

chuk Yu.M., Mikhaylova O.I. Modifikatsiya vodorastvorimogo fenoloformaldegidnogo svyazuushchego s ponizhennoi toksichnost'yu kremniyorganicheskimi soedineniyami dl'a konstruktsionnykh kompozitsionnykh materialov [Modification of water-soluble phenol-formaldehyde binder with low toxicity by silicon-organic component for constructional composite materials]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2005, vol. 5, pp. 156-161. (in Russian).

5. Mокієнко R.L., Burmistr M.V., Lipko E.A., Kobelchuk Yu.M., Mikhaylova O.I. Svyazuushchee s ponizhennoi toksichnost'yu dl'a konstruktsionnykh kompozitsionnykh materialov na osnove vodorastvorimykh fenoloformaldegidnykh oligomerov, khimicheski modifitsirovannykh kremniyorganicheskimi soedineniyami [Binder low toxicity for composite materials on

the basis of water-soluble phenol-formaldehyde oligomers which are chemically modified by silicon organic compounds]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2006, vol. 3, pp. 94-98. (in Russian).

6. Lipko O.O., Burmistr M.V., Kobelchuk Yu.M., Mikhaylova O.I., Romanova A.V. Konstruktsionnye kompozitsionnye fenoplastiki s basaltovym voloknistym napolnitelem [Construction composite phenoplasts with basalt fibrous filler]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2011, vol. 3, pp. 55-59. (in Russian).

7. Keiselova V.A., Sokolov A.D., Sviridov V.I. Raschet kineticheskikh konstant otverzheniya fenoplastov po plastogrammam [The calculation of kinetic constants of phenoplasts baking]. *Plasticheskie Massy*, 1979, vol. 7, pp. 41-45. (in Russian).

УДК 66.061.34:546.723+546.776

*Н.В. Николенко, И.С. Самчилеев, А.С. Качалова, А.О. Костынюк*

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ МОЛИБДЕН- И ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ С КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДОЙ

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, г. Днепрпетровск

В данной работе проведено термодинамическое моделирование химических превращений в смеси оксидов железа(III) и молибдена(VI), молибдата железа(III) и карбоната натрия. Установлено, что в конденсированном состоянии находятся только  $Fe_2(MoO_4)_3$ ,  $MoO_3$  и  $Na_2CO_3$ . Отсутствие оксида железа объясняется его химическим взаимодействием с  $MoO_3$ . При температуре выше 873 К подтверждена возможность сублимации  $MoO_3$  с образованием в газовой фазе его полимерных форм состава  $Mo_nO_{3n}$  (где  $n=2\div 5$ ). В отличие от  $MoO_3$ , содержание  $Na_2CO_3$  и  $Fe_2(MoO_4)_3$  во всем изученном диапазоне температур не изменяется, что свидетельствует о невозможности разложения молибдата железа способом спекания с кальцинированной содой. Результаты расчетов равновесного состава исследуемой системы подтверждены данными рентгенофазового анализа. Сделан вывод, что спеканием молибдата железа с содой можно повысить эффективность выщелачивания молибдена только в случае использования водных растворов соды. Предложен и экспериментально доказан механизм этого явления, который заключается в химическом разложении молибдата железа в водном растворе соды с образованием слоя гидроксида железа на его поверхности, препятствующего извлечению молибдена. При последующем прокаливании гидроксид железа дегидратируется, его слой разрушается, и поверхность молибдата железа освобождается для дальнейшего превращения.

**Ключевые слова:** молибден, молибдат железа, кальцинированная сода, термодинамика, выщелачивание.

### Введение

В научной литературе и патентах довольно часто для интенсификации химического разложения руд и различных минеральных отходов предлагается использовать стадию их спекания с кальцинированной содой. В этой работе нами анализируется эффективность использования такого приема в перделе оксидного железомолибденового сырья. Известно, что гидрометаллургические способы переработки обеспечивают, как правило, извлечение до 90% молибде-

на [1–3]. Однако, в ряде работ указывается, что прямое выщелачивание молибдена из железоксидных отработанных катализаторов малоэффективно и поэтому предлагается перерабатывать их по варианту предварительного спекания с кальцинированной содой (расход соды 200–400 кг/т при соотношении Т:Ж=1:0,8÷1, температура спекания 450°C, время спекания 40 мин [4,5]). После этого полученный спек подвергают выщелачиванию водой в течение 1–2 ч при температуре 50–80°C. Авторы [6] установили, что

© Н.В. Николенко, И.С. Самчилеев, А.С. Качалова, А.О. Костынюк, 2015

из отработанных катализаторов гидроочистки без стадии спекания с содой возможно извлечь только до 80% молибдена при использовании 10%-ных растворов карбоната натрия (соотношение Т:Ж=1:10, температура 85÷100<sup>0</sup>С, время обработки 60÷90 мин).

