

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»**

САМЧИЛЄВ ІЛЛЯ СЕРГІЙОВИЧ

УДК 66.097.3-039.672

**КОМПЛЕКСНА ПЕРЕРобКА ЗАЛІЗО- ТА МОЛБДЕНОВМІСНОЇ
ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ З ОДЕРЖАННЯМ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК
МОЛБДЕНУ ТА ФЕРУМУ**

спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дніпро – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі «Загальної хімічної технології» Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Ніколенко Микола Васильович,
Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет»,
завідувач кафедри аналітичної хімії і хімічної технології харчових добавок та косметичних засобів.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Близнюк Ольга Миколаївна,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
професор кафедри фізичної хімії

кандидат технічних наук, доцент
Ожередова Марина Анатоліївна,
Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля,
доцент кафедри хімічної інженерії і екології

Захист відбудеться «17» січня 2019 р. о 13⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.02 при Державному вищому навчальному закладі «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8, ауд 220.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8.

Автореферат розісланий «10» грудня 2018 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 08.078.02
к.т.н., доцент

Н.П. Макаrenchенко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Молибден знаходить широке застосування в сучасній техніці. З усієї кількості молибдену, що споживається промисловістю, до 85% використовується в металургії для виробництва чавунів, сталей та сплавів з кольоровими металами. Близько 5% молибдену випускають у вигляді дроту, прутків і листа для електро- та радіотехнічної промисловості. Решта 10% застосовуються у виробництві хімічних реактивів, каталізаторів і активаторів каталізу в процесах крекінгу, риформінгу, алкілування тощо. Багатьом країнам, у тому числі й Україні, доводиться імпортувати молибден. Тому вилучення молибдену із вторинних сировинних джерел є актуальним завданням.

Аналіз патентів та наукової літератури свідчить, що всі відомі способи вилучення молибдену засновані або на термічній возгонці триоксиду молибдену при температурах вище 800°C (пірометалургійний спосіб), або на розчиненні молибденовмісної сировини в кислих чи лужних середовищах (гідрометалургійні способи). Реальне вилучення молибдену пірометалургійним способом не перевищує 70%. Тому такий спосіб доцільний при відносно високому вмісті молибдену в сировині. Гідрометалургійні способи забезпечують вилучення в промислових умовах не менше 90% молибдену. На жаль, визначити найкращий реагент для вилуговування молибдену на основі літературних джерел неможливо, оскільки всі випробування проводили в різних умовах та з різними сировинними джерелами.

В останнє десятиріччя в УДХТУ проводяться дослідження з розробки технології оксидного залізо-молибденового каталізатора для конверсії метанолу у формальдегід. Залізо-молибденовий каталізатор представляє собою суміш молибден(VI) оксиду з ферум(III) молибдатом із мольним співвідношенням $Mo/Fe = 2 \div 5$. Літературні дані про спосіб вилучення молибдену з такого відпрацьованого каталізатора відсутні, а присутність у його складі сполук феруму ускладнює використання відомих способів вилуговування молибдену. Оскільки повний технологічний цикл синтезу, експлуатації й утилізації каталізатора включає стадію його переробки після втрати необхідної каталітичної активності, то розробка технології переробки відпрацьованого залізо-молибденового каталізатора є актуальною та представляє собою нетривіальне завдання, рішення якого потребує проведення багатоаспектних досліджень.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», завдань держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «Розробка складу, способів синтезу і

технології виробництва оксидних і метал- оксидних каталізаторів парціального і повного окиснення органічних речовин» (2012-2013 р., номер держреєстрації 0110U002619), «Дослідження хімічних, масо- і теплообмінних процесів» (2014-2015 р., номер держреєстрації 0113U008599), «Фізико-хімічні основи переробки титано- та молібденовмісної сировини в технологіях оксидних пігментів та каталізаторів» (2015–2016 р., номер держреєстрації 0115U003163), «Теоретичні і експериментальні закономірності гетерогенних хімічних процесів синтезу і переробки складнооксидних хемосорбентів, каталізаторів та мінеральної сировини» (2017 р., номер держреєстрації 0117U001161), у яких здобувач був виконавцем окремих етапів.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є експериментальне і теоретичне обґрунтування хіміко-технологічного процесу переробки залізо- та молібденовмісної вторинної сировини та розробка на їх основі технологічних параметрів одержання сполук молібдену(VI) та феруму(III).

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

1. Проаналізувати хімічний склад залізо- та молібденовмісної вторинної сировини та обрати модельний об'єкт для досліджень процесу вилуговування молібдену.

2. Провести термодинамічні дослідження процесу вилуговування молібдену кислотними і лужними реагентами та визначити оптимальні умови їх використання.

3. Дослідити кінетику вилуговування молібдену кислотними і лужними реагентами та визначити кінетичну модель процесу. На основі порівняння кінетичних параметрів обрати найефективніший реагент для хімічної переробки залізо- та молібденовмісної вторинної сировини.

4. Дослідити вплив термічної, механічної та ультразвукової обробки залізо- та молібденовмісної сировини на ефективність вилуговування молібдену.

5. Розробити технологічну схему і оцінити економічну доцільність комплексної переробки залізо- та молібденовмісної вторинної сировини з одержанням неорганічних сполук молібдену та феруму.

Об'єкт дослідження – хімічні процеси лужної і кислотної переробки залізо- та молібденовмісної вторинної сировини та вплив на ефективність вилуговування молібдену термічної, механічної й ультразвукової обробки.

Предмет дослідження – умови хіміко-технологічного процесу комплексної переробки залізо- та молібденовмісної вторинної сировини з одержанням неорганічних сполук молібдену(VI) та феруму(III).

