

УДК 66.061.34:546.723+546.776

*Н.В. Николенко, И.С. Самчильев, А.В. Дубенко***АММИАЧНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МОЛИБДЕНА В УСЛОВИЯХ МЕХАНИЧЕСКОГО И УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ****ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр**

Исследования кинетики аммиачного выщелачивания молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора фирмы Perstorp Formox в условиях механического и ультразвукового воздействия показало, что так же, как и в проточном реакторе с неподвижным слоем частиц катализатора, процесс протекает во внутридиффузионном режиме. Механическое воздействие на частицы катализатора моделировали непрерывным перемешиванием суспензии в круглодонной колбе пропеллерной мешалкой (площадью 2 см²) со скоростью вращения 300 мин⁻¹. Колбу размещали в заполненной водой ультразвуковой ванне с частотой излучения 22 кГц и интенсивностью 0,4 Вт/см². В качестве математической модели исследуемого процесса использовали модель «сжимающегося ядра», модифицированной нами для малодиссоциирующих реагентов. Показано, что лимитирующей стадией процесса выщелачивания является диффузия гидратированных молекул аммиака через слой продукта реакции – гидроксида железа. Для подтверждения этого вывода определены кажущиеся энергии активации процесса выщелачивания с использованием аммиака, соды и щелочи, которые составили 21,3, 6,0 и 1,5 кДж/моль, соответственно. Отличие в значениях энергий активации хорошо объясняется тем, что лимитирующей стадией процесса является диффузия гидроксид-ионов в растворах щелочи и карбонат-ионов в растворах соды. Для концентрированных растворов аммиака установлен эффект увеличения времени полного превращения частиц катализатора, который может быть обусловлен уменьшением коэффициента диффузии молекул аммиака или увеличением мольной плотности пленки гидроксида железа. В связи с этим эффектом сделан вывод, что увеличение концентрации раствора аммиака при разложении молибдата железа выше 2 моль/л не имеет значимых преимуществ. Например, если при использовании 13,5 М растворов аммиака время полного превращения составляет 39 мин, то при использовании 2 М раствора увеличивается до 52 мин, т.е. всего в 1,33 раза больше. Поэтому применение сильно концентрированных растворов аммиака не является рациональным для выщелачивания молибдена из сырья, содержащего трехвалентное железо.

Ключевые слова: железо-молибденовый катализатор, молибден, выщелачивание, аммиак, щелочь, сода, ультразвук.

Введение

В последнее десятилетие в УГХТУ проводятся исследования по разработке молибдоферратного способа синтеза оксидного железо-молибденового катализатора для высокоселективной (до 95%) конверсии метанола в формальдегид [1–4]. По химическому составу этот катализатор представляет собой гомогенизированную смесь молибдата железа(III) с триоксидом молибдена. Его используют в изотермических реакторах в температурном диапазоне 250–350°C.

Несмотря на термическую стабильность катализатора при таких температурах, в процессе эксплуатации молибдат железа постепенно разлагается и катализатор необратимо теряет свою активность [5]. Поскольку полный технологический цикл синтеза, эксплуатации и утилизации катализатора включает стадию его переработки после потери требуемой каталитической активности, то были проведены исследования по извлечению молибдена, как наиболее ценного компонента катализатора [6–8].

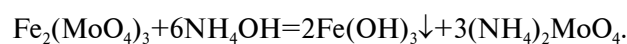
В научной литературе и патентах описаны различные способы выделения молибдена из рудного и вторичного молибденсодержащего сырья. Для сырья с относительно большим содержанием молибдена используют термическую возгонку триоксида молибдена при температурах выше 800°C. Однако извлечение молибдена в возгон обычно не превышает 70% и поэтому шламы подвергают дальнейшей переработке. Для таких шламов и других видов сырья с низким содержанием молибдена наиболее эффективны гидрометаллургические способы переработки, в которых для выщелачивания используют кислоты (серную, соляную, азотную) или растворы аммиака и соды (кальцинированной или каустической) [9–12].

Исследования по кислотному переделу 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 [6]. Выделение молибдена 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 сильнокислых 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 отделения от примеси соли молибдена непосредственно водой.

С целью сопоставления эффективности использования щелочных реагентов нами были проведены исследования процесса выщелачивания молибдена из молибдата железа в одинаковых экспериментальных условиях. Было найдено, что скорость извлечения молибдена растворами реагентов с равными концентрациями изменяется в ряду: $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NH}_4\text{OH}$ [8]. Несмотря на то, что наиболее интенсивно про-

цесс выщелачивания молибдена протекает при использовании растворов NaOH, этот реагент не является лучшим. Дело в том, что при использовании растворов щелочи ухудшается качество целевого продукта из-за его загрязнения примесями железа вследствие растворимости осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при $\text{pH} \geq 13$. Таким недостатком не обладает способ выщелачивания кальцинированной содой, так как pH ее насыщенных растворов (до 2 моль/л при 25°C) не превышает 12,3. Однако интенсификация процесса выщелачивания при повышении концентрации раствора соды потребует нагрева реакционной смеси, что приведет к дополнительным энергозатратам. В отличие от соды, концентрацию раствора аммиака возможно увеличить до 13–17 моль/л, что позволит уменьшить время полного выщелачивания на порядок. При этом кислотность реакционной смеси из-за образования буферной системы (смесь гидроксида аммония и аммонийной соли) будет поддерживаться на уровне $\text{pH} \sim 10$, что гарантированно позволяет избежать загрязнения выщелачивающих растворов солями железа.