В настоящей работе на примере системы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> рассмотрены возможные причины влияния процесса спекания с кальцинированной содой на эффективность извлечения молибдена. С использованием программного комплекса “АСТРА” проведены термодинамические расчеты и определены равновесные составы смеси карбоната натрия с молибдатов железа и оксидами железа и молибдена. Результаты расчетов сопоставлены с данными экспериментального определения фазового состава модельных спеков. Проведены экспериментальные исследования по выщелачиванию молибдена из образцов молибдата железа без спекания и после спекания с содой.

#### Методика расчетов и экспериментов

Термодинамический анализ проводили с использованием программного комплекса “АСТРА”, в котором реализован принцип минимизации изменения свободной энергии Гиббса химической системы при учете образования потенциально возможных в данных условиях индивидуальных химических соединений [7,8]. Программа содержит обширную базу термодинамических данных (база данных ИВТАНТЕРМО [9]), однако данные для молибдата железа в ней отсутствуют. Поэтому перед расчетами в базу данных программы были дополнительно внесены данные по стандартной энтальпии образования Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и зависимости приведенной энергии Гиббса Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> от температуры в виде полинома:

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

где  $x = T \cdot 10^{-4}$  К;  $\varphi_n$  (где  $n = -2, -1, 0, 1, 2, 3$ ) – коэффициенты аппроксимации:  $\varphi = 55,0020$ ,  $\varphi_{-2} = -0,0040139$ ,  $\varphi_{-1} = 0,80855$ ,  $\varphi_0 = -394,8540$ ,  $\varphi_1 = -285,3940$ ,  $\varphi_2 = -715,113$ ,  $\varphi_3 = 933,795$ .

Значения коэффициентов аппроксимации полинома  $\Phi(T)$  определены нами на основании данных авторов [10], которые экспериментально методом измерений ЭДС электрохимической ячейки с ZrO<sub>2</sub>-электролитом определили температурную зависимость стандартной энергии образования Гиббса для ряда молибдатов железа в интервале 1040–1145 К. Данные их измерений

для Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> были экстраполированы нами до температуры 300 К в предположении линейной зависимости  $\Delta G^0(T)$ . Поскольку для всего изученного интервала температур значения  $\Delta G^0$  молибдата железа оставались отрицательными, постольку полагали, что возможная ошибка экстраполяции зависимости  $\Delta G^0(T)$  не влияла существенно образом на правильность полученных данных.

Данные расчетов равновесных составов исследуемой системы проверяли экспериментально, определяя фазовый состав образцов спека после их длительной температурной выдержки в изотермических условиях. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2, используя монохроматическое излучение Cu-K<sub>α1</sub> с длиной волны 1,54056 Å. Анализ дифрактограмм осуществляли с использованием программного комплекса “Match!2”, позволяющего выполнять качественную и количественную идентификацию дифрактограмм. Исследования по микроскопии проводили с использованием растрового электронного микроскопа SEM JEOL ISM-6510LV.

В экспериментах по выщелачиванию использовали гранулированный методом полусухого прессования молибдат железа(III) стехиометрического состава (Fe/Mo=1:1.5). Его синтез подробно описан в [11]. Исследования процесса выщелачивания проводили в модельном реакторе с пропеллерной мешалкой (площадь обеих лопастей 4 см<sup>2</sup>). Объем жидкой фазы модельного реактора составлял 50 см<sup>3</sup>. Для поддержания постоянной температуры реактор помещали в водяную баню объемом 10 л. С целью определения динамики изменения концентрации молибдена в процессе его выщелачивания периодически проводили отбор проб раствора. Концентрацию молибдена определяли спектрофотометрически роданидным методом.