Методи дослідження – термодинамічні і кінетичні розрахунки, математичне моделювання (дослідження закономірностей і встановлення фізико-хімічних умов

процесу вилуговування молібдену), рентгенографічні дослідження (визначення фазового складу сировини), скануюча електронна мікроскопія та електронно-зондовий мікроаналіз (дослідження мікроструктури та хімічного складу поверхні відпрацьованого каталізатора), хімічні методи аналізу, фотометричні і потенціометричні вимірювання (визначення молібдену і феруму в розчинах та визначення кислотності розчинів), дослідження кінетики вилуговування молібдену в умовах проточного і непроточного реакторів.

Наукова новизна одержаних результатів:

- вперше в однакових експериментальних умовах порівняно ефективність вилуговування молібдену кислотними і лужними реагентами. Встановлено, що спостережувані константи швидкості процесу вилуговування змінюються у ряді: $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{OH}$;
- вперше визначені уявні енергії активації процесів вилуговування молібдену лужними реагентами (у кДж/моль): 1,5 для лугу, 6,0 для соди та 21,3 для аміаку. Відмінність значень енергій активації свідчить про різну хімічну природу часток, чия дифузія в шарі інерту контролює швидкість вилуговування. Для лугу – це гідроксид-іони, для соди – карбонат-іони, для розчину аміаку – молекули NH_4OH ;
- вперше запропонована й експериментально підтверджена математична модель процесу вилуговування з малодисоціюючим реагентом. На відміну від відомих моделей запропоновано враховувати залежність концентрації OH^- іонів у розчинах аміаку або соди від ступеню перетворення речовини, що розкладається. Така залежність зумовлена ефектом утворення буферних систем, що призводить до сповільнення процесу вилуговування незалежно від природи стадії, що лімітує його швидкість;
- вперше показано, що механічне та ультразвукове руйнування шару твердого продукту реакції на поверхні часток твердого реагенту не впливає на механізм процесу вилуговування, що пояснюється відносно великою швидкістю формування шару продукту реакції у порівнянні з швидкістю хімічного розчинення твердого реагенту.

Практичне значення одержаних результатів. Запропоновано новий, більш економічний і швидкий спосіб комплексної переробки відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора з одержанням сполук молібдену та феруму, що досягається за умови попередньої термообробки відпрацьованого каталізатора в тоці повітря, вилуговування молібдену розчином аміаку, фільтрування розчину з наступним його концентруванням для осадження амонію гептамолібдату та термообробкою осаду ферум(III) гідроксиду.

В умовах ТОВ “ТІТАНПРОЕКТ” (м. Запоріжжя) виконані успішні випробування способу переробки відпрацьованого оксидного залізо-молібденового каталізатору розчинами аміаку з одержанням сполук амонію гептамолібдату та пігментного ферум(III) оксиду.

Особистий внесок здобувача. Особистий внесок автора дисертаційної роботи полягає в критичному аналізі та систематизації літературних даних з наукової проблеми, виконанні термодинамічних і кінетичних розрахунків, плануванні та здійсненні експериментальних досліджень, аналізі й узагальненні отриманих результатів, підготовці доповідей і публікацій. Постановка завдань дослідження, формулювання наукових положень і висновків здійснювалися спільно з науковим керівником проф. Ніколенком М.В. Внесок співавторів спільних публікацій полягає в проведенні експериментальних досліджень, обговоренні результатів.

Апробація матеріалів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на Всеукраїнській науково-практичній конференції «Майбутній науковець 2012» (Сєверодонецьк, 2012 р.); III Міжнародній конференції «Сучасні проблеми біології, екології та хімії» (Запоріжжя, 2012 р.); VI Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2013 р.); XII Всеукраїнській науковій конференції молодих учених і студентів «Наукові розробки молоді на сучасному етапі» (Київ, 2013 р.); VI Міжнародній науково-технічній конференції «Новітні енерго- і ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем» (Одеса, 2013 р.); Четвертій Міжнародній науково-практичній конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах стабільного розвитку» (Київ, 2014 р.); VII Міжнародному симпозіумі з теоретичної та прикладної плазмохімії (Росія, 2014 р.); Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» (Київ, 2014 р.); VII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2015 р.).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 20 робіт, у тому числі: 9 статей, з яких 1 – в закордонному фаховому виданні, 1 – у виданні, яке включено до міжнародних наукометричних баз; 8 тез доповідей на науково-технічних конференціях; 3 патенти України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, 6 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел і додатків. Повний обсяг дисертації становить 139 сторінок друкованого тексту, основного тексту – 109 сторінок, містить 10 таблиць, 31 рисунок, список використаних джерел (152 найменування) і 3 додатки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

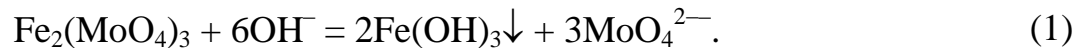
У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання досліджень та шляхи її досягнення, а також наукова новизна та практична цінність отриманих результатів. Подано загальну характеристику роботи.

У першому розділі наведено аналіз науково-технічної та патентної літератури з існуючих методів вилучення молібдену із молібденовмісної сировини та сучасного стану теорії хімічного процесу в системах «розчин – тверде тіло». Зроблено висновок, що найбільш перспективними для переробки оксидної вторинної сировини є гідрометалургійні методи, оскільки вони дають змогу більш повно вилучити цінний компонент. Для підвищення економічної ефективності запропоновано розглядати процес переробки комплексно, коли цільовими продуктами є не тільки солі молібдену, а й супутні сполуки феруму.

У другому розділі описані об'єкти і методи досліджень. Наведена характеристика вихідних реактивів, використаних при здійсненні досліджень, методики приготування розчинів, методи аналізу вихідних і синтезованих сполук. Описано експериментальні установки і методики виконання експериментів із дослідження процесів переробки залізо- та молібденовмісної вторинної сировини кислотними та лужними реагентами.