Таким образом, сравнительный анализ возможных способов выщелачивания молибдена с учетом оптимизации по цене реагента и последующих стадий выделения целевого продукта показывает, что лучшим реагентом следует считать концентрированный раствор аммиака. Разложение молибдата железа в аммиачных средах возможно описать уравнением:



Согласно уравнению, разделение ионов железа и молибдена реализуется за счет образования малорастворимого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и относительно высокой растворимости $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Исследования кинетики такого процесса в условиях проточного реактора с неподвижным слоем частиц $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ показали, что при скорости движения раствора не менее 0,04 м/с лимитирующей стадией процесса является стадия диффузии через слой образуемого на поверхности частиц осадка гидроксида железа [8]. Очевидно, что удаление слоя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с поверхности частиц, например, за счет механического воздействия при перемешивании твердых частиц в реакторе, должно ускорить процесс выщелачивания молибдена. Также можно предположить, что разрушению поверхностного слоя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ будет способствовать ультразвуковое воздействие, которое инициирует дополнительные

микротоки жидкости у поверхности твердых частиц, а также влияет на их морфологию вследствие кавитационного или трибомеханического воздействия ударных волн [13–15]. Разрушение слоя гидроксида позволит перевести протекание процесса из внутридиффузионного режима в кинетический и тем самым уменьшить время полного превращения твердого реагента реакции.

Таким образом, целью настоящей работы являлось исследование кинетики процесса выщелачивания молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора растворами аммиака в условиях механического и ультразвукового воздействия.

Методика экспериментов

В экспериментах использовали отработанный железо-молибденовый катализатор фирмы Perstorp Formox следующего состава (мас. %): $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ – 29,3, MoO_3 – 20,3, FeMoO_4 – 44,2 и Fe_2O_3 – 6,30. Размер гранул – 2×4 мм. Для удаления остатков органических загрязнений (сажи, полимерных форм формальдегида и продуктов их окисления) отработанный катализатор предварительно подвергали термической обработке при 500°C в течение 2 ч в токе воздуха.

Исследования по влиянию механического и ультразвукового воздействия на процесс выщелачивания молибдена проводили на модельной лабораторной установке, состоящей из круглодонной колбы емкостью 500 мл и пропеллерной мешалки (площадью 2 см^2) со скоростью вращения 300 мин^{-1} . В колбу помещали 100 мл раствора аммиака и 1,00 г отработанного катализатора и размещали в ультразвуковой ванне, заполненной водой. Частота ультразвукового излучения составляла 22 кГц при мощности генератора 100 Вт и интенсивностью излучения $0,4 \text{ Вт/см}^2$. Для характеристики гидродинамического режима процесса рассчитывали центробежный критерий Рейнольдса. Найдено, что его величина не превышает $1,2 \cdot 10^5$ при условии, что на начальном этапе выщелачивания (т.е. с крупными частицами катализатора) кинематическая вязкость 1%-ной суспензии реакционной смеси близка к вязкости раствора аммиака. С увеличением кинематической вязкости суспензии (вследствие уменьшения размера частиц катализатора и формирования новых частиц гидроксида железа) критерий Рейнольдса остается в диапазоне значений 10^4 – 10^5 , что свидетельствует о турбулентном режиме процесса на протяжении всего эксперимента. С целью определения динамики изменения концентрации молибдена в реакционном растворе проводили

периодический отбор его проб по 0,50–1,00 мл. Концентрацию молибдена определяли спектрофотометрически роданидным методом. Все измерения были выполнены при комнатной температуре $16 \pm 2^\circ\text{C}$.

Для определения значений энергии активации процесса выщелачивания дополнительно исследовали кинетику извлечения молибдена 0,1, 0,5 и 1,0 М растворами аммиака при температурах 16, 50 и 70°C . В этом случае использовали проточный циркуляционный реактор с неподвижным твердым реагентом [6]. Навеску измельченного катализатора с размером зерен 1–3 мм и массой 1,00 г помещали в стеклянную трубку диаметром 10 мм и фиксировали с двух сторон пористыми полимерными фильтрами. Объемный расход циркулирующего раствора через слой частиц составлял 0,2–0,25 л/мин при объеме выщелачивающего раствора 50 см^3 . Реактор помещали в водяную баню для поддержания постоянной температуры. Воспроизводимость измерений проверяли путем параллельных экспериментов. Предельная относительная погрешность определения кажущихся энергий активации не превышала 3%.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2, используя монохроматическое излучение $\text{Cu-K}\alpha_1$ с длиной волны $1,54056 \text{ \AA}$. Анализ дифрактограмм осуществляли с использованием программного комплекса “Match!2”, позволяющего выполнять количественную идентификацию дифрактограмм.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 представлены дифрактограммы