#### Результаты исследований и их обсуждение

В качестве объекта исследований были выбраны химические превращения, протекающие в процессе термообработки модельной системы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub>. Прототипом модели является оксидный железо-молибденовый катализатор конверсии метанола в формальдегид. По химическому составу этот катализатор представляет собой гомогенизированную смесь молибдата железа(III) с триоксидом молибдена. Его используют в изотермических реакторах в температурном диапазоне 523–623 К. Несмотря на термическую стабильность компонентов катализатора при таких температурах, в процессе эксплуатации молибдат железа постепенно разлагается с высвобождением фазы оксида железа, а часть молибдена необратимо теряется [12]. В качестве примера на рис. 1 пред-

ставлены дифрактограммы образцов исходного и отработанного железо-молибденового катализатора. Согласно результатам определения их фазового состава (табл. 1), в отработанном образце появляются новые фазы  $Fe_2O_3$  и  $FeMoO_4$  в количестве 6,3 и 44,2% соответственно.

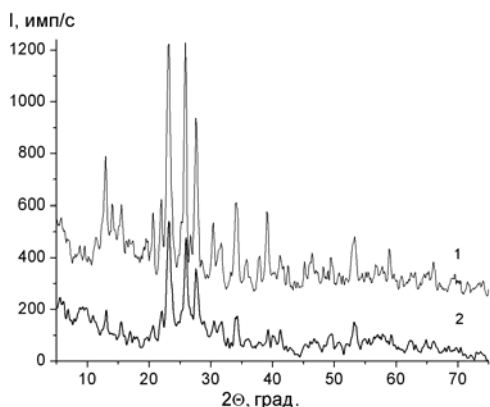


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исходного (1) и отработанного (2) железо-молибденового катализатора Perstorp Formox. (Верхняя дифрактограмма смещена по оси I на 250 имп/с)

Образование фазы  $FeMoO_4$  хорошо объясняется процессом частичного восстановления трехвалентного железа в восстановительной атмосфере метанол-формальдегидной смеси реактора. Содержание  $MoO_3$  в отработанном катализаторе снижается с 33,5 до 20,3%. Однако расчет по отношению к массе всех других компонентов показывает, что реально удельная доля  $MoO_3$  в катализаторе уменьшается в 2 раза. Следует отметить, что присутствие двухвалентного железа в форме оксидов  $FeO$  или  $Fe_3O_4$  в изученных образцах катализатора нами не установлено, что можно объяснить более низким их содержанием. Как известно, в методе РФА нижний предел идентификации кристаллических фаз составляет не менее 5%.

Для удаления остатков органических загрязнений (сажи, полимерных форм формальдегида и продуктов их окисления) отработанный катализатор измельчали и подвергали термической обработке при 770 К в течение 2 ч в токе воздуха. После такой термообработки рефлексы фазы  $FeMoO_4$  не обнаруживались, что объяс-

няется окислением двухвалентного железа до трехвалентного. Поэтому в дальнейших исследованиях рассматривали смеси трех фаз: молибдата железа(III), оксида железа и оксида молибдена(VI).

Для термодинамического моделирования процесса спекания использовали смесь молибден- и железосодержащего сырья с 1,3-кратным избытком соды следующего состава, мас. %: 4,76  $Fe_2O_3$ , 16,67  $Fe_2(MoO_4)_3$ , 21,43  $MoO_3$  и 57,14  $Na_2CO_3$ . Проведенные расчеты с использованием программного комплекса “АСТРА” показали, что во всем изученном температурном интервале суммарная свободная энергия Гиббса отрицательна и с ростом температуры линейно уменьшается. При этом в конденсированном состоянии наблюдается присутствие только трех соединений:  $Fe_2(MoO_4)_3$ ,  $MoO_3$  и  $Na_2CO_3$ . Отсутствие твердой фазы  $Fe_2O_3$  можно объяснить избыточным количеством в выбранной системе  $MoO_3$  и протеканием реакции [13]:



Справедливость этого вывода подтверждается увеличением содержания  $Fe_2(MoO_4)_3$  с 0,083 до 0,170 моль/кг при снижении содержания  $MoO_3$  с 0,435 до 0,174 и  $Fe_2O_3$  с 0,087 до 0 моль/кг (табл. 2).

Содержание конденсированного триоксида молибдена, который остался после реакции с оксидом железа, при  $T > 873$  К уменьшается, что объясняется его сублимацией. Расчеты показывают, что в газовой фазе образуются полимерные формы  $Mo_2O_6$ ,  $Mo_3O_9$ ,  $Mo_4O_{12}$  и  $Mo_5O_{15}$ , суммарное содержание которых при 1273 К достигает  $\sim 10^{-1}$  моль/кг.

