

# ЭКОЛОГИЯ

*Курмышева А. Ю., аспирант,  
Сотникова Е. В., канд. хим. наук, доц.,  
Забенькина Е. О., канд. хим. наук,  
Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)*

## ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МОЛИБДЕНА ИЗ ОТХОДОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

**ankrepta@gmail.com**

*Приводятся данные об утилизации токсичных молибден-содержащих отходов. Исследован процесс адсорбции молибдена на оксиде алюминия с целью извлечения молибдена из отходов нефтехимического производства. Обоснованы оптимальные условия проведения технологического процесса, в частности, значения рН водного раствора. Расчитана максимальная сорбционная емкость адсорбента, позволяющая рассчитать технологические параметры процесса сорбции.*

**Ключевые слова:** утилизация отходов, катализаторы, молибден, адсорбция, оксид алюминия.

С ростом промышленных металлургических, нефтеперерабатывающих производств растет доля вовлечения молибдена в процессы производства. Наиболее широко молибден применим при изготовлении катализаторов доочистки нефти [1]. Рост объемов потребления катализаторов делает актуальной проблему их утилизации после выработки своего ресурса. Складирование на прилегающей территории токсичных многотонажных отходов, содержащих молибден, способствует значительному ухудшению экологической обстановки, поэтому необходимо проводить переработку молибденовых катализаторов и сплавов.

На данный момент известны гидрометаллургические способы переработки отработанных катализаторов и выделения из них молибдена. В работах [2] определены оптимальные условия выщелачивания отработанного катализатора: водный раствор карбоната натрия (5-10 % масс.), Т:Ж= 1:10, продолжительность выщелачивания - 60-90 мин, температура - 85-100 °С. Изучена возможность и определен режим получения продукционного молибдата кальция из растворов молибдата натрия. Установлено, что осаждение осуществляется при рН=8,6-8,7 постепенным добавлением раствора  $\text{CaCl}_2$  при постоянном перемешивании и температуре ~ 95 °С. Так же известны способы извлечения молибдена с использованием смеси органического растворителя с водой при 50 °С в течение 30 минут, при этом молибден переходит в водный раствор, а органическую фазу направляют на сжигание, что усложняет процесс переработки катализаторов, а также приводит к загрязнению окружающей среды. При использовании раствора соляной кислоты вместе с молибденом в рас-

твор переходит значительное количество ванадия и никеля. При этом реальное извлечение молибдена в раствор не превышает 85 %.

Пирометаллургическую переработку отработанных катализаторов методом возгонки проводят при давлении 10,5 МПа и температуре 400 °С в течение 6 часов, при этом извлечение молибдена в возгон не превышает 70 %.

Таким образом, известные способы извлечения молибдена из отработанных катализаторов имеют существенные недостатки. В связи с этим разработка новых способов их переработки, позволяющих повысить извлечение молибдена, уменьшить потери ценных компонентов и улучшить экологическую обстановку, является весьма актуальной.

В связи с вышеизложенным, целью данной статьи явилась разработка более простого и эффективного способа извлечения молибдена из катализатора, заключающегося в адсорбции молибдат-ионов на сорбенте – оксиде алюминия,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для достижения поставленной цели нами были решены следующие задачи:

- подбор эффективного сорбента для выделения молибдат-ионов из растворов, полученных после растворения катализатора;
- исследование процесса адсорбции молибдат-ионов на найденном сорбенте;
- построение зависимостей адсорбции от рН среды и концентрации раствора;
- нахождение констант сорбционного равновесия на основании полученных изотерм; расчет технологической схемы и расхода сорбента в зависимости от объема поступающей жидкости.

Объекты и методы исследования.

В качестве объекта исследования был выбран сорбент - оксид алюминия. Он занимает одно из ведущих мест по практическому использованию в различных областях науки и техники. На его основе изготавливаются катализаторы, сорбенты, керамические, вяжущие и другие материалы спецназначения. Разнообразие функциональных возможностей оксида алюминия определяется его амфотерными свойствами, которые к настоящему времени изучены в различных аспектах. В ряде монографий и обзоров обобщены данные о кристаллографической структуре различных модификаций [3], методах их получения [4], физико-химических свойствах [5].

В экспериментальном исследовании процесса адсорбции был использован раствор молибдата натрия,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , концентрацией 0,1 моль/л; порошкообразные препараты оксида алюминия,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . К раствору молибдата натрия

добавляли 10%  $\text{HCl}$  или  $\text{NaOH}$  по каплям под контролем рН-метра до получения требуемого значения рН в интервале от 2,5 до 10,8.