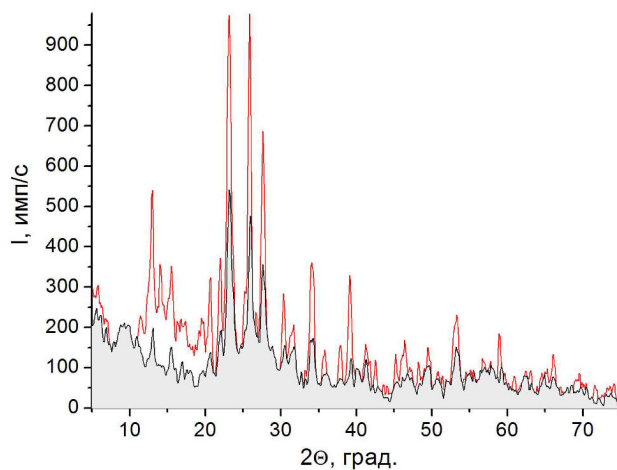


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы железо-молибденового катализатора Perstorp Formox до использования (сплошная линия) и отработанного в промышленном реакторе в течение 12,5 месяцев (линия с зарисованной областью под ней)

образцов исходного и отработанного железо-молибденового катализатора. Их анализ показал, что интенсивности и полуширины рефлексов (определяемые размером области когерентного рассеивания) уменьшаются, что свидетельствует о снижении степени кристалличности фаз $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и MoO_3 вследствие их перекристаллизации в результате многократного цикла восстановления-окисления ионов железа и молибдена [5].

Согласно результатам определения их фазового состава, в отработанном образце содержание фазы $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ уменьшается с 66,5 до 29,3%, фазы MoO_3 – с 33,5 до 20,3%. Также установлено появление новых фаз Fe_2O_3 и FeMoO_4 в количестве 6,3 и 44,2% соответственно. Образование фазы FeMoO_4 хорошо объясняется восстановлением трехвалентного железа в атмосфере метанол-формальдегидной смеси реактора. После двухчасовой термообработки в токе кислорода при 500°C рефлексы фазы FeMoO_4 не обнаружены, что позволило стандартизировать химический состав продуктов выщелачивания в последующих экспериментах: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$.

Результаты исследований по динамике извлечения молибдена из отработанного катализатора растворами NH_4OH в условиях механического и ультразвукового воздействия на реакционную смесь представлены на рис. 2.

Также как и в случае аммиачного выщелачивания молибдена в проточном реакторе с не-

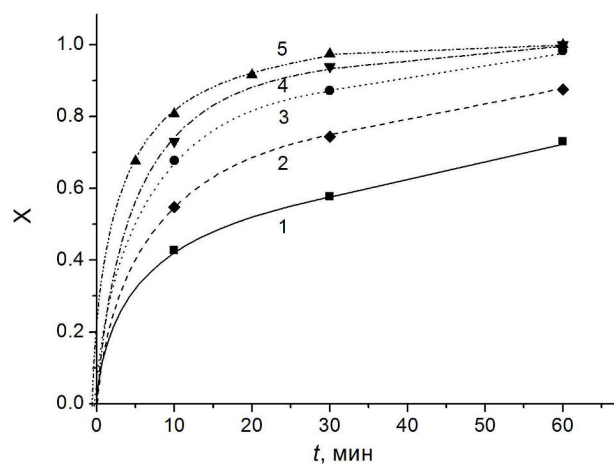


Рис. 2. Зависимость степени извлечения молибдена в раствор от времени выщелачивания отработанного железо-молибденового катализатора растворами NH_4OH с концентрациями 0,2 (1), 0,5 (2), 1,0 (3), 2,0 (4) и 13,5 (5) моль/л в модельном реакторе в условиях механического и ультразвукового воздействия. (Кривые построены по уравнению (1))

подвижным слоем частиц катализатора [8], скорость извлечения молибдена в реакторе периодического действия (в условиях непрерывного перемешивания суспензии катализатора и одновременной ультразвуковой обработки) быстро увеличивается с ростом концентрации аммиака. Однако при концентрациях выше 1 М прирост скорости выщелачивания быстро уменьшается. Например, различие в кинетических кривых для выщелачивания молибдена 2,0 и 13,5 М растворами аммиака составляет 3–5% (рис. 2, кривые 4 и 5). По нашему мнению, основная причина таких закономерностей заключается в том, что в концентрированных растворах аммиака концентрация гидроксид-ионов не может оставаться постоянной, так как по мере накопления в растворе ионов аммония (продукта реакции выщелачивания) уменьшается степень диссоциации NH_4OH : $\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$.

