

УДК 621.746.628.669.131.7

О. С. КОМАРОВ, И. Б. ПРОВОРОВА, В. И. ВОЛОСАТИКОВ, Д. О. КОМАРОВ
**ИЗВЛЕЧЕНИЕ МОЛИБДЕНА ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Белорусский национальный технический университет

(Поступила в редакцию 05.07.2004)

Большинство катализаторов, используемых при перегонке нефти, содержат 10–25% оксидов ценных металлов (Ni, Mo, Cu, Cr, Zn и др). Проблема рециклинга ценных металлов из металлосодержащих отходов является актуальной для всех развитых стран мира. На предприятиях нефтеперерабатывающей и химической промышленности Республики Беларусь ежегодно собирается свыше 1000 т отходов катализаторов, содержащих от 5 до 85% этих металлов. Захоронение отходов недопустимо по экологическим соображениям, а утилизация с целью рециклинга металлов по разным причинам не производится: отсутствие технологий переработки отходов; организационные трудности, связанные со сложностью сбора, хранения и транспортировки; отсутствие центров переработки, оснащенных современным оборудованием и передовыми технологиями.

Цель исследования — разработка технологической схемы гидрометаллургического способа извлечения молибдена из отработанного алюмокобальтмолибденового катализатора (АКМ). Последний используется для процесса гидроочистки нефтепродуктов, а также для гидрирования сернистых соединений, содержащихся в природном газе. АКМ представляет собой формованные гранулы цилиндрической формы голубого цвета высотой 3–10 и диаметром 4,5–5,0 мм. Основным элементом катализатора является оксид алюминия, используемый в качестве носителя, представляющий собой кубическую полиморфную модификацию, принадлежащую к γ -глинозему. Последний характеризуется низкой прочностью, высокой пористостью, дисперсностью частиц и большой удельной поверхностью. Содержание активных компонентов MoO_3 и CoO составляет 12 и 4% соответственно.

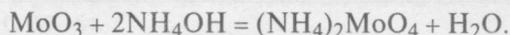
Для извлечения молибдена из отработанных катализаторов предложены гидрометаллургические методы, которые можно разделить на две группы: основанные на переводе основных компонентов катализатора (алюминия, молибдена, кобальта) в раствор и на селективном растворении молибдена с получением осадка из оксида алюминия.

В первом случае процесс включает в себя обработку отходов водным раствором карбоната натрия при температуре 70 °С для перевода триоксида молибдена (MoO_3) в растворимый молибдат натрия (Na_2MoO_4). Последний осаждается в виде молибденовой кислоты (H_2MoO_4) при обработке 53%-ным раствором азотной кислоты. При этом получается чистая молибденовая кислота, которая может быть использована как для производства соединений молибдена, так и для выделения чистого металла. Выход молибдена в виде молибденовой кислоты составляет 85% [1].

Кроме того, разработана технологическая схема, включающая в себя процессы смешивания катализатора с порошкообразным карбонатом натрия, добавления воды и повторного перемешивания, чтобы частицы катализатора абсорбировали воду. Затем смесь нагревают для превращения присутствующего молибдена в молибдат натрия, обрабатывают при комнатной температуре углекислым газом, добавляют горячую воду для растворения молибдата натрия, нейтрализуют концентрированной азотной кислотой и осаждением выделяют молибденовую кислоту высокой чистоты [2].

Из способов, основанных на селективном растворении молибдена, следует отметить аммиачный метод, который является одним из основных в гидрометаллургии и используется в промышленности для получения молибденовых концентратов, с целью производства ферромолибдена и химических соединений различной степени чистоты. Руду после окислительного

обжига (огарок) выщелачивают 8%-ным раствором аммиака. В результате триоксид молибдена, содержащийся в огарке, переходит в раствор в виде молибдата аммония:



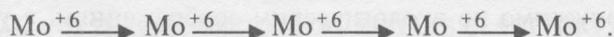
Из аммиачного раствора молибден выделяют в форме парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Последний кристаллизуется из концентрированных растворов молибдата аммония, где молярное соотношение $\text{NH}_3 : \text{MoO}_3$ равно 6 : 7. Оно достигается выпариванием раствора, при котором удаляется часть аммиака:



