

(in Russian).

7. Sokolov L.B., Gerasimov V.D., Savinov V.M., *Termostoikie aromatische poliamidy* [Thermostable aromatic polyamides]. Khimiya, Moscow, 1967. 462 p. (in Russian).

8. Kabat O.S., Sytar V.I., Evdokimenko N.M. Polimernye kompozitsionnye materialy na osnove aromatische poliamida i vysokodispersnykh kremnezemov [Polymeric composite materials based on aromatic polyamides and high-dispersed silica]. *Polimernyi Zhurnal*, 2011, vol. 4, pp. 37-42. (in Russian).

9. Kabat O.S., Sytar V.I., Dudka A.N. Issledovanie svoystv tribotekhnicheskikh kompozitov na osnove fenilona i fluoroplasta [Investigations of tribotechnical properties of composites based on phenilon and teflon]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2010, vol. 2, pp. 57-60. (in Russian).

10. Sitar V.I., Burja A.I., Burmistr M.V., Danilin D.S., Kabat O.S. Issledovanie svoystv mnogokomponentnykh sistem na osnove aromatische poliamidov [Investigations of properties of composites based on aromatic polyamides]. *Novyny Nauky Pridniprova*, 2003, vol. 5, pp. 91-96. (in Russian).

11. Sytar V.I., Burja A.I., Dudka A.N., Danilin D.S. Termostoikie tribotekhnicheskii materialy na osnove modifitsirovannykh aromatische poliamidov i uglerodnykh napolnitelei [Thermostable tribotechnical materials based on aromatic polyamides and carbon]. *Problemy Tribologii*, 2003, vol. 3-4, pp. 145-148. (in Russian).

12. *Entsiklopediya polimerov* [Encyclopedia of polymers]. Sovetskaya Entsiklopediya Publishers, Moscow, 1977, vol. 3, pp. 636-637. (in Russian).

13. Arzamasov B.N., Solov'eva T.V., *Spravochnik po konstruksionnym materialam: spravochnik* [Reference-book on constructional materials]. MG TU im. Baumana Publishers, Moscow, 2005. 640 p. (in Russian).

14. Kandary S.A., Ali A.A.M., Ahmad Z. Morphology and thermo-mechanical properties of compatibilized polyimide-silica nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, vol. 98, pp. 2521-2531.

15. Chen B.-K., Chiu T.-M., Tsay S.-Y. Synthesis and characterization of polyimide/silica hybrid nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, vol. 94, pp. 382-393.

УДК 66.061.34:546.723+546.776

Н.В. Николенко, И.С. Самчилеев, Р.И. Захаров, В.Л. Коваленко

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННОГО ЖЕЛЕЗО-МОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

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

Рассчитаны диаграммы растворимости для кислородных соединений системы Fe(III)–Mo(VI) в интервале pH 0–14. При расчете растворимости осадков учитывали реакции гидролиза ионов железа(III) и молибдат-ионов, протонизации молекул H_2MoO_4 , а также комплексообразования ионов Fe(III) с гидроксид-ионами. Установлено, что наибольшую растворимость $Fe_2(MoO_4)_3$ возможно обеспечить в щелочных растворах: при $pH > 7$ наиболее стабильной твердой фазой становится $Fe(OH)_3$, а осадок H_2MoO_4 полностью растворяется. Показано, что по причине увеличения растворимости $Fe(OH)_3$ при $pH > 13$ возможно загрязнение целевого продукта – соли молибдена – примесями железа. На основании термодинамического и кинетического анализа показано, что для извлечения молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора рационально использовать концентрированный раствор аммиака. Сделан вывод, что химическая модель такого передела отработанного катализатора включает три реакции: аммиачное разложение отработанного катализатора, дегидратацию гидроксида железа и осаждение молибдата аммония в форме гептамолибдата аммония. Рассмотрены операционная и технологическая модели процесса переработки отработанного катализатора способом аммиачного выщелачивания с получением гептамолибдата аммония и железоксидного пигмента.