Для количественной оценки констант скорости необходимо определить адекватную кинетическую модель процесса выщелачивания. Анализ данных рис. 2 проводили с применением уравнений Яндера, анти-Яндера, Гинстлинга-Броунштейна, Журавлева-Лесохина-Темпельмана, Ерофеева-Авраамии, «сжимающегося ядра» и др. Статистическая обработка полученных данных по дисперсионному соотношению Фишера при уровне значимости 0,05 показала, что гипотеза линейности может быть принята для большинства известных уравнений, однако значения их коэффициентов корреляции существенно различаются. Наилучшие результаты при описании скорости аммиачного выщелачивания молибдена были получены в приближении модели «сжимающегося ядра», модифицированной нами для малодиссоциирующих реагентов [7]. Все экспериментальные данные по выщелачиванию молибдена растворами аммиака для всех изученных концентраций хорошо совпадают с теоретической зависимостью $X(t/t_n)$ для внутридиффузионного режима (рис. 3):

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

где X – степень превращения ключевого компонента реакционной смеси, t_n – время полного превращения твердого реагента.

Таким образом, лимитирующей стадией процесса извлечения молибдена в условиях непрерывного разрушения слоя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ на повер-

хности частиц катализатора посредством механического и ультразвукового воздействия является стадия диффузии реагентов через слой инертного продукта реакции. Объяснение этой закономерности возможно при условии, что после разрушения пленка гидроксида железа быстро восстанавливается, в результате чего кинетический режим исследуемого гетерогенного процесса не реализуется.

На рис. 3 для сравнения показана кривая $X(t/t_n)$ для кинетического режима процесса выщелачивания с малодиссоциирующим реагентом, построенная по уравнению [7]:

$$\frac{t}{t_n} = 1 - \frac{4}{3}(1-X)^{1/3} + \frac{1}{3}(1-X)^{4/3}. \quad (2)$$

Очевидно, что при сопоставимых скоростях разрушения и формирования пленки $\text{Fe}(\text{OH})_3$ на поверхности частиц катализатора степень превращения должна варьироваться в пределах между кривыми 1 и 2. При малых значениях t/t_n различие в X для обоих режимов может составлять до 20%, что значительно выше экспериментальной погрешности определения степени превращения. Поскольку все экспериментальные точки совпали только с одной кривой $X(t/t_n)$ для внутридиффузионного режима, то следует сделать вывод, что формирование пленки $\text{Fe}(\text{OH})_3$ является более быстрым процессом, чем химическое разложение фазы $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Как известно, возникновение новой фазы возможно в метастабильной системе, которая выведена из состояния равновесия вследствие изменения химического состава (способ пере-

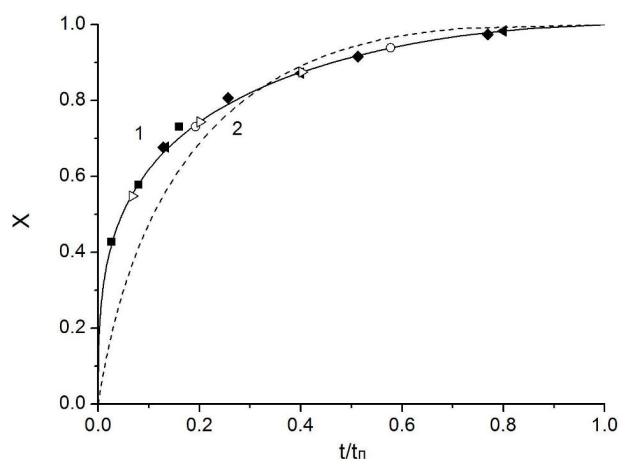


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных данных по аммиачному выщелачиванию молибдена с теоретическими зависимостями $X(t/t_n)$ при лимитирующих стадиях диффузии через слой продукта (1) и химической реакции (2)

сыщения) или физического воздействия (например, температуры или давления). В обоих случаях образование новой фазы начинается с образования критических зародышей, для появления которых требуется создание определенного пересыщения раствора. Со степенью пересыщения маточного раствора также связана скорость осаждения осадка [3]:

$$r = k(\Omega^{1/3} - 1)^n;$$

$$\Omega = \frac{a_{\text{Kat}} a_{\text{An}}}{K^S},$$

где k – константа скорости, n – наблюдаемый порядок процесса осаждения, W – степень пересыщения, a – активность ионов в пересыщенном растворе, K^S – термодинамическая константа равновесия растворимости осадка, равная произведению активностей ионов осадка в насыщенном растворе.

Для гидроксидов величина параметра n в кинетическом уравнении, как правило, выше 10, что обуславливает быстрый рост скорости фазообразования даже при очень малых степенях пересыщения. Поскольку в кинетическом уравнении для химической реакции наблюдаемый порядок, как правило, не превышает 2, то гипотеза о более быстром формировании пленки $\text{Fe}(\text{OH})_3$ по сравнению с химическим разложением фазы $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ представляется оправданной.

