионного режима (лимитирующая стадия процесса – диффузионный перенос реагента через слой инертного вещества):

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

где $t_n = t_{n2}$ при $t_{n2} \gg t_{n1}$ и t_{n3} ;

– для кинетического режима (лимитирующая стадия процесса – химическая реакция):

$$\frac{t}{t_n} = 1 - \frac{4}{3}(1 - X)^{1/3} + \frac{1}{3}(1 - X)^{4/3}, \quad (6)$$

где $t_n = t_n$ при $t_{n3} \gg t_{n1}$ и t_{n2} .

Сопоставление экспериментальных данных рис. 3 с зависимостями $X(t/t_n)$, рассчитанными по уравнениям (4)–(6), показало, что они совпадают только с зависимостью $X(t/t_n)$ уравнения (5). На рис. 4 (кривая 4) показаны результаты такого сопоставления. Все экспериментальные данные по выщелачиванию молибдена 0,1, 0,5 и 1,0 М растворами соды при температурах 16 и 50°C хорошо совпали с новой зависимостью $X(t/t_n)$ для лимитирующей стадии внутренней диффузии при условии $C_{OH^-} = f(X)$.

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

Вывод о природе лимитирующей стадии был подтвержден исследованиями по определению величины кажущейся энергии активации процесса содового разложения молибдата железа. Перестроив данные рис. 3 для температур 16

и 50°C в координатах уравнения (4) и определив из углов наклона полученных прямых величины t_n , которые обратно пропорциональны концентрации выщелачивающего реагента и коэффициенту диффузии [14], по уравнению $D = D_0 \exp(-E_{акт}/RT)$ было найдено, что $E_{акт} = 6$ кДж/моль. Столь низкое значение кажущейся энергии активации свидетельствует о протекании процесса содового разложения молибдата железа в диффузионной области. В отдельных экспериментах было установлено, что при увеличении скорости прокачки раствора соды в реакторе в полтора раза кинетические кривые по извлечению молибдена практически не изменяются. Поэтому следует сделать вывод, что найденное значение $E_{акт}$ характеризует не внешнюю, а внутреннюю диффузию ионов в слое гидроксида железа.

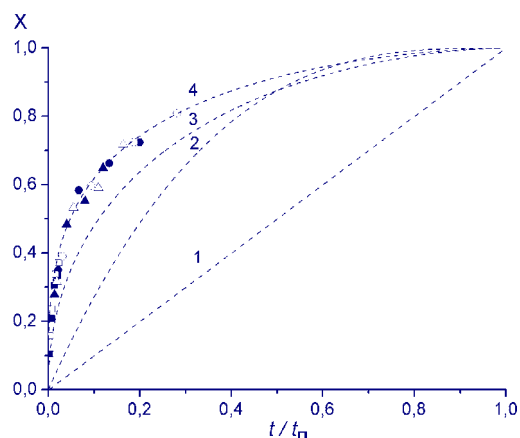


Рис. 4. Сопоставление экспериментальных данных по выщелачиванию молибдена растворами соды с теоретическими зависимостями $X(t/t_n)$ при лимитирующих стадиях внешней диффузии (1), химической реакции (2) и диффузии через слой продукта при $C_{OH^-} = const$ (3) и диффузии через слой продукта при $C_{OH^-} = f(X)$ (4).

(Концентрации растворов соды:

0,1 – (▼); 0,5 – (■); 1,0 – (●) моль/л)

Полученные данные позволяют определить условия оптимизирующего воздействия для процесса содового выщелачивания молибдена из молибдата железа. Наиболее значимыми для интенсификации этого процесса являются два приема: дополнительное уменьшение размера частиц молибдата железа и увеличение концентрации выщелачивающего реагента. Поскольку коэффициенты диффузии слабо зависят от температуры и температурным пределом для водных растворов в атмосферных условиях является температура 100°C, то повышение температуры при промышленной реализации содового выщелачивания представляется нецелесообраз-

ным.

Для сравнения эффективности процесса содового выщелачивания по сравнению с кислотным, аммиачным и щелочным выщелачиванием на рис. 5 представлены графики зависимости времени полного превращения молибдата железа от обратных концентраций выщелачиваемых реагентов. Данные по разложению молибдата железа растворами щелочи, аммиака и серной кислоты в аналогичных условиях модельного циркуляционного реактора с неподвижной твердой фазой взяты из предыдущей нашей работ [6–7].