В отличие от триоксида молибдена, содержание карбоната натрия во всем изученном диапазоне температур не изменяется, что свидетельствует о невозможности его химического взаимодействия как с молибдатом железа, так и триоксидом молибдена даже при 1273 К. Возможность образования феррита натрия  $NaFeO_2$  была доказана расчетами для 2-компонентной системы  $Fe_2O_3/Na_2CO_3$ . При температуре 1473 К наблюдается разложение  $Fe_2O_3$  с образованием твердой фазы феррита натрия  $NaFeO_2$ . Полное разложение  $Fe_2O_3$  установлено только при 1673 К.

Таблица 1

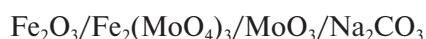
**Фазовый состав исходного и отработанного образцов катализатора Perstorp Formox**

Кристаллическая фаза	Номер фазы по базе PDF-2	Содержание, мас. %	
		в исходном катализаторе	в отработанном катализаторе
$Fe_2Mo_3O_{12}$	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

Равновесный состав исследуемой системы в воздушной газовой среде при начальном массовом соотношении  $Fe_2O_3/Fe_2(MoO_4)_3/MoO_3/Na_2CO_3=1:3,5:4,5:12$ 

Т, К	Мольный состав компонентов смеси, моль/кг							
	$Fe_2(MoO_4)_3$	$Fe_2O_3$	$Na_2CO_3$	$MoO_3$	$Mo_2O_6$	$Mo_3O_9$	$Mo_4O_{12}$	$Mo_5O_{15}$
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	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$

Смоделированный равновесный состав исследуемой системы хорошо подтверждается данными рентгенофазового анализа спека, полученного при прокаливании смеси



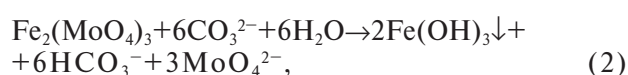
с массовым соотношением 1:3,5:4,5:12. Для достижения равновесного состава прокалывание проводили при 773 К в течение 48 ч. На дифрактограмме наблюдали рефлексы трех кристаллических фаз: молибдата железа, триоксида молибдена и карбоната натрия. Очевидно, что отсутствие рефлексов  $Fe_2O_3$  обусловлено его расходом по реакции (1).

Качественные изменения дифрактограмм наблюдали для образцов, которые прокалывали при температуре 923 К. Установлено, что отжиг при этой температуре даже в течение 1,5 ч приводит к заметному спеканию частиц. При этом они изменяют цвет, так как на их поверхностях образуются игольчатые кристаллы, так называемой, молибденовой сини. Согласно данным рентгенофазового анализа, интенсивности рефлексов  $MoO_3$  в таких образцах снижаются, в то время как увеличиваются интенсивности рефлексов фазы  $Fe_2(MoO_4)_3$ . Очевидно, что снижение содержания молибдена в катализаторе после отжига при температуре 923 К хорошо объясняется протеканием процессов сублимации и перекристаллизации оксида молибдена.

Таким образом, термодинамическое моделирование показало, что спекание соды с молибдатом железа не вызывает его разложения даже при  $T=1273$  К. Наблюдаемое уменьшение содержания конденсированного  $MoO_3$  при температурах более 900 К хорошо объясняется его способностью к сублимации. Это свойство молибдена лежит в основе термического способа его извлечения. Главное преимущество термической возгонки заключается в возможности получения химически чистого триоксида молибдена. Однако такой способ имеет и недостатки, к которым кроме высоких энергетических затрат следует отнести относительно невысокую

степень извлечения молибдена. По данным авторов [14] реальное извлечение молибдена способом термической возгонки составляет лишь ~70%. Поэтому остающиеся шлаки рекомендуется подвергать дополнительной гидрометаллургической переработке.

Анализ литературных источников, в которых указывается на возможность повышения эффективности гидрометаллургического извлечения молибдена при предварительном спекании оксидного сырья с содой, показал, что для лучшего смешения соды с перерабатываемым сырьем ее предварительно растворяют в небольшом количестве воды. Как известно, карбонатионы в водном растворе подвергаются гидролизу, в результате которого образуются ОН-ионы. Теоретически и экспериментально доказано [11,15], что гидроксид-ионы могут эффективно разлагать молибдат железа вследствие образования малорастворимого гидроксида железа. Согласно суммарной реакции для стадий гидролиза и разложения молибдата железа:



образование осадка гидроксида железа смещает равновесие реакции вправо, что увеличивает степень превращения карбонат-ионов и способствует дальнейшему разложению молибдата железа.