Таким образом, полученные экспериментальные данные и их теоретическое рассмотрение показывают, что механическое и ультразвуковое воздействие не позволяет изменить внутридиффузионный режим аммиачного выщелачивания молибдена на кинетический. По-видимому, такой переход возможен только при повышении температуры, что потребует проведения процесса при повышенных давлениях с использованием автоклавов.

Анализ данных рис. 2 в координатах уравнения (1) позволил найти время полного превращения твердого реагента (т.е. выщелачивания молибдена из исследуемого образца катализатора). При рассмотрении зависимости $t_n(1/C_0)$ установлено, что для концентрированных растворов аммиака ($C_0 > 1$ моль/л) она отклоняется от прямой и при $1/C_0 \rightarrow 0$ время полного превращения принимает предельное значение 39 мин (рис. 4, кривая 1).

Как известно, время полного превращения твердого реагента в рамках модели «сжимающегося ядра» с лимитирующей стадией диффузии через слой твердого продукта определяется уравнением:

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

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

Согласно этому уравнению, зависимость $t_{\text{п}}(1/C_0)$ должна быть линейной и при одинаковых размерах частиц твердой фазы угол наклона такой прямой обратно пропорционален коэффициенту диффузии. По нашему мнению, наблюдаемое отклонение экспериментальных данных от этой теоретической закономерности может быть объяснено уменьшением коэффициента диффузии или увеличением мольной плотности твердого продукта реакции. Известно, например, что в сильнощелочных растворах осадки гидроксидов самопроизвольно уплотняются, что обусловлено снижением толщины двойного электрического слоя на поверхности их частиц при увеличении концентрации (ионной силы) раствора электролита. Для подтверждения этого предположения о влиянии ионной силы на процесс выщелачивания молибдена нами были проведены опыты с растворами аммиака, в которые дополнительно вводили хло-

рид натрия для создания постоянной ионной силы, равной 2. Полученные результаты показаны на рис. 4 светлыми точками. Найдено, что в этом случае увеличение времени $t_{\text{п}}$ наблюдается и для разбавленных растворов аммиака, а линейная зависимость $t_{\text{п}}(1/C_0)$ соблюдается до $C_0=2$ моль/л.

Для подтверждения вывода о природе лимитирующей стадии нами были определены величины кажущейся энергии активации процесса аммиачного разложения отработанного железо-молибденового катализатора. Для этого по данным кинетики извлечения молибдена растворами аммиака при температурах 16, 50 и 70°C были определены коэффициенты диффузии. В соответствии с уравнением $D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ в полупологарифмических координатах $\ln D$, $1/T$ была получена прямая (коэффициент корреляции $R^2=0,9994$), из угла наклона которой найдено, что $E_a=21,3$ кДж/моль (рис. 5). Относительно низкое значение кажущейся энергии активации свидетельствует о протекании процесса аммиачного выщелачивания молибдена в диффузионной области.

Аналогичные исследования были проведены нами также и для выщелачивания молибдена растворами щелочи и соды. Найдено, что значение кажущейся энергии активации для выщелачивания щелочью составляет 1,5 кДж/моль, а при выщелачивании содой – 6,0 кДж/моль. Очевидно, что такое различие энергий активации свидетельствует о различии в природе частиц, скорость диффузии которых через слой

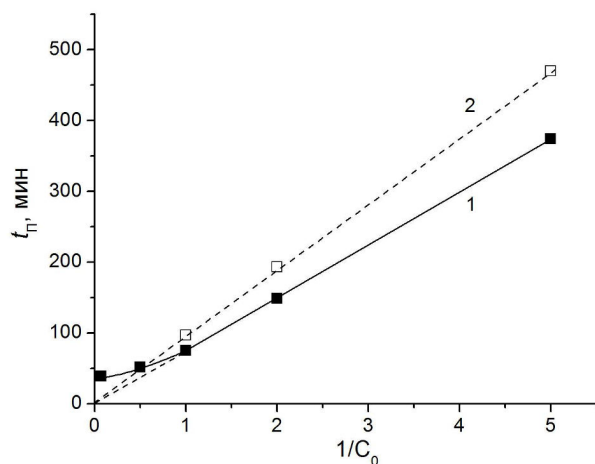


рис. 4. Зависимость времени полного превращения твердого реагента (т.е. полного выщелачивания молибдена) от обратной концентрации аммиака: 1 – в растворы аммиака не добавляли фоновый электролит, 2 – в растворы аммиака добавляли NaCl до суммарной ионной силы 2

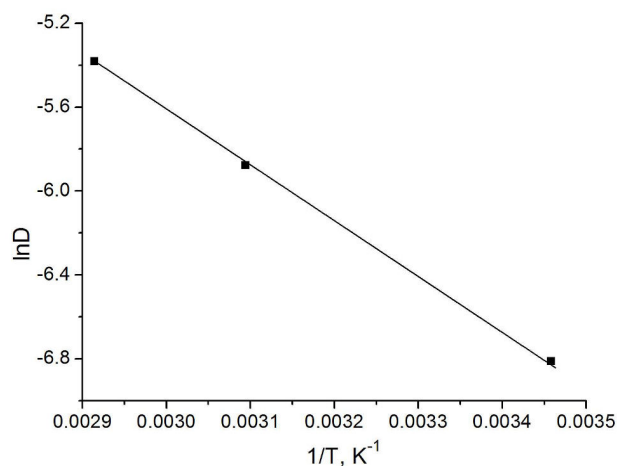


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициентов диффузии молекул аммиака в слое гидроксида железа, образуемого в процессе аммиачного разложения молибдата железа

продукта реакции (гидроксида железа) определяет скорость процесса выщелачивания молибдена.