Ключевые слова: молибдат железа(III), растворимость, выщелачивание, отработанный катализатор.

Введение

Известные способы выделения молибдена из отработанных молибденосодержащих катализаторов возможно разделить на две группы: пирометаллургические и гидрometаллургические [1,2]. Первая группа способов основана на тер-

мической возгонке триоксида молибдена при температурах выше $800^\circ C$. Доказано, что такое извлечение молибдена целесообразно при его относительно высоком содержании в перерабатываемом сырье. Реальное извлечение молибдена в возгон не превышает 70%, в связи с чем

образующиеся шлаки необходимо подвергать дополнительному выщелачиванию молибдена. Лучшими технико-экономическими показателями обладают гидрометаллургические способы переработки молибденсодержащего сырья, так как обеспечивают извлечение до 90% молибдена. Для выщелачивания предлагается использовать кислоты (серную, соляную, азотную) или растворы соды (кальцинированную, каустическую) и аммиака [3–6].

Проведенные нами исследования [7] по кислотному переделу отработанных молибденсодержащих катализаторов на основе молибдата железа показали, что их кислотное разложение азотной или соляной кислотами нецелесообразно, так как требуемая степень разделения железа и молибдена не достигается. Выделение молибдена из такого катализатора кислотным разложением возможно только растворами серной кислоты в присутствии избытка сульфата натрия, необходимого для связывания ионов Fe(III) в комплекс. При этом концентрация сульфат-ионов должна поддерживаться на уровне не менее 0,8 моль/л, а кислотность раствора – не более 0,1 моль/л по причине растворимости осадка гидратированного триоксида молибдена в сильноокислых растворах. После кислотного разложения осадок триоксида молибдена необходимо промывать растворами серной кислоты для удаления примеси соли железа, а для получения молибденовой соли потребуется последующее его растворение в щелочных растворах. Поэтому был сделан вывод, что предпочтение следует отдавать щелочным способам переработки отработанных молибденсодержащих катализаторов. В этом случае не потребуется проводить дополнительную стадию переосаждения, а осадок гидроксида железа возможно будет промывать для удаления примеси соли молибдена непосредственно водой.

В настоящей работе исследовали возможность переработки железо-молибденового катализатора конверсии метанола в формальдегид, который представляет собой смесь молибдата железа(III) с триоксидом молибдена. В процессе эксплуатации при температурах 250–350°C катализатор постепенно разлагается с высвобождением фазы оксида железа(III), а часть молибдена необратимо теряется [8]. Целью работы была выбрана задача сравнительного анализа эффективности применения щелочных реагентов (соды, щелочи и аммиака) для извлечения молибдена из отработанного оксидного железо-молибденового катализатора. На основании полученных данных предложена технологическая схема комплексной переработки отработанного железо-молибденового катализатора.

Методика экспериментов

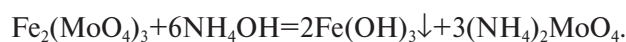
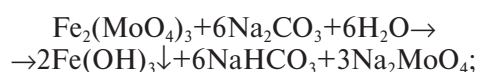
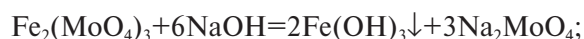
В экспериментах использовали отработанный железо-молибденовый катализатор фирмы Perstorp Formox следующего состава, мас. %: Fe₂Mo₃O₁₂ – 29,3; MoO₃ – 20,3; FeMoO₄ – 44,2 и Fe₂O₃ – 6,30. Размер гранул – 2×4 мм. Для удаления остатков органических загрязнений (полимерных форм формальдегида) отработанный катализатор предварительно подвергали термической обработке при 400–500°C в течение 1 ч в токе воздуха. После такой термообработки рефлексы фазы FeMoO₄ не обнаруживались, что объясняется окислением двухвалентного железа до трехвалентного.