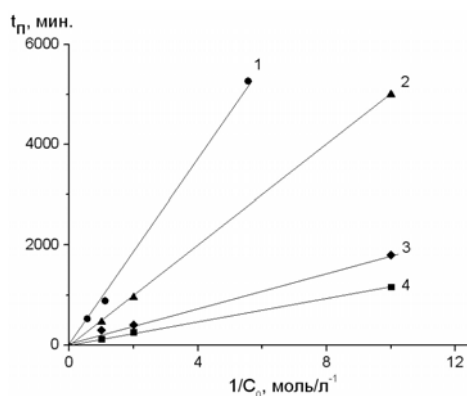
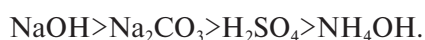


Рис. 5. Зависимость времени полного превращения твердого реагента от обратной концентрации выщелачивающего раствора: 1 – NH₄OH; 2 – H₂SO₄; 3 – Na₂CO₃; 4 – NaOH

Объяснение данных рис. 5 возможно в приближении модели «сжимающегося ядра», согласно которой время полного превращения твердого реагента обратно пропорциональна концентрации выщелачивающего реагента: $t_n = f(1/C_0)$. Поэтому зависимость $t_n(1/C_0)$ линейна и при одинаковых размерах частиц твердой фазы угол наклона такой прямой обратно пропорционален коэффициенту диффузии. Чем меньше угол наклона, тем больше значение коэффициента диффузии и, следовательно, быстрее протекает процесс выщелачивания при прочих равных условиях. Таким образом, полученные данные показывают, что эффективность (скорость) процесса разложения молибдата железа растворами кислоты, оснований и соды с равными концентрациями изменяется в ряду:



Выводы

Изучена кинетика процесса разложения в содовых растворах молибдата железа в условиях модельного циркуляционного реактора с неподвижной твердой фазой. Определено, что при

скорости потока раствора не менее 0,04 м/с процесс выщелачивания лимитируется стадией диффузии ионов реагентов через слой гидроксида железа. Впервые получено уравнение для скорости гетерогенного процесса, в котором концентрация выщелачивающего реагента связана функциональной зависимостью со степенью превращения твердого реагента. Определена кажущаяся энергия активации равная 6 кДж/моль. В качестве основных факторов оптимизирующего воздействия процесса содового разложения молибдата железа следует рассматривать размер частиц катализатора и концентрацию выщелачивающего раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *The Selective Oxidation of Methanol on Iron Molybdate Catalysts* / Bowker M., Holroyd R. House M., Bracey R. at al. // *Topics in Catalysis*. – 2008. – Vol.48. – № 1-4. – P.158-165.
2. Михнев А.Д., Пашков Г.Л., Дроздов С.В. Извлечение молибдена и никеля из отработанных катализаторов // *Цветные металлы*. – 2000. – № 11-12. – С.90-93.
3. *Разработка методов квалифицированного использования отработанных железооксидных катализаторов дегидрирования алкилароматических и олефиновых углеводородов* / Степанов Е.Г., Котельников Г.Р., Кужин А.В. и др. // *Химия и химическая технология*. – 2003. – Т.46. – Вып.9. – С.68-71.
4. *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.
5. *Медведев А.С., Малочкина Н.В., Балгаева Ф.Ш.* Способы переработки отработанных катализаторов // *Цветные металлы*. – 2007. – № 6. – С.78-82.
6. *Извлечение молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора способом “мокрого” выщелачивания* / И.С. Самчильев, И.В. Скнар, А.Н. Абрамова, Н.В. Николенко // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2013. – № 5. – С.155-162.
7. *Сернокислотный передел отработанного железо-молибденового катализатора. Термодинамический и кинетический анализ процесса выщелачивания* / И.С. Самчильев, А.Е. Кирпкина, Н.В. Николенко, А.О. Костынюк // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2014. – № 2. – С.43-49.
8. *Самчильев И.С., Кирпкина А.Е., Николенко Н.В.* Рециркуляция железо-молибденового катализатора способом сернокислотного разложения молибдата железа // *Актуальные проблемы химии и химической технологии: Тез. докл. Всеукраинской научно-технической конф.* – Киев. – 2014. – С.196-197.
9. *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. – P.40-44.
10. Зеликман А.Н. Молибден. – М.: Металлургия, 1970.

– 438 с.

11. Синтез и физико-химические свойства гидроксо- и гидросокарбонатных соединений железа(III) / Чернов М.П., Молчанов В.В., Мартыненко И.С., Шелковенко Н.О., Чайка М.А., Таупьева А.В. // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С.92-94.

12. Lavrynenko O.M. Nanosized iron oxide and hydroxide minerals as products of the phase formation in iron – carbon – water – oxygen systems // *Nanostudies*. – 2011. – № 4. – P.5-40.

13. Lavrynenko O.M., Netroba S.V., Kosorukov P.O. Peculiarities of the nanosized lepidocrocite and magnetite structures forming on the steel surface in the open-air system // *Nanostudies*. – 2012. – № 6. – P.93-100.

14. Царева З.М., Орлова Е.И. Теоретические основы химической технологии. – К.: Вища шк. Головное изд-во, 1986. – 271 с.