По нашему мнению, столь низкое значение 1,5 кДж/моль при использовании растворов NaOH возможно объяснить диффузией ионов OH⁻. Увеличение энергии активации до 6 кДж/моль при использовании растворов Na₂CO₃ необходимо объяснять диффузией ионов CO₃²⁻, которые являются «источником» ионов OH⁻ в результате взаимодействия с водой (реакция гидролиза) [7].

Энергия активации 21,3 кДж/моль в случае аммиачного выщелачивания свидетельствует о том, что в этом случае лимитирующей скоростью процесса является стадия диффузии молекул NH₄OH, которые также являются «источником» ионов OH⁻ в результате взаимодействия с водой (реакция диссоциации) [8]. Подтверждением для этого вывода может быть то обстоятельство, что концентрации молекул NH₄OH и ионов OH⁻ в выщелачивающих растворах отличаются почти на пять порядков. По-видимому, такое соотношение их количеств сохраняется и в слое инерта на поверхности зерна катализатора. Относительно высокий градиент концентрации молекул NH₄OH в фазе инерта позволяет рассматривать их в качестве «средства доставки» OH-ионов к поверхности ядра, т.е. в зону фронта химической реакции. Очевидно, что даже при высоком концентрационном градиенте молекулы NH₄OH перемещаются в слое инерта значительно медленней, чем OH-ионы.

Выводы

Исследования кинетики аммиачного выщелачивания молибдена из отработанного железомолибденового катализатора фирмы Perstorp Fogtoph в условиях механического и ультразвукового воздействия показало, что так же, как и в проточном реакторе с неподвижным слоем частиц катализатора, процесс протекает во внутридиффузионном режиме. По нашему мнению, механическое и ультразвуковое разрушение пленки гидроксида железа не меняет режим процесса выщелачивания на кинетической по причине относительно большой скорости образования пленки гидроксида железа по сравнению со скоростью химического разложения молибдата железа.

В качестве математической модели исследуемого процесса использовали модель «сжимающегося ядра», модифицированной нами для малодиссоциирующих реагентов. Показано, что лимитирующей стадией процесса выщелачива-

ния является диффузия гидратированных молекул аммиака через слой продукта реакции – гидроксида железа. Для подтверждения этого вывода определены кажущиеся энергии активации процесса выщелачивания с использованием аммиака, соды и щелочи, которые составили 21,3, 6,0 и 1,5 кДж/моль, соответственно. Отличие в значениях энергий активации хорошо объясняется тем, что лимитирующей стадией процесса является диффузия гидроксид-ионов в растворах щелочи и карбонат-ионов в растворах соды. В случае аммиачного выщелачивания относительно высокий градиент концентрации молекул NH₄OH в фазе инерта позволяет рассматривать их в качестве «средства доставки» OH-ионов к поверхности ядра, т.е. в зону фронта химической реакции.

Для концентрированных растворов аммиака установлен эффект увеличения времени полного превращения частиц катализатора, который может быть обусловлен уменьшением коэффициента диффузии молекул аммиака или увеличением мольной плотности пленки гидроксида железа. В связи с этим эффектом сделан вывод, что применение сильно концентрированных растворов аммиака не является рациональным для выщелачивания молибдена из сырья, содержащего трехвалентное железо.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *The calculation of the thermodynamic equilibrium in the system Fe³⁺/MoO₄²⁻/H⁺(OH⁻)/H₂O and determination of the reasonable conditions for the deposition of iron molybdate / N.V. Nikolenko, A.O. Kostynyuk, Yu.V. Kalashnikov, E.A. Cheremis // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – Vol.85. – No. 12. – P.1814-1819.*
2. *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. – No. 11. – P.1140-1145.*
3. *Kinetics of the thermal treatment of an iron–molybdenum catalyst / A.O. Kostynyuk, F. Gutenuare, A.N. Kalashnikova, Yu.V. Kalashnikov, N.V. Nikolenko // Kinetics and Catalysis. – 2014. – Vol.55. – No. 5. – P.649-655.*
4. *Preparation of iron molybdate catalysts for methanol to formaldehyde oxidation based on ammonium molybdoferat(II) precursor / N.V. Nikolenko, I.V. Kozhevnikov, A.O. Kostyniuk, H. Bayahia, Yu.V. Kalashnikov // Journal of Saudi Chemical Society. – 2018. – Vol.22. – Issue 3. – P.372-379.*
5. *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.