В растворы 0,1 моль/л молибдата с рН от 2,5 до 10,8 объемом по 100 мл засыпали 3 г порошка оксида алюминия и выдерживали сутки при перемешивании на магнитной мешалке при комнатной температуре (23-25 °С). Молибден в растворе определяли фотоколориметрически роданидным методом по методике [6]. Адсорбцию вычисляли по разности начальной и конечной концентраций молибдена в растворе:

$$\Gamma_{\%} = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}}{C_{\text{исх}}} \cdot 100 \quad (1)$$

где  $C_{\text{исх}}$  и  $C_{\text{кон}}$  – начальная и конечная концентрация молибдена;

Результаты и их обсуждение.

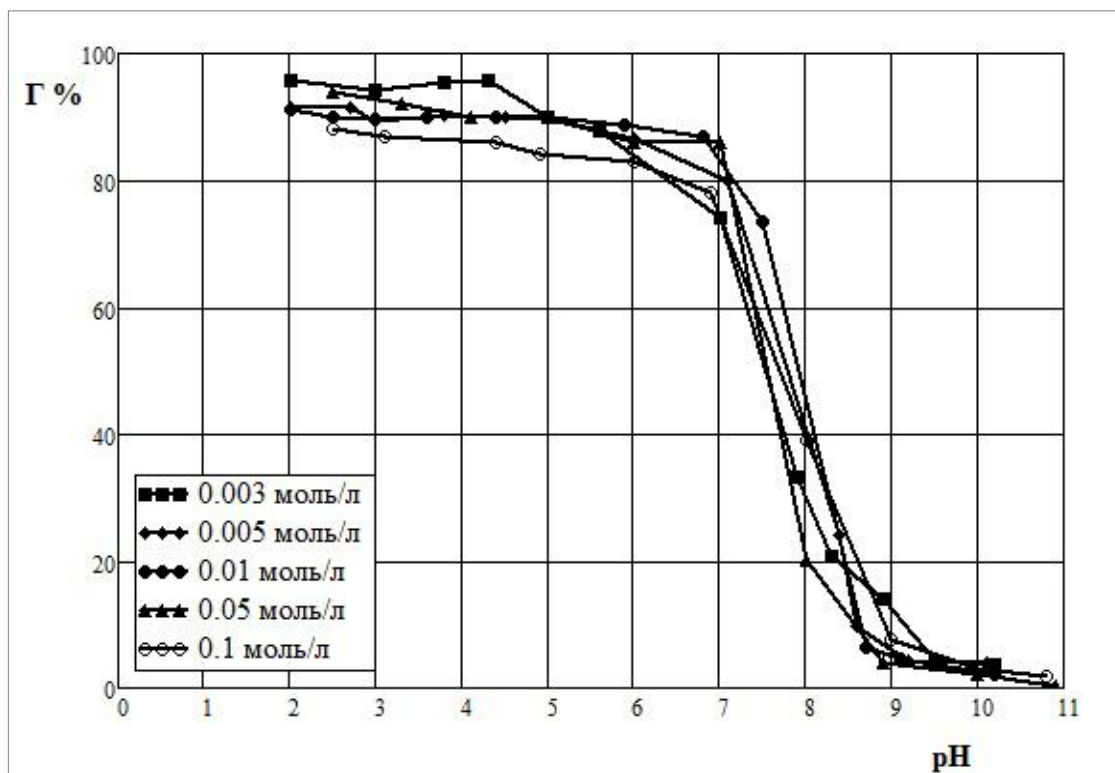
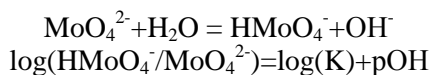


Рис.1 Зависимость адсорбции молибдат-ионов,  $\Gamma(\%)$ , от рН на оксиде алюминия при разной концентрации молибдена в растворе

Из анализа рисунка 1 следует, что с ростом рН среды адсорбция молибдат-ионов падает, что свидетельствует о прохождении процесса адсорбции на положительно заряженной поверхности оксида. Возможно предположить, что молибтан-ионы, попадая в раствор, подвергаются гидролизу, и константу сорбционного равновесия возможно рассчитать, исходя из равновесия [7]:



Или с учетом адсорбции:

$$\log\left(\frac{\Gamma}{100 - \Gamma}\right) = \log(K) + n \cdot \text{pH} \quad (2)$$

где  $K$  – константа адсорбционного равновесия;  $n$  – тангенс угла наклона логарифмической прямой к оси абсцисс.