Третій розділ присвячено вивченню закономірностей хімічного розкладання оксидних сполук молібдену(VI) та феруму(III) лужними реагентами. Як об'єкт досліджень були обрані хімічні перетворення, які відбуваються в процесі хімічного розкладання модельної системи $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$. Прототипом моделі є оксидний залізо-молібденовий каталізатор конверсії метанолу у формальдегід. У процесі експлуатації молібдат феруму поступово розкладається з вивільненням фази оксиду феруму, а частина молібдену незворотно втрачається.

Молібдат феруму розчиняється в лужних розчинах за реакцією:



Очевидно, що реакція (1) дозволяє розділити іони заліза і молібдену за рахунок утворення малорозчинного осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Відомо, що оптимізація процесів розчинення можлива на підставі аналізу даних діаграм розчинності, побудованих в координатах $\lg S(\text{pH})$, де S – концентрація насиченого розчину. При розрахунках розчинності осаду $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ враховували реакції гідролізу іонів феруму(III) та молібдат-іонів, протонізації молекул H_2MoO_4 , а також комплексо-утворення іонів $\text{Fe}(\text{III})$ з гідроксид-іонами. Розрахунок розчинності $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ проводили за формулою:

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

де DP – добуток розчинності молібдата феруму, K_i – константи дисоціації (K_1, K_2) і протонізації (K_3, K_4) молібденової кислоти, β_i – константи повної дисоціації гідросокомплексів заліа(III) з відповідним числом ОН-лігандів.

Згідно з проведеними розрахунками, найбільшу розчинність $Fe_2(MoO_4)_3$ можливо забезпечити в лужних розчинах (рис. 1). При $pH > 7$ найбільш стабільною твердою фазою стає $Fe(OH)_3$, а осад H_2MoO_4 повністю розчиняється.

При вилуговуванні молібдену з ферум молібдату розчинами NH_4OH , Na_2CO_3 та $NaOH$ у всіх експериментах спостерігали закономірне збільшення концентрації молібдену в розчинах у міру збільшення тривалості вилуговування.

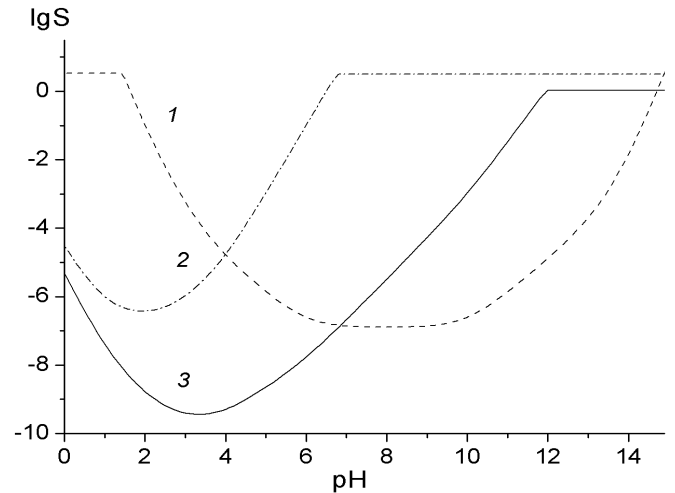
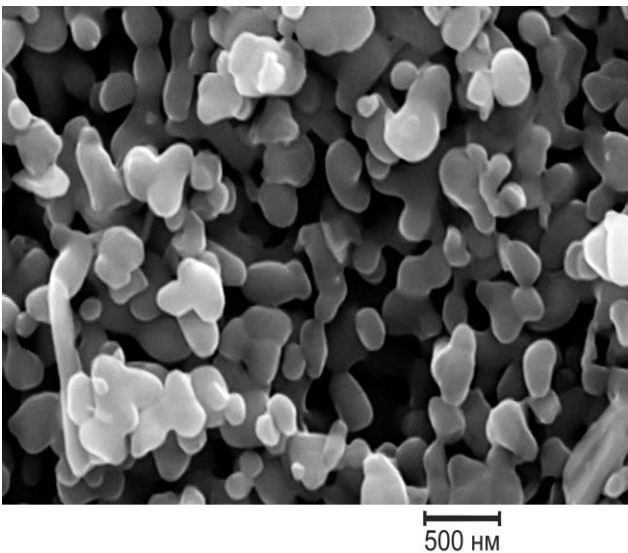
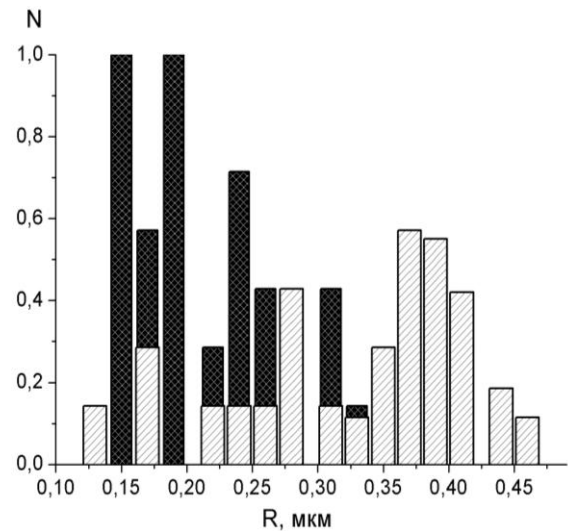


Рис. 1. Діаграми розчинності осадів $Fe(OH)_3$ (1), H_2MoO_4 (2) і $Fe_2(MoO_4)_3$ (3).