6. *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. – № 3. – С.95-102.

7. *Thermodynamic* and kinetic analyses of the decomposition of iron molybdate with soda ash solutions/ N.V. Nikolenko, I.S. Samchilev, A.N. Kalashnikova, B.A. Ananchenko // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2015. – Vol.88. – No. 2. – P.208-215.

8. *Комплексная* переработка отработанного железо-молибденового катализатора / Н.В. Николенко, И.С. Самчилеев, Р.И. Захаров, В.Л. Коваленко // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2016. – № 3. – С.64-70.

9. *Kyung Ho Park, 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. – P.311-316.

10. *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 // *International Journal of Mineral Processing*. – 2006. – Vol.79. – No. 1. – P.42-48.

11. *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.

12. *Медведев А.С., Малочкина Н.В., Балгаева Ф.Ш.* Способы переработки отработанных катализаторов // *Цветные металлы*. – 2007. – № 6. – С.78-82.

13. *Яворський В.Т., Знак З.О., Мних Р.В.* Вплив кавітаційного оброблення на фізико-хімічні властивості кальцію гідроксиду // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – 2013. – Т.49. – № 3. – С.80-85.

14. *Thompson L.H., Doraiswamy L.K.* The rate enhancing effect of ultrasound by inducing supersaturation in a solid-liquid system // *Chemical Engineering Science*. – 2000. – Vol.55. – P.3085-3090.

15. *Activated solid-fluid* reactions in ultrasound reactors / C. Horst, U. Kunz, A. Rosenpldnter, U. Hoffmann // *Chemical Engineering Science*. – 1999. – Vol.54. – No. 13-14. – P.2849-2858.

АМІАЧНЕ ВИЛУГОВУВАННЯ МОЛІБДЕНУ В УМОВАХ МЕХАНІЧНОГО ТА УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВПЛИВУ

М.В. Николенко, І.С. Самчилеев, А.В. Дубенко

Дослідження кінетики аміачного вилугування молибдену з відпрацьованого залізо-молибденового катализатора фірми *Perstorp Fortox* в умовах механічного та ультразвукового впливу показало, що так само як і в проточному реакторі з нерухомим шаром частинок катализатора, процес відбувається у внутрішньо-дифузійному режимі. Механічний вплив на частинки катализатора моделювали безперервним перемішуванням суспензії в круглдонній колбі пропелерною мішалкою (площею 2 см^2) зі швидкістю обертання 300 хв^{-1} . Колбу розміщували в заповненій водою ультразвуковій ванні з частотою випромінювання 22 кГц та інтенсивністю $0,4 \text{ Вт/см}^2$. Як математичну модель досліджуваного процесу використовували модель «стискаючого ядра», модифікованої нами для слабко дисоційованих реагентів. Показано, що лімітувальною стадією процесу вилугування є дифузія гідратованих молекул аміаку через шар продукту реакції – гідроксиду феруму. Для підтвердження цього висновку, визначені уявні енергії активації процесу вилугування з використанням аміаку, соди і лугу, які склали $21,3$, $6,0$ і $1,5$ кДж/моль, відповідно. Відмінність в значеннях енергій активації добре пояснюється тим, що лімітувальною стадією процесу є дифузія гідроксид-іонів в розчинах лугу і карбонат-іонів у розчинах соди. Для концентрованих розчинів аміаку встановлено ефект збільшення часу повного перетворення частинок катализатора, який може бути обумовлений зменшенням коефіцієнта дифузії молекул аміаку або збільшенням мольної щільності плівки гідроксиду феруму. У зв'язку з цим ефектом зроблено висновок, що збільшення концентрації розчину аміаку при розкладанні молибдату заліза вище 2 моль/л не має значущих переваг. Наприклад, якщо при використанні $13,5 \text{ М}$ розчинів аміаку час повного перетворення становить 39 хв , то при використанні 2 М розчину його значення підвищується до 52 хв , тобто всього в $1,33$ рази більше. Тому застосування сильно концентрованих розчинів аміаку не є раціональним для вилугування молибдену з сировини, що містить тривалентний ферум.

Ключові слова: залізо-молибденовий катализатор, молибден, вилугування, аміак, луг, сода, ультразвук.