Исследования кинетики процесса выщелачивания проводили в модельном циркуляционном реакторе с неподвижной твердой фазой. Навеску катализатора массой 1,00 г помещали в трубку реактора с внутренним диаметром 10 мм и фиксировали с двух сторон пористыми полимерными фильтрами. Объем жидкой фазы модельного реактора составлял 50 см³. Раствор выщелачивающего реагента прокачивали насосом через слой зерен катализатора с объемной скоростью 200 см³/мин. Для поддержания постоянной температуры реактор помещали в водяную баню объемом 10 дм³.

Исследования процесса выщелачивания в укрупненном масштабе проводили в реакторе с пропеллерной мешалкой и объемом реакционной зоны 7 дм³. В 25%-ный раствор аммиака объемом 5 дм³ при постоянном перемешивании при скорости 300 об./мин вносили 1,0 кг катализатора и проводили выщелачивание в течение 1 ч при комнатной температуре. Затем суспензию фильтровали под вакуумом. Раствор выпаривали до суха для получения гептамолибдата аммония, а осадок гидроксида железа высушивали при 110°C и затем прокаливали при температуре 300°C. Полученные продукты анализировали на содержание молибдена и железа.

Результаты и их обсуждение

Разложение молибдата железа щелочными реагентами может быть описано следующими уравнениями [9,10]:



Очевидно, что эти реакции позволяют разделить ионы железа и молибдена за счет образования малорастворимого осадка Fe(OH)₃ и относительно хорошо растворимых солей молибдена. Как известно, оптимизация процессов ра-

створения возможна на основании анализа данных диаграмм растворимости, построенных в координатах $\lg S(\text{pH})$, где S – концентрация насыщенного раствора. При расчете растворимости осадка $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ учитывали реакции гидролиза ионов железа(III) и молибдат-ионов, протонизации молекул H_2MoO_4 , а также комплексообразования ионов $\text{Fe}(\text{III})$ с гидроксид-ионами. Расчет растворимости $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ проводили по формуле [11]:

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

где ПР – произведение растворимости молибдата железа, K_i – константы диссоциации (K_1, K_2) и протонизации (K_3, K_4) молибденовой кислоты, β_i – константы полной диссоциации гидроксокомплексов железа(III) с соответствующим числом OH -лигандов.

Из-за отсутствия справочных данных величины произведений растворимости осадков $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{ПР}=10^{-50}$) и $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{ПР}=10^{-13}$) рассчитывали на основании экспериментального определения концентраций их насыщенных растворов [11,12]. Данные о константах устойчивости гидроксокомплексов железа взяты из [13]. В расчетах учитывали только мономерные формы гидроксокомплексов железа(III) и молибдат-ионов, и пренебрегали влиянием ионной силы исследуемых растворов. Полагали, что процессы полимеризации из-за относительно низких концентраций насыщенных растворов исследуемых осадков не влияют существенным образом на их растворимость.

Согласно проведенным расчетам, наибольшую растворимость $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ возможно обеспечить в щелочных растворах (рис. 1). При $\text{pH} > 7$ наиболее стабильной твердой фазой становится $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а осадок H_2MoO_4 полностью растворяется.

Исследования кинетики щелочного разложения молибдата железа растворами соды, щелочи и аммиака подробно рассмотрены в работах [9,10]. Показано, что математической моделью исследуемого процесса может быть модель «сжимающегося ядра» с лимитирующей стади-

ей диффузии через слой твердого продукта [14]. Время полного превращения твердого реагента (т.е. полного извлечения молибдена в раствор) в рамках этой модели обратно пропорционально концентрации реагента в ядре потока жидкой фазы:

$$t_{\text{п}} = \frac{R_0^2 n_0}{6DC_0},$$

где R_0 – начальный радиус частицы твердого реагента, n_0 – ее молярная плотность, D – коэффициент диффузии, C_0 – концентрация реагента в ядре потока жидкой фазы.