а



б

Рис. 2. Електронно-мікроскопічний знімок обробленої розчином соди поверхні гранули молібдату феруму (а) і діаграми розподілу частинок молібдату феруму за їх розмірами (б): затемнена діаграма – для вихідного зразка, світла діаграма – для зразка, підданого обробці 0,015 М розчином соди.

Оскільки вилуговування молібдену супроводжується утворенням осаду гідроксиду феруму, і швидкість його кристалізації досить велика, то можна припустити, що він формується безпосередньо на поверхні частинок ферум молібдату. Це припущення добре підтверджується даними електронно-мікроскопічних досліджень. На рис. 2а показаний знімок поверхні молібдату феруму після його обробки 0,015 М розчином соди. Встановлено, що після обробки розчином соди частинки об'єднуються в агломерати, що добре пояснюється утворенням на їх поверхні «оболонки» з гелеподібного шару гідроксиду феруму. Кількісно цей висновок підтверджується даними діаграм розподілу часток молібдату феруму за їх розмірами (рис. 2б), згідно з якими максимум після обробки частинок розчином соди переміщається в бік великих розмірів частинок.

Для визначення кінетичної моделі процесу вилуговування проводили аналіз даних з вилуговування з використанням рівнянь Яндера, анти-Яндера, Гінстлінга-Броунштейна, Журавлева-Лесохіна-Темпельмана, Ерофеева-Авраамії тощо. Найкращі результати при описі швидкості лужного вилуговування молібдену були отримані в наближенні моделі «стискного ядра». У наближенні цієї моделі час досягнення заданого ступеня перетворення може бути визначено за рівнянням:

$$t = t_{п1}X + t_{п2}(1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)) + t_{п3}(1 - (1 - X)^{1/3}), \quad (3)$$

де X – ступінь перетворення твердого реагенту, $t_{п1}$, $t_{п2}$ і $t_{п3}$ – характерні часи, що визначають вклади в повну тривалість процесу відповідно зовнішньої дифузії реагенту у приповерхневому шарі розчину, внутрішньої дифузії в шарі інерту і хімічної реакції на поверхні твердого реагенту.

У разі розкладання феруму молібдату розчинами NaOH отримані експериментальні дані з вилучення молібдену добре збіглися з теоретичною залежністю $X(t/t_{п})$ для внутридифузійного режиму (рис. 3).

На відміну від вилучення молібдену розчинами NaOH закономірності його вилуговування розчинами соди не вдається описати за допомогою вище розглянутої моделі гетерогенного процесу.

В основі моделі «стискного ядра»

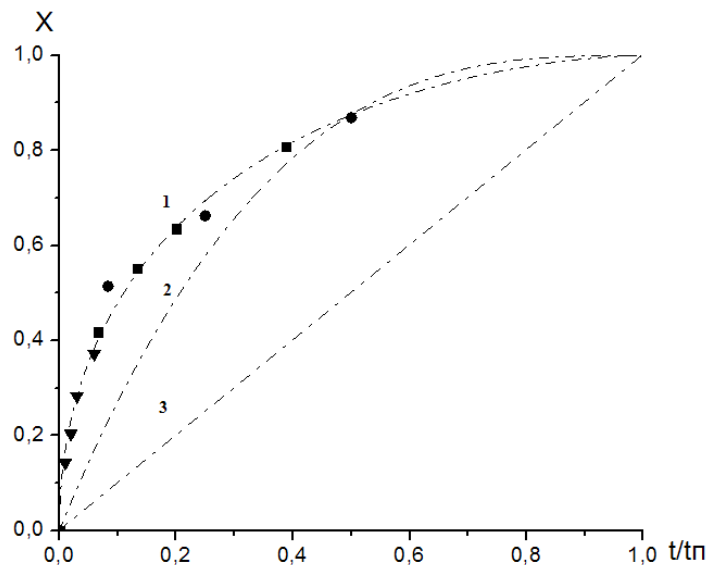


Рис. 3. Зіставлення експериментальних даних з вилучення молібдену розчинами NaOH з теоретичними залежностями $X(t/t_{п})$ при лімітуючих стадіях дифузії через шар продукту (1), хімічної реакції (2) і зовнішньої дифузії (3).

лежить ряд припущень, одне з яких – це постійність концентрації вилуговуючого реагенту, яка, на нашу думку, у процесі содового вилуговування, не дотримується. Справа в тому, що рівновага реакції гідролізу залежить від ступеню перетворення молібдату феруму, оскільки в результаті вилуговування в розчині накопичуються іони HCO_3^- , що впливають на рівновагу реакції: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$.

Використовуючи вираз для константи гідролізу і виразивши концентрацію HCO_3^- в цьому рівнянні через ступінь перетворення молібдату феруму і безрозмірний радіус його частинок ($z = R/R_0$ і $X = 1 - z^3$), концентрацію гідроксид-іонів можливо описати рівнянням:

$$C_{\text{OH}^-} = \alpha \frac{C_0}{1 - z^3}, \quad (4)$$

де C_0 – початкова концентрація Na_2CO_3 , α – константа для даних умов експерименту, яка поєднує константу гідролізу, коефіцієнти активності іонів, масу молібдену в наважці молібдату феруму який розкладається, об'єм розчину і молярну масу молібдату феруму.