Таким образом, процесс выщелачивания начинается, по сути, уже на стадии смешения железо- и молибденсодержащего сырья с раствором соды. Очевидно, что в процессе последующего прокалывания гидроксид железа дегидратируется с образованием фазы оксида железа. Этот процесс сопровождается уменьшением объема и, как следствие, растрескиванием его слоя, что освобождает поверхность частицы  $Fe_2(MoO_4)_3$  для последующего взаимодействия с выщелачивающим раствором. В подтверждение этого вывода на рис. 2 показаны электронно-микроскопические снимки гранулы железо-молибденового катализатора, обработанного 0,1 М

раствором соды, промытого дистиллированной водой и высушенного под вакуумом в течение 24 ч.

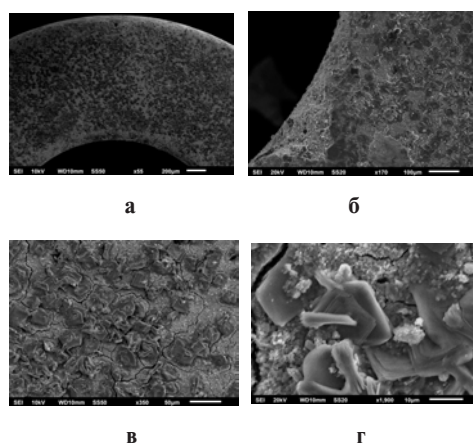


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности гранулы железо-молибденового катализатора после обработки 0,1 М раствором соды и высушивания в условиях вакуума (а –  $\times 55$ ; б –  $\times 170$ ; в –  $\times 350$ ; г –  $\times 1900$ )

Согласно представленным фотографиям, после высушивания слой гидроксида железа рассыпается на отдельные частицы, освобождая при этом часть поверхности катализатора.

Таким образом, эффект ускорения выщелачивания молибдена после спекания сырья с содой хорошо объясняется двумя факторами: во-первых, частичным извлечением молибдена уже на стадии смешения сырья с водным раствором соды и, во-вторых, последующим «обновлением» поверхности частиц от слоя гидроксида железа в процессе прокаливании.

Для экспериментального подтверждения этого вывода были проведены исследования по выщелачиванию молибдата железа без предварительного прокаливании с содой и после такого прокаливании. Полученные результаты сопоставлены на рис. 3 в виде кинетических кривых  $X(t)$ , где  $X$  – степень превращения, которую рассчитывали по содержанию молибдена в растворе в данный момент отбора пробы раствора. Перед прокаливанием один образец молибдата железа (с массой 1,0 г) смешивали с 5-кратным избытком безводного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , который предварительно тщательно перетирали в ступке. Смесь второго такого же образца молибдата железа с содой готовили в том же соотношении, но соду предварительно растворяли в 10 мл воды. Оба образца прокалывали одновременно в муфельной печи в течение 1 ч при температуре 773 К. После охлаждения образцы подвергали выщелачиванию в модельном реакторе с 50 мл воды. Образец молибдата железа, который не смешивали с содой и не подвергали спеканию, выщелачивали 1,0 М раствором соды в количестве 50 мл. При выборе такой концентрации

раствора исходили из того, чтобы содержание соды в этом эксперименте совпадало с ее содержанием в экспериментах с прокаленными образцами смесей молибдата железа с содой.

Согласно данным рис. 3, во всех экспериментах наблюдается закономерное увеличение степени превращения по мере увеличения продолжительности выщелачивания. Однако, если для кривой (3), которая получена для выщелачивания смеси молибдата железа с водным раствором соды, принять, что  $X=0$  при  $t=0$ , то на зависимости  $X(t)$  будет наблюдаться аномально резкий излом при  $t \sim 10$  мин. По нашему мнению, кривая (3) должна начинаться не с нуля, а со значения  $X \sim 60\%$ , поскольку часть молибдата железа была подвергнута химическому превращению в соответствии с уравнением реакции (2) еще до начала прокаливании. К сожалению, экспериментально определить это значение  $X$  при  $t=0$  не представляется возможным. Также особенностью данных на рис. 3 является то, что степень превращения молибдата железа в его смеси с раствором соды после прокаливании значительно выше, чем в других изученных образцах. Поскольку добавление воды к смеси молибдата железа с содой перед прокаливанием значительно увеличивает эффективность последующего процесса выщелачивания, то воду в данном случае можно рассматривать в качестве особого «активатора» процесса спекания смесей соды и молибдата железа.