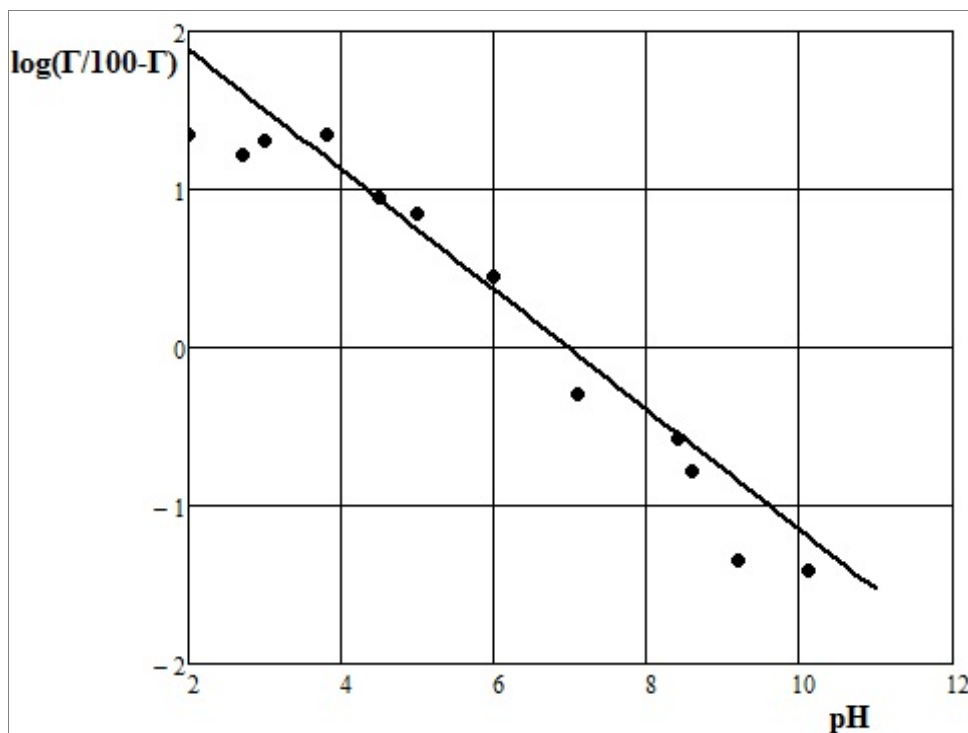


Рис. 2 Зависимость  $\log(\Gamma/(100-\Gamma))$ , %, от pH.

Точки — экспериментальные данные, линии — расчет по уравнению (2).

На рисунке 2 изображено графическое изображение уравнения. Найдена константа адсорбционного равновесия,  $K$ , численно равная константе гидролиза первой ступени по [8]. Найденная константа адсорбционного равновесия позволяет рассчитать максимальную удельную емкость адсорбента, исходя из соотношения [9]:

$$a = \frac{a_{\infty} \cdot K \cdot C_p}{\frac{V_{H_2O}}{V_i} + K \cdot C_p} \quad (3)$$

где  $a$  — удельная адсорбция, моль/г;  $a_{\infty}$  — максимальная удельная адсорбция вещества (сорбционная емкость), моль/г;  $K$  — константа адсорбционного равновесия;  $V_{H_2O}$  и  $V_i$  — молярные объемы воды и адсорбируемого вещества;  $C_p$  — равновесная концентрация, моль/л.

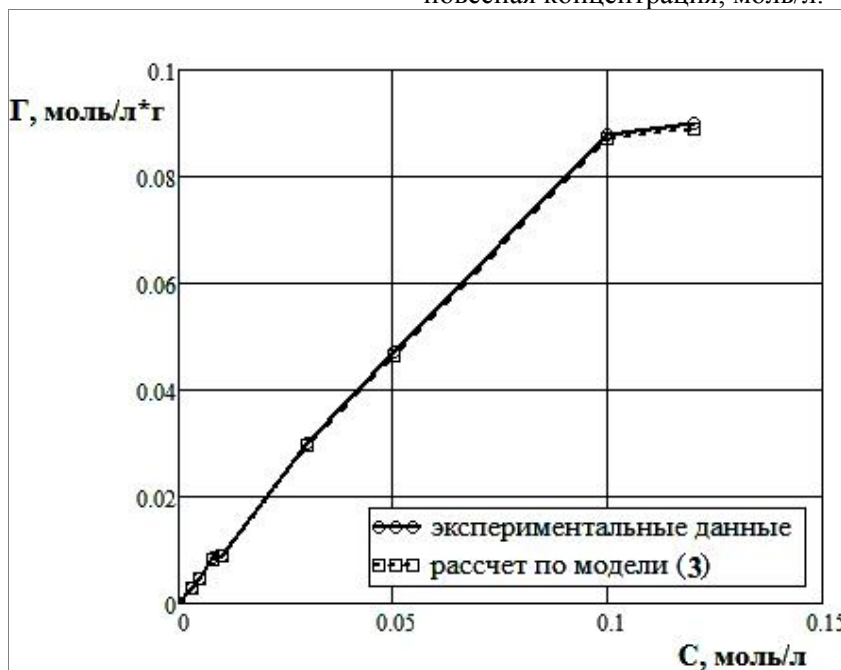


Рис. 3 Зависимость адсорбции молибдат-ионов,  $\Gamma$  (моль/л\*г), от концентрации молибдена в растворе. Сплошная линия — экспериментальные данные, пунктирная линия — расчет по модели (3)