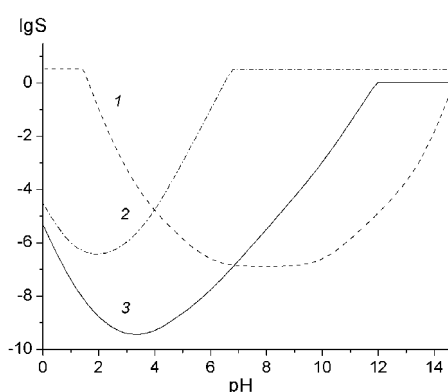


Рис. 1. Диаграммы растворимости осадков $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (1), H_2MoO_4 (2) и $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (3)

Согласно этому уравнению, зависимость $t_{\text{п}}(1/C_0)$ линейна и при одинаковых размерах частиц твердой фазы тангенс угла наклона такой прямой обратно пропорционален коэффициенту диффузии. Меньшее значение тангенса угла наклона указывает на большее значение коэффициента диффузии и, следовательно, на более быстрое протекание процесса выщелачивания. Установлено, что для всех изученных реагентов зависимости $t_{\text{п}}(1/C_0)$ линейны и проходят через начало координат (рис. 2). Из сравнения углов наклона этих прямых следует, что эффективность (скорость) процесса разложения молибдата железа растворами реагентов с равными концентрациями изменяется в ряду: $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NH}_4\text{OH}$.

Таким образом, наиболее интенсивно процесс выщелачивания молибдена протекает в случае использования растворов NaOH . Очевидно, что интенсифицировать процесс выщелачивания молибдена возможно за счет применения ее концентрированных растворов NaOH . Однако увеличение концентрации щелочи возможно только до определенных пределов по причине возможного ухудшения качества целевого продукта из-за его загрязнения примесями железа.

Согласно данным рис. 1, с ростом pH увеличивается растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и поэтому применение для выщелачивания растворов NaOH с концентрациями выше 1 моль/л ($\text{pH} \geq 14$) приведет к накоплению в растворе значительного количества примеси железа. На стадии кристаллизации молибдата натрия такая примесь соли железа также перейдет в осадок, ухудшая качество получаемого реактива.

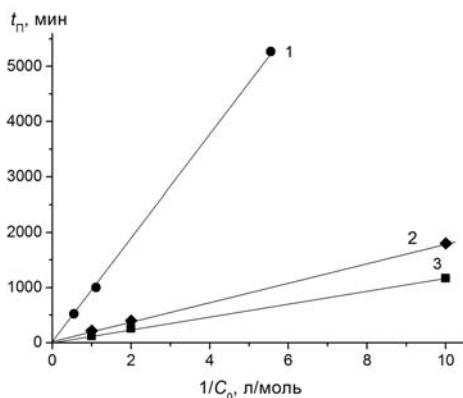


Рис. 2. Зависимость времени полного превращения твердого реагента от обратной концентрации выщелачивающего раствора: 1 – NH_4OH ; 2 – Na_2CO_3 ; 3 – NaOH

В отличие от растворов NaOH , в процессе содового выщелачивания молибдена кислотность растворов не будет превышать $\text{pH} \sim 12$ по причине относительно малой растворимости Na_2CO_3 ((при 20°C растворимость соды в воде составляет 17,7 мас.% или 1,99 моль/л). На рис. 3 показаны примеры изменения кислотности в процессе разложения молибдата железа 1 и 2 М растворами Na_2CO_3 . В расчетах учитывали, что по мере протекания процесса выщелачивания в растворе накапливаются ионы HCO_3^- , которые влияют на равновесие реакции гидролиза Na_2CO_3 , а значит и на концентрацию OH^- ионов. Поскольку содержание ионов HCO_3^- определяется степенью превращения молибдата железа, то данные по изменению pH были сопоставлены со степенью превращения $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Согласно рис. 3, с ростом степени превращения молибдата железа pH растворов изменяется от 12,3 до 7. Как следует из диаграммы растворимости гидроксида железа (рис. 1, кривая 1), уже при $\text{pH} \leq 11$ концентрация ионов железа в растворе остается на уровне не более 10^{-6} моль/л. Таким образом можно сделать вывод, что применение растворов кальцинированной соды для выщелачивания молибдена из молибдата железа позволит гарантированно избежать загрязнения растворов примесью железа.