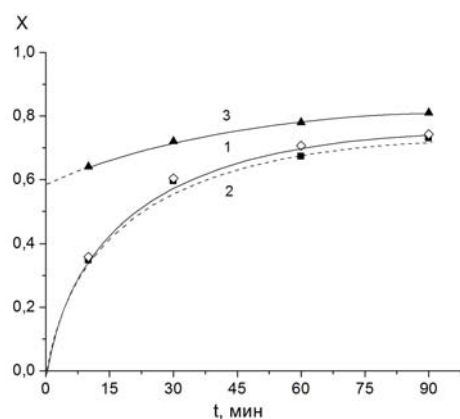


Рис. 3. Кинетические кривые для процесса выщелачивания молибдата железа 1,0 М раствором соды (1) и водой (2,3): 1 – молибдат железа без предварительного прокаливании с содой; 2 – прокаленная смесь молибдата железа с содой, приготовленная без добавления воды; 3 – прокаленная смесь молибдата железа с содой, приготовленная с добавлением воды. (Температура прокаливании 773 К, время прокаливании 1 ч, массовый модуль спека  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{Na}_2\text{CO}_3=1:5$ , модуль реакционной смеси Т:Ж=1:50 г/мл, скорость перемешивания раствора в реакторе 300 об./мин)

Таким образом, проведенные эксперименты хорошо подтверждают выше описанное предположение о возможном механизме влияния стадии предварительного спекания с содой на эффективность процесса выщелачивания молибдена. Очевидно, что подробный анализ преимуществ такого способа интенсификации процесса передела железо- и молибденсодержащего сырья требует проведения конкретных технико-экономических расчетов всех энергетических и временных затрат.

#### Выводы

Термодинамический анализ системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  в интервале температур 473–1273 К показал, что в конденсированном состоянии находятся только  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{MoO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Отсутствие оксида железа объясняется его химическим взаимодействием с  $\text{MoO}_3$ . При температуре выше 873 К подтверждена возможность сублимации  $\text{MoO}_3$  с образованием в газовой фазе его полимерных форм состава  $\text{Mo}_n\text{O}_{3n}$  (где  $n=2\div 5$ ). В отличие от  $\text{MoO}_3$ , содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  во всем изученном диапазоне температур не изменяется, что свидетельствует о невозможности разложения молибдата железа способом спекания с кальцинированной содой.

Впервые показано, что спеканием молибдата железа с содой можно повысить эффективность выщелачивания молибдена только в случае использования водных растворов соды. Механизм этого явления заключается в химическом разложении молибдата железа в водном растворе соды с образованием слоя гидроксида железа на его поверхности, препятствующего извлечению молибдена. При последующем прокаливании гидроксид железа дегидратируется, его слой разрушается, и поверхность молибдата железа освобождается для дальнейшего превращения.

Таким образом, рассматриваемый прием спекания железо- и молибденсодержащего сырья с кальцинированной содой позволяет интенсифицировать процесс выщелачивания за счет разделения его на две стадии: частичного выщелачивания водным раствором соды при смешении с сырьем и последующего полного выщелачивания в условиях «обновленной» поверхности его частиц.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Медведев А.С., Малочкина Н.В., Балгаева Ф.Ш. Способы переработки отработанных катализаторов // Цветные металлы. – 2007. – № 6. – С.78-82.
2. Разработка методов квалифицированного использования отработанных железистоокисных катализаторов де-

гидрирования алкилароматических и олефиновых углеводородов / Е.Г. Степанов, А.В. Кужин, Д.В. Качалов, Г.Р. Котельников // Известия Вузов. Сер. Химия и хим. технология. – 2003. – Т.46. – № 9. – С.68-71.

3. Михнев А.Д., Пашков Г.Л., Дроздов С.В. Извлечение молибдена и никеля из отработанных катализаторов // Цветные металлы. – 2000. – № 11-12. – С.90-93.