Поступила в редакцию: 9.02.2015

LEACHING OF MOLYBDENUM FROM SPENT CATALYST BY SOLUTION OF SODA ASH

I.S. Samchileev, A.N. Kalashnikova, N.V. Nikolenko, V.L. Kovalenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

The kinetics of the decomposition process of iron molybdate in a soda ash solution has been studied in a model loop reactor with a stationary solid phase. The study was aimed to optimize the recovery conditions of molybdenum. It was shown that the leaching process is limited by the stage of the diffusion of reactants ions through the iron hydroxide layer if the rate of solution flow is no less than 0.04 m/s. The concentration of molybdenum in all experiments increased with the duration and concentration of the soda ash leaching solutions. At the same time increasing the temperature in leaching process seems to have less influence on the molybdenum recovery than the concentration of soda ash solution. For the first time we derived an equation for the rate of a heterogeneous process in which the concentration of the leaching reagent is connected with the conversion rate of the solid reactant. The apparent activation energy of the soda ash decomposition of iron molybdate was calculated. On the basis of the analysis of experimental data we suggest that the key impact factors for optimization of the soda ash decomposition of iron molybdate are the size of the catalyst particles and the concentration of the leaching solution.

Keywords: leaching; molybdenum; soda ash; iron molybdate; shrinking core.

REFERENCES

1. Bowker M., Holroyd R. House M., Bracey R., Bamroongwongdee C., Shannon M., Carley A. The selective oxidation of methanol on iron molybdate catalysts. *Topics in Catalysis*, 2008, vol. 48, no. 1, pp. 158-165.

2. Mikhnev A.D., Pashkov G.L., Drozdov S.V. Izvlechenie molibdena i nikelya iz otrabotannykh katalizatorov [Extraction of molybdenum and nickel from spent catalysts]. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2000, no. 11-12, pp. 90-93. (in Russian).

3. Stepanov E.G., Kotelnikov G.R., Kuzhin A.V. Razrabotka metodov kvalifitsirovannogo ispol'zovaniya otrabotannykh zhelezooksidnykh katalizatorov degidrirovaniya alkilaromaticheskikh i olefinovykh uglevodorodov [Development of methods for qualified usage of waste iron oxide catalysts dehydrogenation of alkyl aromatic and olefin hydrocarbons]. *Chemistry and Chemical Technology*, 2003, vol. 9, no. 46, pp. 68-71. (in Russian).

4. Perekhoda S.P., Layner Y.A., Nevskaya E.J. Kinetika vyshchelachivaniya trioksida molibdena iz otrabotannogo katalizatora rastvorami karbonata natriya [The kinetics of leaching of molybdenum trioxide from spent catalyst by solutions of sodium carbonate]. *Chemical Technology*, 2006, no. 11, pp. 23-26. (in Russian).

5. Medvedev A.S., Malochkina N.V., Balgaeva F.S. Spособы pererabotki otrabotannykh katalizatorov [Methods of reprocessing of spent catalysts]. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2007, no. 6, pp. 78-82. (in Russian).

6. Samchileev I.S., Sknar I.V., Abramova A.N., Nikolenko N.V. Izvlechenie molibdena iz otrabotannogo zhelezo-molibdenovogo katalizatora sposobom «mokrogo» vyshchelachivaniya [Extraction of molybdenum from waste iron-molybdenum catalyst by means of «wet» leaching]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 5, pp. 155-162. (in Russian).

7. Samchileev I.S., Kirpikina A.E., Nikolenko N.V., Kostyniuk A.O. Sernokislenny peredel otrabotannogo zhelezo-molibdenovogo katalizatora. Termodinamicheskii i kineticheskii analiz protsessa vyshchelachivaniya [Redistribution of sulfuric acid waste iron-molybdenum catalyst. Thermodynamic and kinetic analysis of the leaching process]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2014, vol. 2, pp. 43-49. (in Russian).

8. Samchileev I.S., Kirpikina A.E., Nikolenko N.V. Reprotsessing zhelezo-molibdenovogo katalizatora sposobom sernokislotnogo razlozheniya molibdata zheleza [Reprocessing of iron-molybdenum catalyst by the method of sulfuric acid decomposition of iron molybdate]. *Proceedings of the Ukrainian scientific and technical conference «Actual Problems of Chemistry and Chemical Technology»*. Ukraine, Kyiv, 2014, pp. 196-197. (in Russian).

9. 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, pp. 40-44.

10. Zelikman A.N., *Molibden* [Molybdenum]. Metallurgy, Moscow, 1970. 438 p. (in Russian).

11. Chernov M.P., Molchanov V.V., Martynenko I.S., Shelkovenko N.O., Chayka M.A., Taupeva A.V. Sintez i fiziko-khimicheskie svoistva gidrokso- i gidrosokarbonatnykh soedinenii zheleza (III) [Synthesis and physicochemical properties of hydroxo- and hydroxo-carbonate compounds of iron(III)]. *Polzunovskiy Vestnik*, 2009, no. 3, pp. 92-94. (in Russian).

12. Lavrynenko O.M. Nanosized iron oxide and hydroxide minerals as products of the phase formation in iron-carbon-water-oxygen systems. *Nanostudies*, 2011, no. 4, pp. 5-40.

13. Lavrynenko O.M., Netroba S.V., Kosorukov P.O. Peculiarities of the nanosized lepidocrocite and magnetite structures forming on the steel surface in the open-air system. *Nanostudies*, 2012, no. 6, pp. 93-100.

14. Tsareva Z.M., Orlova E.I., *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical basis of chemical engineering]. Vyshcha Shkola, Kyiv, 1986. 271 p. (in Russian).