З урахуванням формули (4) нами було отримано нові рівняння, що описують час досягнення заданого ступеня перетворення в наближенні моделі «стискного ядра» за умови $C_{\text{OH}^-} = f(X)$:

- для зовнішньодифузійного режиму (стадія процесу, що лімітує його швидкість, – перенос реагенту через зовнішній прикордонний шар розчину у поверхні твердої частинки):

$$\frac{t}{t_{\text{п}}} = 1 - 2(1 - X) + (1 - X)^2, \quad (5)$$

де $t_{\text{п}}$ – час повного перетворення твердого реагенту ($t_{\text{п}} = t_{\text{п1}}$ при $t_{\text{п1}} \gg t_{\text{п2}}$ і $t_{\text{п3}}$);

- для внутрішньодифузійного режиму (стадія процесу – дифузійний перенос реагенту через шар інертної сполуки):

$$\frac{t}{t_{\text{п}}} = 1 - 1,25(1 - X)^2 + 1,5(1 - X)^{5/3} + 2,5(1 - X) - 3,75(1 - X)^{2/3}, \quad (6)$$

де $t_{\text{п}} = t_{\text{п2}}$ при $t_{\text{п2}} \gg t_{\text{п1}}$ і $t_{\text{п3}}$;

- для кінетичного режиму (стадія процесу – хімічна реакція):

$$\frac{t}{t_{\text{п}}} = 1 - \frac{4}{3}(1 - X)^{1/3} + \frac{1}{3}(1 - X)^{4/3}, \quad (7)$$

де $t_{\text{п}} = t_{\text{п3}}$ при $t_{\text{п3}} \gg t_{\text{п1}}$ і $t_{\text{п2}}$.

Для порівняння отриманих рівнянь із «класичною» моделлю «стискного ядра» на рис. 4а показані графіки залежностей $X(t/t_{\text{п}})$, розраховані для кожної стадії процесу за рівнянням (3) (показано суцільними лініями) і рівнянням (5)–(7) (пунктирні лінії).

Зіставлення експериментальних даних з вилуговування молібдену розчинами соди при температурах 16 і 50°C з новими залежностями $X(t/t_n)$ показало, що вони збігаються тільки з $X(t/t_n)$ -кривою для лімітуючої стадії внутрішньої дифузії (рис. 4b).

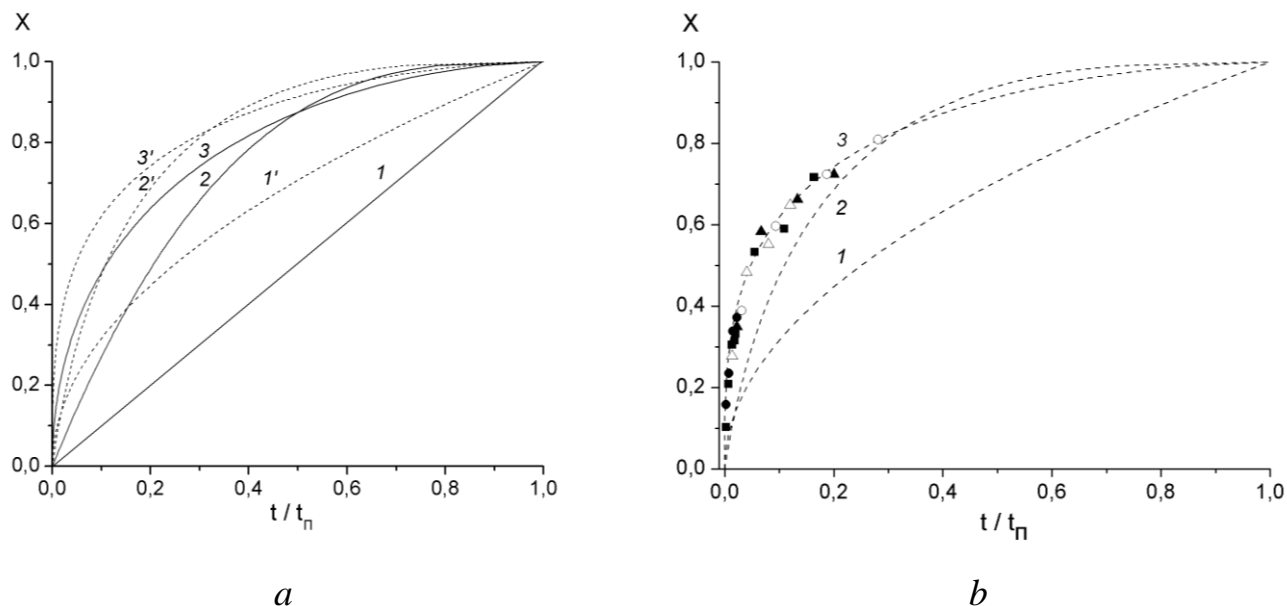


Рис. 4. Теоретичні залежності (а) ступеню перетворення твердого реагенту від відносного часу перетворення для $C_{OH^-} \neq f(X)$ (1-3) і $C_{OH^-} = f(X)$ (1'-3') і зіставлення експериментальних даних з вилуговування молібдену розчинами соди з $Fe_2(MoO_4)_3$ (b).

В окремих експериментах було доведено експериментальне підтвердження інших наших рівнянь. Аналогічні результати були отримані нами також для аміачного вилуговування молібдену, але з однією відмінністю – у константу α входить не константа гідролізу, а константа дисоціації слабкої основи.

Збіг закономірностей процесів вилуговування розчинами аміаку і соди дозволяє висловити припущення, що рівняння (5)–(7) мають загальний характер для всіх гетерогенних процесів, у яких концентрація вилуговуючого реагенту пов'язана функціонально залежністю зі ступенем перетворення твердого реагенту. Очевидно, що така функціональна залежність з'являється в разі хімічного розкладання малорозчинних речовин розчинами слабких основ, кислот або їх солей.