Таким образом, сода по сравнению со ще-

лочью представляется лучшим реагентом для выщелачивания молибдена из железосодержащего сырья. По окончании выщелачивания в растворе будет содержаться смесь молибдата и карбоната натрия. Для их последующего разделения необходимо будет проводить кислотное разложение соды с осаждением молибдена в виде малорастворимого $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

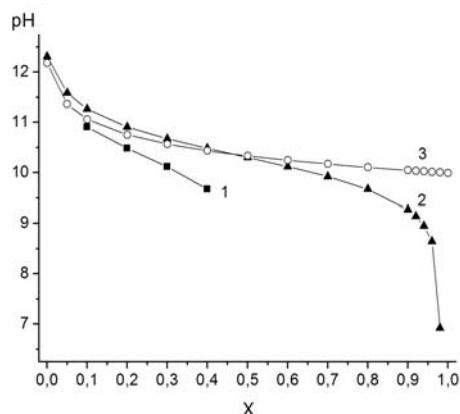


Рис. 3. Изменение pH растворов в процессе разложения молибдата железа 1,0 и 2,0 М растворами соды (кривые 1 и 2) и 13,5 М раствором аммиака (кривая 3) в зависимости от степени превращения при соотношении Т:Ж=1:5 кг/л

Избежать стадии нейтрализации щелочного раствора молибдена возможно, по нашему мнению, при аммиачном выщелачивании. На рис. 3 показано изменение pH в процессе выщелачивания молибдата железа 25%-ным раствором аммиака. При соотношении Т:Ж=1:5 г/мл концентрация OH^- ионов в таком растворе аммиака в процессе выщелачивания приблизительно такая же, как и в насыщенном растворе соды, а при $X > 0,5$ становится даже больше. Резкое уменьшение pH раствора соды обусловлено ее расходом в реакции с молибдатом железа, что потребует увеличения ее содержания в процессе выщелачивания или уменьшения задаваемого соотношения Т:Ж.

По окончании аммиачного выщелачивания растворы будут содержать смесь молибдата аммония с избытком аммиака, который возможно легко отделить на стадии выпаривания растворов при их кристаллизации. Преимуществом аммиачного выщелачивания также является то, что поддержание кислотности на уровне $\text{pH} \sim 10$ гарантированно позволяет избежать загрязнения выщелачивающих растворов солями железа. Также следует отметить, что согласно данным рис. 2, при использовании 25%-ного раствора аммиака время полного превращения молибдата железа возможно уменьшить на порядок.

Таким образом, анализ известных спосо-

бов выщелачивания молибдена показывает, что лучшим реагентом следует считать концентрированный раствор аммиака.

Для апробации такого способа переработки отработанного железо-молибденового катализатора были проведены эксперименты по выщелачиванию в укрупненном масштабе: масса катализатора – 1 кг, объемом реакционной зоны – 7 дм³. Время проведения процесса выщелачивания – 60 мин. После фильтрования суспензии раствор выпаривали до суха для получения гептамолибдата аммония, а осадок гидроксида железа высушивали при 110⁰С и затем прокаливали при температуре 300⁰С и подвергали помолу в шаровой мельнице.

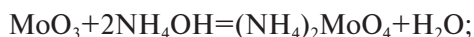
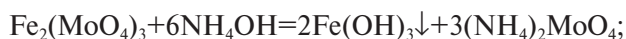
Анализ полученной соли молибдена на содержание молибдена показал, что степень его извлечения составила 92%. По химическим показателям (содержание молибдена, сульфатов, железа и нерастворимых примесей) полученная соль гептамолибдата аммония соответствует требованиям ГОСТ 3765-78.