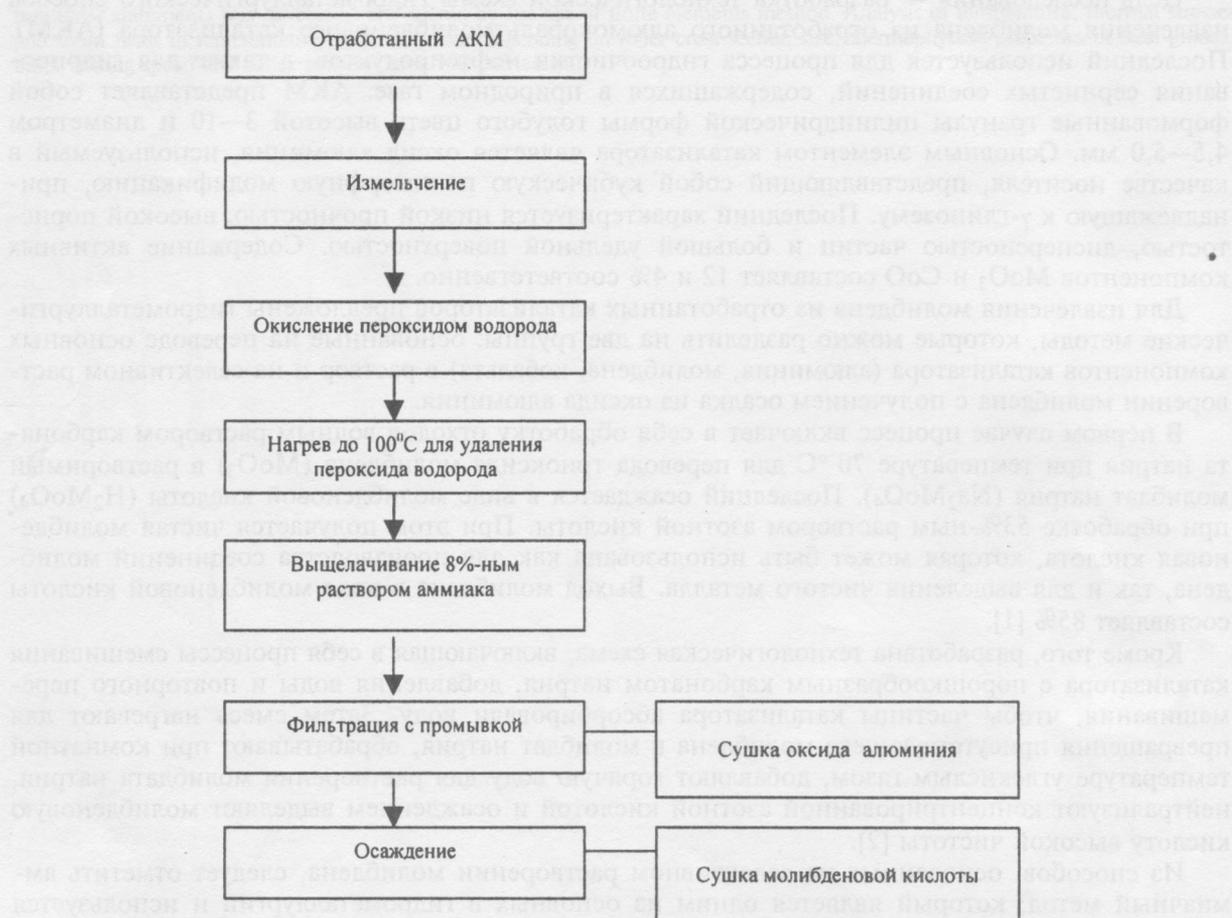
Триоксид молибдена получают термическим разложением парамолибдата аммония. На выпарку поступают растворы, содержащие 120—140 г/л MoO_3 [3].

Применение описанной технологической схемы в полном объеме для извлечения молибдена из отработанного АКМ является нецелесообразным, так как в результате выщелачивания образуются менее концентрированные растворы. Это обусловлено низким содержанием молибдена в катализаторе. Однако аммиак не взаимодействует с оксидом алюминия, применяемым для выщелачивания, что упрощает процесс и уменьшает расход реагента.

Предлагается следующая технологическая схема для выделения молибдена из отработанного катализатора. Предварительно измельченный катализатор до размера частиц, равного 0,3 мм, обрабатывается раствором пероксида водорода (разбавление 1 : 3). Поскольку катализатор применяется в восстановительной среде, возможно протекание следующих процессов:



Поэтому использование окислителя необходимо для перевода молибдена в высшую степень окисления (Mo^{+6}), что существенно увеличивает степень его извлечения. Для полного разложения избытка пероксида водорода полученная смесь нагревается до 100 °С. Затем суспензия



Технологическая схема извлечения молибдена из отработанного катализатора

подвергается выщелачиванию 8%-ным раствором аммиака при температуре 20 °С. Расход аммиака составляет 120—140% от стехиометрического. Процесс выщелачивания осуществляется при интенсивном перемешивании в течение 60 мин. В результате около 95% молибдена, содержащегося в катализаторе, переходит в раствор в виде молибдата аммония, суспензия после выщелачивания отфильтровывается. Осадок содержит оксид алюминия. Фильтрат, содержащий молибдат аммония, нейтрализуется 20%-ным раствором серной кислоты до рН раствора 5,2—5,5.

В результате осаждается молибденовая кислота, которая подвергается фильтрованию, промывке водой и сушке при температуре 100 °С. Полученный осадок состоит в основном из молибденовой кислоты, среднее содержание молибдена в нем равно 62,9%. Выход молибдена из отработанного катализатора составляет 87%.

На рисунке приводится схема, рекомендуемая для переработки отработанного катализатора АКМ, при использовании которой выделяется молибденовая кислота высокой чистоты для производства ферромolibдена и его химических соединений различной степени чистоты, а также для получения порошкообразного молибдена.

При переработке 1 кг отработанного катализатора АКМ выделяется молибден на сумму 2924 руб., а реагенты, используемые в предложенной технологической схеме, расходуются на сумму 967 руб. (H_2O_2 — 384; NH_3 — 323; H_2SO_4 — 260). Таким образом, экономический эффект без учета трудозатрат и стоимости энергоносителей составляет 1957 руб.

Литература

1. Пат. США 4075277. 21.02.1978.
2. Пат. США 4075278. 21.02.1978.
3. З е л и к м а н А. Н. Металлургия тугоплавких редких металлов М., 1986.

O. S. KOMAROV, I. B. PROVOROVA, V. I. VOLOSATIKOV, D. O. KOMAROV

THE HYDRO-METALLURGICAL METHOD OF MOLIBDENUM EXTRACTION FROM SPENT CATALYSTS

Summary

It is studied the problem of molybdenum recycling from spent catalysts of petroleum and chemical industry. The aim of investigation is the process design for molybdenum extraction from spent aluminum-cobalt-molybdenum catalyst (ACM). It is depicted the processing method of spent catalyst with the purpose of molybdenum acid and powdered fine dispersive molybdenum production.