4. Пат. 2296802 RU. Способ извлечения молибдена из молибденсодержащего огарка // Г.Н. Кожевников, Ф.Г. Ситдииков, А.Г. Водопьянов. – № 2005121798/02; Заявл. 11.07.2005; Опубл. 10.04.2007. – Бюл. №10. – 5 с.

5. Kar B.V., Datta P., Misra V.N. Spent catalyst: secondary source for molybdenum recovery // Hydrometallurgy. – 2004. – Vol.71. – P.87-92.

6. 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.

7. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.

8. Трусов Б.Г. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах (АСТРА.4/pc). – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1994. – 50 с.

9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. изд.: В 4 т. / Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. – 3-е изд. – М.: Наука, 1978–1982.

10. Determination of standard Gibbs energies of formation of  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Fe}_2\text{MoO}_4$ , and  $\text{FeMoO}_4$  of the Fe–Mo–O ternary system and m phase of the Fe–Mo binary system by electromotive force measurement using a  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized  $\text{ZrO}_2$  solid electrolyte / Koichiro Koyama, Masao Morishita, Tomohiro Harada et al. // Metallurgical and Materials Transactions. – 2003. – Vol.34. – P.653-659.

11. Извлечение молибдена из отработанного железомолибденового катализатора способом “мокрого” выщелачивания / И.С. Самчилеев, И.В. Скар, А.Н. Абрамова, Н.В. Николенко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 5. – С.155-162.

12. Andersson A., Hermelind 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.

13. Костынюк, А.О., Николенко Н.В. Термодинамический анализ процесса получения железо-молибденового катализатора конверсии метанола в формальдегид // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 2. – С.109-113.

14. Медведев А.С., Малочкина Н.В. Возгонка триоксида молибдена из отработанных катализаторов гидроочистки нефтепродуктов // Цветные металлы. – 2007. – № 6. – С.78-82.

15. Расчет термодинамического равновесия системы  $\text{Fe}^{3+}/\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}^+(\text{OH}^-)/\text{H}_2\text{O}$  и выбор рациональных условий осаждения молибдата железа / Н.В. Николенко, А.О. Костынюк, Ю.В. Калашников, Е.А. Черемис // Журн. прикл. химии. – 2012. – Т.85. – № 12. – С.1924-1930.

Поступила в редакцию 14.04.2015

THE THERMODYNAMIC ANALYSIS OF SINTERING PROCESS OF MOLYBDENUM-CONTAINING AND IRON-CONTAINING RAW MATERIAL WITH SODA ASH

N.V. Nikolenko, I.S. Samchileev, A.S. Kachalova, A.O. Kostynyuk  
Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

A thermodynamic modeling of chemical transformations in the mixture of iron(III) and molybdenum(VI) oxides, iron(III) molybdate and sodium carbonate is performed in this work. Only  $Fe_2(MoO_4)_3$ ,  $MoO_3$  and  $Na_2CO_3$  are found in the condensed state. The absence of iron oxide is due to its chemical interaction with  $MoO_3$ . We confirmed that the sublimation of  $MoO_3$  can proceed with the formation of its polymeric forms  $Mo_nO_{3n}$  (where  $n$  is 2 to 5) in the gaseous phase at temperatures above 873 K. As opposed to  $MoO_3$ , the contents of  $Na_2CO_3$  and  $Fe_2(MoO_4)_3$  in the entire investigated temperature range do not change which indicates that iron molybdate cannot be decomposed by its sintering with soda ash. The results of the calculations of equilibrium composition of the system under study are confirmed by the data of X-ray diffraction. We concluded that the sintering of iron molybdate with soda ash allows improving molybdenum leaching efficiency only in case of the use of aqueous solutions of soda ash. The mechanism of this phenomenon is proposed and experimentally proven; in accordance with this mechanism, a chemical decomposition of iron molybdate occurs in an aqueous solution of sodium hydroxide to form a layer of iron hydroxide on the surface which prevents the molybdenum extraction. In the course of a subsequent calcination, iron hydroxide is dehydrated, its layer is destroyed, and the surface of iron molybdate is released for a further transformation.