Второй целевой продукт – оксид железа(III) – по своим показателям после хорошо соответствует ГОСТ 8135-74 для красного железистого пигмента. По данным РФА полученный оксид железа имеет гексагональную структуру α-Fe₂O₃. Его координаты цвета в системе XYZ составили: 22, 17, 4. Маслосмкость полученных образцов оксида железа составила 40 г/100 г пигмента, рН водной суспензии – 6,5.

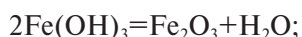
На основании проведенных исследований разработана химическая, операционная и технологическая модели комплексной переработки отработанного оксидного железо-молибденового катализатора с получением гептамолибдата аммония и пигментного оксида железа.

Химическая модель:

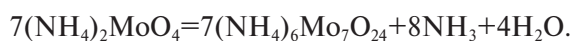
1) Аммиачное разложение отработанного катализатора:



2) Дегидратация гидроксида железа:



3) Выделение молибдена из аммиачного раствора в форме гептамолибдата аммония:



Операционную модель данного ХТП можно рассматривать в виде следующих операций (стадий):

1. Проведение процесса аммиачного выще-

лачивания молибдена;

2. Отделение осадка гидроксида железа от раствора и его промывка раствором аммиака;

3. Сушка гидроксида железа, его помол и финишная термическая обработка;

4. Выпаривание раствора молибдата аммония досуха с отгонкой воды и аммиака.

На основании операционной модели переработки отработанного железо-молибденового катализатора возможно предложить технологическую схему (рис. 4), которая позволит провести переработку отработанного железо-молибденового катализатора с получением товарной соли гептамолибдата аммония и красного железистого пигмента. В качестве базовой выбрана технологическая схема с применением периодического реактора смешения, реализация которой не требует разработки специального оборудования.

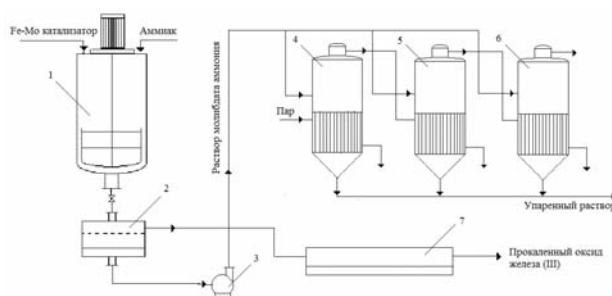


Рис. 4. Принципиальная схема переработки отработанного железо-молибденового катализатора: 1 – емкость для аммиачного разложения отработанного катализатора; 2 – вакуумный фильтр, 3 – насос; 4, 5 и 6 – выпарные аппараты; 7 – трубчатая печь

Выводы

Проведенные расчеты термодинамических диаграмм растворимости в системе Fe(III)–Mo(VI) показали, что наибольшую растворимость фазы Fe₂(MoO₄)₃ возможно обеспечить в щелочных растворах: при рН > 7 наиболее стабильной твердой фазой становится Fe(OH)₃, а осадок H₂MoO₄ полностью растворяется. Показано, что по причине увеличения растворимости Fe(OH)₃ при рН > 13 возможно загрязнение целевого продукта – соли молибдена – примесями железа.