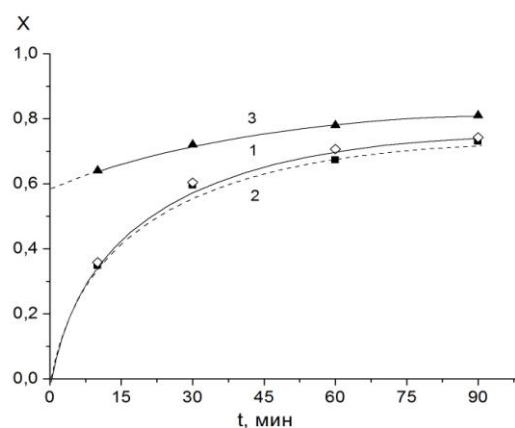


Рис. 5. Кінетичні криві процесу вилуговування молібдату феруму 1,0 М розчином соди (1) і водою (2,3): 1 – молібдат феруму без попереднього прокалювання з содою; 2 – прокалена суміш молібдату феруму з содою, приготована без додавання води; 3 – прокалена суміш молібдату феруму з содою, приготована з додаванням води.

В окремих експериментах була досліджена можливість процесу спікання молібдату феруму з кальцинованою содою.

Були проведені дослідження з вилуговування молібдену з наважки феруму молібдату, змішаного з надлишком безводного Na_2CO_3 ; з такого ж зразка феруму молібдату з содою, попередньо розчиненою у воді; із зразка феруму молібдату, який вилуговували розчином соди.

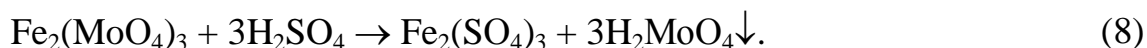
Згідно з даними рис. 5, у всіх експериментах спостерігається закономірне збільшення ступеня перетворення в міру збільшення тривалості вилуговування. Оскільки додавання води до суміші феруму молібдату з содою значно підвищує ефективність процесу вилуговування, то воду в даному випадку можливо розглядати у якості «активатору» процесу спікання.

У наближенні моделі «стискного ядра» вперше отримані рівняння для швидкості гетерогенного процесу, у якому вилуговуючий реагент «генерується» в процесі гідролізу, внаслідок чого його концентрація пов'язана функціональною залежністю зі ступенем перетворення твердого реагенту.

Показано, що спіканням молібдату феруму з содою можна підвищити ефективність вилуговування молібдену тільки в разі використання водних розчинів соди.

У четвертому розділі наведено результати досліджень кислотного розкладання феруму молібдату та порівняльна характеристика кислотного та лужного вилуговування молібдену.

Сульфатнокислотне розкладання молібдату феруму описується хімічною реакцією:



При кислотному розкладанні молібдату-феруму розділення іонів феруму та молібдену можливе за рахунок утворення малорозчинного осаду $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

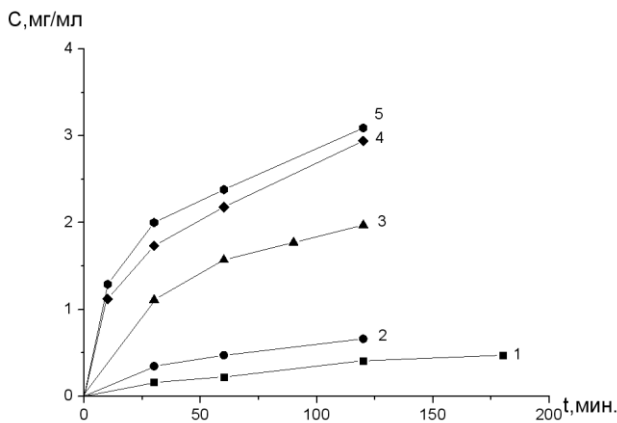
Очевидно, що утворення на поверхні молібдату феруму гелеподібного шару гідратованого триоксиду молібдену буде гальмувати процес його хімічного розкладання. На рис. 6 (криві 3–5) показані діаграми розчинності феруму молібдату при різному вмісті в розчинах сульфат-іонів. Розрахунки показують, що при $C > 0,8$ моль/л криві розчинності молібденової кислоти і феруму молібдату перетинаються, і тому можлива ситуація, коли розчинність осаду гідратованого триоксиду молібдену стає меншою за розчинність феруму молібдату. Це означає, що в міру кислотного розкладання молібдат-іони, що вивільняються, будуть зв'язуватися в осад $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, зрушуючи тим самим рівновагу реакції розчинення $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ праворуч.

Таким чином, дані термодинамічної аналізу показують, що сульфатнокислотне

розкладання феруму молібдату можливе за умови, що концентрація сульфат-іонів підтримується на рівні не менше 0,8 моль/л і кислотність розчину не знижується нижче $\text{pH} = 1$.

На рис. 7 представлені результати досліджень кінетики кислотного розкладання молібдату феруму розчинами сульфатної кислоти. Досліди по вилученню заліза з використанням більш кислих розчинів сульфату натрію показали різке збільшення ступеня перетворення феруму молібдату в порівнянні з аналогічним вилуговуванням без добавок сульфат-іонів (рис. 7а, криві 3-5).

На рис. 7б показано, що всі експериментальні дані з кислотного вилуговування добре збігаються з теоретичної залежністю для внутрідифузійного режиму (крива 1).