**Keywords:** molybdenum; iron molybdate; soda ash; thermodynamics; leaching.

REFERENCES

1. Medvedev A.S., Malochkina N.V., Balgaeva F.S. Sposoby pererabotki otrabotannykh katalizatorov [The methods of processing of spent catalysts]. *Tsvetnye Metally*, 2007, no. 6, pp. 78-82. (in Russian).
2. Stepanov E.G., Kuzhin A.V., Kachalov D.V., Kotelnikov G.R. Razrabotka metodov kvalifitsirovannogo ispol'zovaniya otrabotannykh zhelezooksidnykh katalizatorov degidrirvaniya alkilaromaticeskikh i olefinovykh uglevodородов [The development of methods for qualified usage of waste iron oxide catalysts dehydrogenation of alkyl aromatic and olefin hydrocarbons]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2003, vol. 46, no. 9, pp. 68-71. (in Russian).
3. Mikhnev A.D., Pashkov G.L., Drozdov S.V. Izvlechenie molibdena i nikelya iz otrabotannykh katalizatorov [The extraction of molybdenum and nickel from spent catalysts]. *Non-Ferrous Metals*, 2000, no. 11-12, pp. 90-93. (in Russian).
4. Kozhevnikov G.N., Sitdikov F.G., Vodopyanov A.G., Sposob izvlecheniya molibdena iz molibdensoderzhashchego ogarka [The method of the extraction of molybdenum from the molybdenum-containing slag]. Patent RU, no. 2296802, 2007. (in Russian).
5. Kar B.B., Datta P., Misra V.N. Spent catalyst: secondary source for molybdenum recovery. *Hydrometallurgy*, 2004, vol. 71, pp. 87-92.
6. 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 used catalyst solutions of sodium carbonate]. *Chemical Technology*, 2006, no. 11, pp. 23-26. (in Russian).
7. Vatolin N.A., Moiseev G.K., Trusov B.G., *Termodinamicheskoe modelirovanie v vysokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemakh* [Thermodynamic modeling in high-temperature inorganic systems]. Metallurgiya, Moscow, 1994. 352 p. (in Russian).
8. Trusov B.G., *Modelirovanie khimicheskikh i fazovykh ravnesiy pri vysokikh temperaturakh (ASTRA.4/rs)* [Modeling of chemical and phase equilibria at high temperatures (ASTRA.4/rs)]. Bauman MGTU Publishers, Moscow, 1994. p. 50. (in Russian).
9. Gurvich L.V., Veyts I.V., Medvedev V.A., *Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshchestv* [Thermodynamic properties of individual substances]. Nauka, Moscow, 1978-1982. (in Russian).
10. Koyama K., Morishita M., Harada T. Determination of standard Gibbs energies of formation of  $Fe_2Mo_3O_{12}$ ,  $Fe_2Mo_3O_8$ ,  $Fe_2MoO_4$ , and  $FeMoO_4$  of the Fe-Mo-O ternary system and  $m$  phase of the Fe-Mo binary system by electromotive force measurement using a  $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$  solid electrolyte. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2003, vol. 34, pp. 653-659.
11. Samchileev I.S., Sknar I.V., Abramova A.N., Nikolenko N.V. Izvlechenie molibdena iz otrabotannogo zhelezomolibdenovogo katalizatora sposobom «mokrogo» vyshchelachivaniya [The 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).
12. 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.
13. Kostynyuk, A.O., Nikolenko N.V. Termodinamicheskii analiz protsessa polucheniya zhelezo-molibdenovogo katalizatora konversii metanola v formal'degid [Thermodynamic analysis of the process of obtaining iron- molybdenum catalyst for the conversion of methanol to formaldehyde]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2011, vol. 2, pp. 109-113. (in Russian).
14. Medvedev A.S., Malochkina N.V. Vozgonka trioksida molibdena iz otrabotannykh katalizatorov gidroochistki nefteproduktov [The sublimation of molybdenum trioxide from spent hydro-treated catalysts of petroleum products]. *Tsvetnye Metally*, 2007, no. 6, pp. 78-82. (in Russian).
15. Nikolenko N.V., Kostynyuk A.O., Kalashnikov Yu.V., Cheremis E.A. Raschet termodinamicheskogo ravnesiya sistema  $Fe^{3+}/MoO_4^{2-}/H^+(OH^-)/H_2O$  i vybor ratsional'nykh usloviy osazhdeniya molibdata zheleza [The calculation of thermodynamic equilibrium of  $Fe^{3+}/MoO_4^{2-}/H^+(OH^-)/H_2O$  and the choice of rational conditions of deposition of iron molybdate]. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 2012, vol. 85, no. 12, pp. 1924-1930. (in Russian).