На рисунке 3 показана экспериментальная изотерма адсорбции и смоделированная по уравнению. Варьируя параметр  $a$ , достигали максимальной сходимости модельной кривой и экспериментальных данных. В результате была найдена сорбционная емкость оксида алюминия и рассчитана удельная адсорбция молибдат-ионов для каждой концентрации раствора.

Таким образом, зная коэффициент адсорбции и сорбционную емкость сорбента, можно рассчитать расход адсорбента на выделение молибдена из раствора [9]:

$$m = \frac{Q(C_n - C_k)}{a} \quad (4)$$

где  $m$  – расход адсорбента;  $Q$  – объемный расход сточных вод;  $C_n$  и  $C_k$  – начальная и конечная концентрация молибдена в сточной воде;  $a$  – коэффициент адсорбции.

Конечную концентрацию молибдена в растворе для многоступенчатой очистки в  $n$  ступенях можно рассчитать исходя из уравнения:

$$C_n = [Q / (Q + km)]^n \cdot C_n \quad (5)$$

где  $k$  – коэффициент распределения,  $k = (C_n - C_k) / (C_n - C_p)$ .

Расход адсорбента на каждой ступени:

$$m = \frac{Q}{k} \left( \frac{C_n - C_k}{C_n - C_p} \right) \quad (6)$$

Необходимое число ступеней:

$$n = \frac{\lg \left( \frac{C_n - C_k}{C_n - C_p} \right)}{\lg \left( \frac{Q}{Q + km} \right)} \quad (7)$$

Таким образом, проведенные исследования позволяют определить оптимальный расход сорбента для максимального извлечения молибдена из отработанных катализаторов доочистки нефти и снижения его негативного воздействия на окружающую среду.

#### Выводы:

1. Предложен метод сорбции молибдена на оксиде алюминия как альтернатива существующим гидро и пирометаллургическим методам выделения молибдена из растворов после растворения отработанных катализаторов.

2. Выявлены наиболее эффективные значения pH среды для сорбции ионов молибдена из раствора на оксиде алюминия.

3. Рассчитано необходимое количество сорбента для полной адсорбции молибдат-ионов из раствора, исходя из найденных констант адсорбционного равновесия, и рассчитанной сорбционной емкости оксида алюминия.

В перспективе данного исследования поиск способа регенерации отработанного сорбента с

целью его повторного использования и отделения адсорбированного молибдена от оксида.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зеликман, А.Н. *Металлургия редких металлов* / А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов. – М.: *Металлургия*, 1991. – 432с.

2. *Перехода, С.П.* Варианты комплексной переработки отработанных молибден-содержащих катализаторов гидроочистки нефтяных фракций / С.П. Перехода, Ю.А. Лайнер, А.С. Медведев // *Химическая промышленность сегодня*. – 2003. – № 4. – С. 13–18.

3. *Лаппинс, Б.К.* Активная окись алюминия / Б.К. Лаппинс, Й.Й. Стеггарда // *Строение и свойства адсорбентов и катализаторов: сб. науч. трудов под ред. Б.Г. Линсена, пер. с англ. З.З. Высоцкого*: – М.: изд-во Мир, 1973. – С. 190–232.

4. *Дзисько, В.А.*, Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов / В.А. Дзисько, А.П. Карнаухов, Д.В. Тарасова. – Новосибирск: изд-во Наука, 1978. – 380 с.

5. *Джейкок, М.* Химия поверхностей раздела фаз: Пер.с англ. / М.Джейкок, Дж. Парафит. – М.: изд-во Мир, 1984. – 269 с.

6. *Марченко, З.* Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак. – М.: изд-во БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711с.

7. *Горичев, И.Г.* Электрохимическое и коррозионное поведение молибдена и его оксидов в растворах электролитов / И.Г. Горичев [и др.]. – М.: изд-во МГТУ «МАМИ», 2010. – 120 с.

8. *Perrin, D.D.* Ionization constants of inorganic acids and bases in aqueous solution / D.D. Perrin. – Pergamon, Oxford, 1982.

9. *Nan, Xu* Adsorption of molybdate and tetrathiomolybdate onto pyrite and goethite: Effect of pH and competitive anions / Xu Nan, Christodoulatos Christos, Braida Washington // *Chemosphere*. – 2006. – № 62. – С. 1726–1735.