(а)

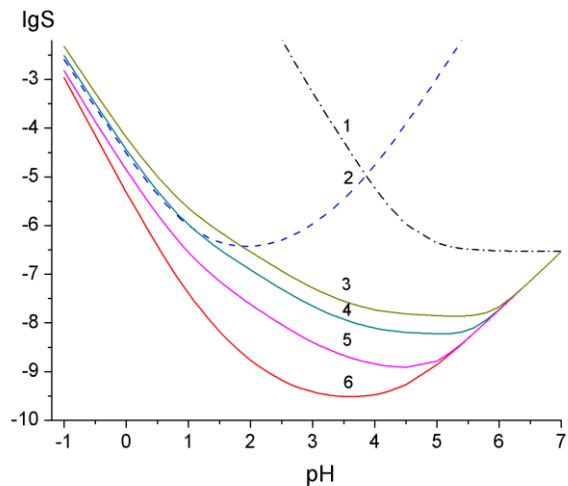
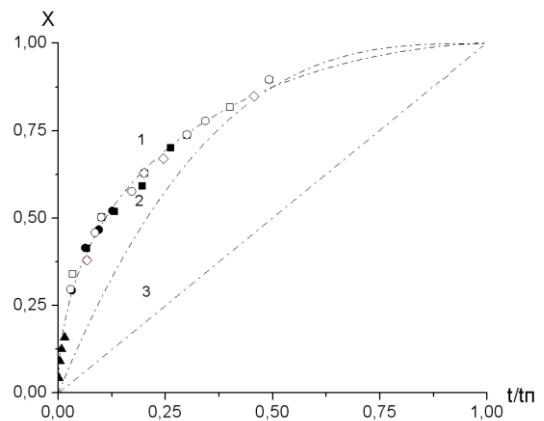


Рис. 6. Фрагмент діаграми розчинності осадів $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (1), H_2MoO_4 (2) і $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (3-6) у водних розчинах при кімнатній температурі і вмісту Na_2SO_4 (моль/л): 3,0 (3), 1,0 (4), 0,1 (5) і 0 (6).



(б)

Рис. 7. Результати випробувань кінетики сульфатнокислотного розкладання молібдату феруму: а) кінетичні криві вилуговування феруму розчинами H_2SO_4 (2, 3) і суміші H_2SO_4 з Na_2SO_4 (1, 4 і 5): 1 – суміш 0,1 М H_2SO_4 і 1,0 М Na_2SO_4 , 2 – 0,1 М H_2SO_4 , 3 – 0,5 М H_2SO_4 , 4 – суміш 0,5 М H_2SO_4 і 1,0 М Na_2SO_4 , 5 – суміш 0,5 М H_2SO_4 і 2,0 М Na_2SO_4 ; б) зіставлення експериментальних даних з виділення феруму розчинами H_2SO_4 з теоретичними залежностями $X(t/t_n)$ при лімітуючих стадіях дифузії через шар продукту (1), хімічної реакції (2) і зовнішньої дифузії (3).

Такий збіг дозволяє зробити висновок, що лімітуючою стадією процесу є стадія дифузії реагентів через шар осаду молібденової кислоти.

Для порівняння ефективностей розглянутих способів вилуговування молібдену на рис. 8 представлені результати порівняння значень часу повного перетворення феруму молібдату зі зворотними концентраціями вилуговуючих реагентів.

Як відомо, в наближенні моделі «стискного ядра» для процесу з лімітуючою стадією дифузії через шар твердого продукту час повного перетворення твердого реагенту визначається рівнянням:

$$t_{\text{п}} = \frac{R_0^2 n_0}{6DC_0}, \quad (9)$$

де R_0 – початковий радіус частинки твердого реагенту, n_0 – її мольна щільність, D – коефіцієнт дифузії, C_0 – концентрація реагенту в ядрі потоку рідкої фази.

Встановлено, що для всіх вивчених реагентів залежності $t_{\text{п}}(1/C_0)$ лінійні і

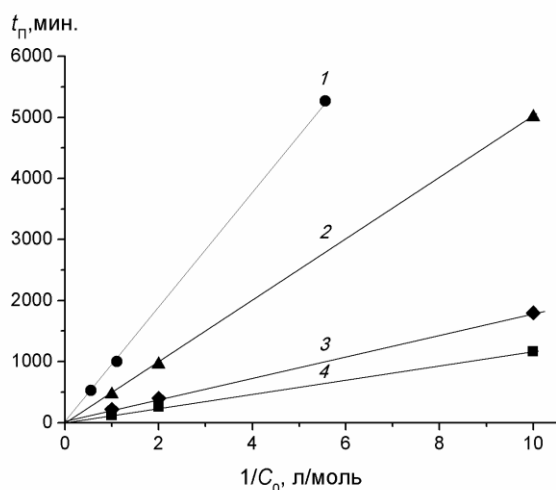


Рис. 8. Залежність часу повного перетворення твердого реагенту від зворотної концентрації вилуговуючого розчину: 1 – NH₄OH, 2 – H₂SO₄, 3 – Na₂CO₃, 4 – NaOH.

проходять через початок координат. З порівняння кутів нахилу цих прямих випливає, що ефективність (швидкість) процесу розкладання феруму молібдату розчинами реагентів з рівними концентраціями змінюється в ряду: NaOH > Na₂CO₃ > H₂SO₄ > NH₄OH.

Найбільш інтенсивно процес вилуговування молібдену протікає в разі використання розчинів NaOH. Внаслідок високої розчинності лугу є можливим інтенсифікувати процес вилуговування за рахунок застосування її концентрованих розчинів. Однак, збільшення концентрації лугу можливо тільки до певних меж через можливе погіршення якості цільового продукту через його забруднення домішками феруму. Згідно з діаграмами розчинності (рис. 1), з ростом рН збільшується розчинність осаду Fe(OH)₃, і тому застосування для вилуговування розчинів NaOH з концентраціями вище 1 моль/л (рН ≥ 14) призведе до накопичення в розчині значної кількості домішок феруму.