На основании термодинамического и кинетического анализа процессов щелочного извлечения молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора доказано, что лучшим реагентом следует считать концентрированный раствор аммиака. Химическая модель аммиачной технологии передела отработанного катализатора включает три реакции: аммиачное разложение отработанного катализатора, дегидратацию гидроксида железа и осаждение молибдата аммония в форме гептамолибдата аммония.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li Zeng, Chu Yong Cheng. A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurization catalysts Part I: Metallurgical processes // *Hydrometallurgy*. – 2009. – Vol.98. – № 1-2. – P.1-9.
2. Li Zeng, Chu Yong Cheng. A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts. Part II: Separation and purification // *Hydrometallurgy*. – 2009. – Vol.98. – № 1-2. – P.10-20.
3. *Hydrometallurgical* processing and recovery of molybdenum trioxide from spent catalyst / Kyung Ho Park, Reddy B.R., Mohapatra D., Chul-Woo Nam // *Int. J. Miner. Process.* – 2006. – Vol.80. – № 2-4. – P.26-265.
4. Kyung Ho Park, Mohapatra D., Reddy B.R. Selective recovery of molybdenum from spent HDS catalyst using oxidative soda ash leach/carbon adsorption method // *J. Hazard. Mater.* – 2006. – Vol.138. – № 2. – P.311-316.
5. *Investigations* on the extraction of molybdenum and vanadium from ammonia leaching residue of spent catalyst / Yun Chen, Qiming Feng, Yanhai Shao, Guofan Zhang, Leming Ou, Yiping Lu // *Int. J. Miner. Process.* – 2006. – Vol.79. – № 1. – P.42-48.
6. Kar B.B., Murthy B.V.R., Misra V.N. Extraction of molybdenum from spent catalyst by salt-roasting // *Int. J. Miner. Process.* – 2005. – Vol.76. – № 3. – P.143-147.
7. *Сернокислотный* передел отработанного железо-молибденового катализатора. Термодинамический и кинетический анализ процесса выщелачивания / И.С. Самчилеев, А.Е. Кирпикина, Н.В. Николенко, А.О. Костынюк // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2014. – № 2. – С.43-49.
8. 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.
9. *Извлечение* молибдена из отработанного железо-молибденового 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.
10. *Выщелачивание* молибдена из отработанных катализаторов растворами кальцинированной соды / И.С. Самчилеев, А.Н. Калашникова, Н.В. Николенко, В.Л. Коваленко // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2015. – № 5. – С.15-24.
11. *The Calculation* of the Thermodynamic Equilibrium in the System $Fe^{3+}/MoO_4^{2-}/H^+(OH^-)/H_2O$ and Determination of the Reasonable Conditions for the Deposition of Iron Molybdate / N.V. Nikolenko, A.O. Kostynyuk, Yu.V. Kalashnikova, E.A. Cheremis // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2012. – Vol.85. – № 12. – P.1814-1819.
12. *Chemical* Precipitation of Iron(III) Molybdate + Molybdenum Trioxide Mixtures through Continuous Crystallization / M.V. Nikolenko, A.O. Kostynyuk, F. Goutenoire, Yu.V. Kalashnikov // *Inorganic Materials*. – 2014. – Vol.50. – № 11. – P.1140-1145.
13. Duan J., Gregory J. Coagulation by hydrolyzing metal salts // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2003. –

Vol.100-102. – P.475-502.

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

Поступила в редакцию 10.05.2016

COMPLEX PROCESSING OF THE SPENT IRON MOLYBDATE CATALYST

N.V. Nikolenko, I.S. Samchilev, R.I. Zakharov, V.L. Kovalenko
 Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

The solubility diagrams for oxygen compounds of the system Fe(III)–Mo(VI) were calculated in the pH range of 0 to 14. When calculating the solubility of precipitates, the hydrolysis reactions of iron(III) and molybdate ions, protonation of molecules H_2MoO_4 and the complexation between Fe(III) and hydroxide ions were taken into account. It has been established that the highest solubility of $Fe_2(MoO_4)_3$ can be provided in alkaline solutions, whereas the most stable solid phase is $Fe(OH)_3$ at $pH > 7$ and the precipitate of H_2MoO_4 is completely dissolved. The contamination of the end product (i.e. molybdenum salt) with iron impurities is possible at $pH > 13$ due to an increase in the solubility of $Fe(OH)_3$. On the basis of thermodynamic and kinetic analysis, it was concluded that the best reagent for optimum leaching of molybdenum from molybdenum- and iron-containing raw materials is concentrated ammonia solution. It is concluded that the chemical model of the spent catalyst treatment is included three reactions: ammonia decomposition of the spent catalyst, the dehydration of iron hydroxide and precipitation of ammonium molybdate in the form of ammonium heptamolybdate. The main stages and the technological model of the spent catalyst treatment by the ammonia leaching method were considered to obtain the ammonium heptamolybdate and iron oxide.