Поступила в редакцію 18.05.2018

AMMONIACAL LEACHING OF MOLYBDENUM UNDER MECHANICAL AND ULTRASONIC CONDITIONS

N.V. Nikolenko, I.S. Samchileev, A.V. Dubenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

The kinetics of ammoniacal leaching of molybdenum from the spent iron-molybdenum catalyst of Perstorp Formox under mechanical and ultrasonic conditions is studied. The process is shown to proceed in the intradiffusion mode, as in a fixed-bed flow reactor. The mechanical influence on the catalyst particles was modeled by continuously mixing of the suspension by the propeller stirrer (with a surface area of 2 cm²) at a rotation speed of 300 min⁻¹ in a round-bottomed flask. The flask was placed in an ultrasonic bath filled with water at a frequency of 22 kHz and an intensity of 0.4 W cm⁻². We used the «shrinking core» model which was modified for low-dissociation reagents by us as a mathematical model of the investigated process. The rate-determining step of the leaching process is the diffusion of hydrated ammonia molecules through the layer of the reaction product, ferric hydroxide. To confirm this conclusion, the apparent activation energies of the leaching process were determined using ammonia, soda and alkali, which were 21.3, 6.0 and 1.5 kJ mol⁻¹, respectively. The difference in the values of activation energies is well explained by the fact that the rate-determining step of the process is the diffusion of hydroxide ions in solutions of alkali and carbonate ions in soda solutions. The effect of increasing the time of complete conversion of the catalyst particles for concentrated ammonia solutions is established, which can be caused by decreasing the diffusion coefficient of ammonia molecules or increasing the molar density of the iron hydroxide film. According to this effect, we conclude that an increase in the concentration of ammonia solution at the decomposition of iron molybdate above 2 mol L⁻¹ has no significant advantages. For example, when using 13.5 M ammonia solution, the total conversion time is 39 minutes. But when using 2 M solution, the time is 52 minutes, i.e. only 1.33 times more. Therefore, the use of highly concentrated solutions of ammonia is not rational for the leaching of molybdenum from a raw material containing ferric irons.

Keywords: iron-molybdenum catalyst; molybdenum; leaching; ammonia; alkali; soda; ultrasound.

REFERENCES

1. Nikolenko N.V., Kosynyuk A.O., Kalashnikov Yu.V., Cheremis E.A. The calculation of the thermodynamic equilibrium in Fe³⁺/MoO₄²⁻/H⁺(OH⁻)/H₂O system and determination of reasonable conditions for iron molybdate deposition. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, pp. 1814-1819.
2. 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, pp. 1140-1145.
3. Kostynyuk A.O., Gutenuar F., Kalashnikova A.N., Kalashnikov Yu.V., Nikolenko N.V. Kinetics of the thermal treatment of an iron-molybdenum catalyst. *Kinetics and Catalysis*, 2014, vol. 55, pp. 649-655.
4. Nikolenko N.V., Kozhevnikov I.V., Kostyniuk A.O., Bayahia H., Kalashnykov Yu.V. Preparation of iron molybdate catalysts for methanol to formaldehyde oxidation based on ammonium molybdoferat(II) precursor. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2018, vol. 22, pp. 372-379.
5. 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.
6. Samchileev I.S., Kirpikina A.E., Nikolenko N.V., Kostynyuk A.O. Sernokislotnyi peredel otrabotannogo zhelezo-molibdenovogo katalizatora. Termodinamicheskii i kineticheskii analiz protsessa vyshhelachivaniya [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 Khimicheskoi Tekhnologii*, 2014, no. 3, pp. 95-102. (in Russian).
7. Nikolenko N.V., Samchilev I.S., Kalashnikova A.N., Ananchenko B.A. Thermodynamic and kinetic analyses of the decomposition of iron molybdate with soda ash solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, vol. 88, pp. 208-215.
8. Nikolenko N.V., Samchileev I.S., Zaharov R.I., Kovalenko V.L. Kompleksnaya pererabotka otrabotannogo zhelezo-molibdenovogo katalizatora [Complex processing of the spent iron molybdate catalyst]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2016, no. 3, pp. 64-70. (in Russian).
9. 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, pp. 311-316.
10. 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, pp. 42-48.
11. Perekhoda S.P., Lainer Yu.A., Nevskaya E.Yu. Kinetika vyshhelachivaniya trioksida molibdena iz otrabotannogo katalizatora rastvorami karbonata natriya [The kinetics of leaching of molybdenum trioxide from the spent catalyst by solutions of sodium carbonate]. *Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2006, no. 11, pp. 23-26. (in Russian).
12. Medvedev A.S., Malochkina N.V., Balgaeva F.S. Sposoby pererabotki otrabotannykh katalizatorov [Methods for processing of spent catalysts]. *Tsvetnye Metally*, 2007, no. 6, pp. 78-82. (in Russian).
13. Yavors'kii V.T., Znak Z.O., Mnikh R.V. Vplyv kavitatsiinogo obroblenn'ya na fizyko-khimichni vlastyosti kal'tsiyu gidroksydu [Influence of cavitation treatment on physical and chemical properties of calcium hydroxide]. *Fizyko-Khimichna Mekhanika Materialiv*, 2013, vol. 49, no. 3, pp. 80-85. (in Ukrainian).
14. Thompson L.H., Doraiswamy L.K. The rate enhancing effect of ultrasound by inducing supersaturation in a solid-liquid system. *Chemical Engineering Science*, 2000, vol. 55, pp. 3085-3090.
15. Horst C., Kunz U., Rosenplanter A., Hoffmann U. Activated solid-fluid reactions in ultrasound reactors. *Chemical Engineering Science*, 1999, vol. 54, pp. 2849-2858.