Keywords: iron; molybdate; solubility; leaching; spent catalyst.

REFERENCES

1. Zeng L., Cheng C.Y. A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurization catalysts Part I: Metallurgical processes. *Hydrometallurgy*, 2009, vol. 98, no. 1-2, pp. 1-9.
2. Zeng L., Cheng C.Y. A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts. Part II: Separation and purification. *Hydrometallurgy*, 2009, vol. 98, no. 1-2, pp. 10-20.
3. Park K.H., Reddy B.R., Mohapatra D., Nam C.-W. Hydrometallurgical processing and recovery of molybdenum trioxide from spent catalyst. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, vol. 80, no. 2-4, pp. 26-265.
4. Park K.H., Mohapatra D., Reddy B.R. Selective recovery of molybdenum from spent HDS catalyst using oxidative soda ash leach/carbon adsorption method. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. 138, no. 2, pp. 311-316.
5. Chen Y., Feng Q., Shao Y., Zhang G., Ou L., Lu Y. Investigations on the extraction of molybdenum and vanadium from ammonia leaching residue of spent catalyst. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, vol. 79, no. 1, pp. 42-48.
6. Kar B.B., Murthy B.V.R., Misra V.N. Extraction of molybdenum from spent catalyst by salt-roasting. *International Journal of Mineral Processing*, 2005, vol. 76, no. 3, pp. 143-147.
7. Samchilev I.S., Kirpikina A.Ye., Nikolenko N.V., Kostynyuk A.O. Sernokislotsnyi peredel otrabotannogo zhelezomolibdenovogo katalizatora. Termodinamicheskie i kineticheskie analiz protsessa vyshchelachivaniya [Conversion of used iron-molybdenum catalysts by means of the treatment with sulfuric

acid. Thermodynamic and kinetic analysis of the leaching process]. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2014, vol. 2, pp. 43-49. (in Russian).

8. 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.

9. Samchileev I.S., Sknar I.V., Abramova A.N., Nikolenko N.V. Izvlecheniye molibdena iz otrabotannogo zhelezomolibdenovogo katalizatora sposobom «mokrogo» vshchelachivaniya [Leaching of molybdenum from the spent iron-molybdenum catalyst by means of «wet» leaching]. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2013, vol. 5, pp. 155-162. (in Russian).

10. Samchileev I.S., Kalashnikova A.N., Nikolenko N.V., Kovalenko V.L. Vshchelachivaniye molibdena iz otrabotannykh katalizatorov rastvorami kal'tsinirovannoi sody [Leaching of molybdenum from spent catalyst by solution of soda ash]. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2015, vol. 5, pp. 15-24. (in Russian).

11. Nikolenko N.V., Kostynyuk A.O., Kalashnikova Yu.V., Cheremis E.A. The calculation of the thermodynamic equilibrium in the system $Fe^{3+}/MoO_4^{2-}/H^+(OH^-)/H_2O$ and determination of the reasonable conditions for the deposition of iron molybdate. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, no. 12, pp. 1814-1819.

12. Nikolenko M.V., Kostynyuk A.O., Goutenoire F., Kalashnikov Yu.V. Chemical precipitation of iron(III) molybdate + molybdenum trioxide mixtures through continuous crystallization. *Inorganic Materials*, 2014, vol. 50, no. 11, pp. 1140-1145.

13. Duan J., Gregory J. Coagulation by hydrolyzing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, vol. 100-102, pp. 475-502.

14. Nikolenko N.V., Kalashnikova A.N., Samchileev I.S., Kalashnikov Yu.V., Kachalova A.S. Model' «szimayushchegosya yadra» v issledovanii geterogennykh khimicheskikh protsessov v sisteme Zh-T [«Shrinking core» model in the study of chemical processes in heterogeneous system liquid–solid]. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2015, vol. 2, pp. 103-119. (in Russian).