В процесі содового вилуговування кислотність розчинів не перевищує рН ~ 12 тому сода, порівняно з лугом, є більш вигідним реагентом для вилуговування молібдену. По закінченню вилуговування в розчині буде міститися суміш молібдату і карбонату натрію. Очевидно, що їх розділення можливо здійснити способом

кислотного розкладання соди й осадження молібдену у вигляді малорозчинного $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Уникнути стадії нейтралізації лужного розчину молібдену можливо, на нашу думку, при аміачному вилуговуванні. Згідно з даними рис. 8, при використанні концентрованих розчинів аміаку час повного перетворення феруму молібдату можливо зменшити на порядок. По закінченню аміачного вилуговування розчини будуть містити суміш молібдату амонію з надлишком аміаку, який можливо легко відокремити на стадії випарювання розчинів при їх кристалізації.

Застосування розчинів кислоти з концентраціями вище 1 моль/л і підвищення температури недоцільно через збільшення розчинності цільового продукту цього процесу – гідратованого триоксиду молібдену. Слід зазначити очевидний недолік даного способу вилучення молібдену: на стадії промивки осаду утворюються у великій кількості розчини розведеної сульфатної кислоти з домішками солі молібдену.

Показано, що кислотне розкладання феруму молібдату можливе за умови, що концентрація сульфат-іонів підтримується на рівні не менше 0,8 моль/л, а кислотність розчину – не більше 0,1 моль/л.

Встановлено, що ефективність хімічного розкладання сумішею оксидних сполук феруму та молібдену кислотними і лужними реагентами змінюються у ряді: $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{OH}$.

Порівняльний аналіз розглянутих способів вилуговування молібдену з урахуванням оптимізації наступних стадій виділення цільового продукту (солі молібдену) показав, що найкращим реагентом слід вважати розчини аміаку.

У п'ятому розділі досліджувалися оптимальні умови аміачного вилуговування молібдену та отримання товарних продуктів парамолібдату амонію та оксиду заліза(III).

Визначено що, стадією яка лімітує процес вилучення молібдену в умовах безперервного руйнуванні шару $\text{Fe}(\text{OH})_3$ на поверхні частинок каталізатора за допомогою механічного та ультразвукового впливу також є стадія дифузії реагентів через шар інертного продукту реакції. Пояснення цієї закономірності можливо за умови, що після руйнування плівка гідроксиду феруму швидко відновлюється, в результаті чого кінетичний режим досліджуваного гетерогенного процесу не реалізується.

Таким чином, отримані експериментальні дані та їх теоретичний розгляд показують, що механічний і ультразвуковий вплив не дозволяє змінити внутридифузійний режим аміачного вилуговування молібдену на кінетичний.

Для підтвердження висновку про природу лімітуючої стадії нами були проведені дослідження з визначення величини уявної енергії активації процесу аміачного розкладання відпрацьованого залізо-молібденового каталізатора. Для цього за даними кінетики вилучення молібдену розчинами аміаку при температурах 16, 50 и 70°C були визначені коефіцієнти дифузії. Відповідно до рівняння $D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, в напівлогарифмічних координатах $\ln D(1/T)$ була отримана пряма (коефіцієнт кореляції $R^2 = 0,9994$), із кута нахилу якої знайдено, що $E_a = 21,3$ кДж/моль. Аналогічні дослідження були проведені нами також і для вилуговування молібдену розчинами сірчаної кислоти, розчинами лугу і соди. Знайдено, що значення уявної енергії активації для вилуговування сірчаною кислотою становить – 27 кДж/моль, лугом – 1,5 кДж/моль, а при вилуговуванні содою – 6,0 кДж/моль.

На нашу думку, таке низьке значення уявної енергії активації при використанні розчинів NaOH можливо пояснити дифузією OH-іонів. Збільшення енергії активації до 6 кДж/моль при використанні розчинів Na₂CO₃ необхідно пояснювати дифузією карбонат-іонів, які є «джерелом» OH-іонів в результаті взаємодії з водою (реакція гідролізу). Можна висловити припущення, що лімітуючою стадією кислотного розкладання є дифузія іонів Fe(SO₄)⁺, а при використанні розчинів аміаку – молекули NH₄OH, які також є «джерелом» іонів OH⁻ в результаті реакція дисоціації.

По закінченню процесу аміачного вилуговування молібдену з відпрацьованого залізо-молібденового каталізатору розчин молібдату амонію випаровували для отримання парамолібдату амонію, а осад гідроксиду феруму висушували при 110°C і потім прокалювали при температурі 300°C та піддавали помолу в шаровому млині. Аналіз отриманої солі молібдену на вміст молібдену показав, що ступінь його вилучення склала 92%. За хімічними показниками (вміст молібдену, сульфатів, феруму і нерозчинних домішок) отримана сіль парамолібдату амонію відповідає вимогам ГОСТ 3765–78. Другий цільовий продукт – оксид заліза (III) – за своїми показниками відповідає ГОСТ 8135–74 для червоного залізоокисного пігменту.

Отримані експериментальні дані та їх теоретичний розгляд показують, що механічний і ультразвуковий вплив не дозволяє змінити режим проведення процесу вилуговування молібдену.

Зроблено висновок, що хімічна модель аміачного переділу відпрацьованого каталізатора включає три реакції: аміачне розкладання відпрацьованого каталізатора, дегідратацію гідроксиду феруму й осадження молібдату амонію у формі парамолібдату амонію.

У шостому розділі розглянуті питання розробки технологічної схеми та оцінки витрат на переробку відпрацьованого оксидного залізо-молібденового каталізатору розчином аміаку. Основними стадіями процесу є: термообробка відпрацьованого каталізатора в тоці повітря, вилуговування молібдену розчином аміаку, відділення осаду гідроксиду заліза від розчину і його промивка розчином аміаку, сушка гідроксиду заліза, його помол і фінішна термічна обробка, випарювання розчину молібдату амонію з відгонкою води й аміаку.

На підставі поданих стадій була розроблена технологічна схема аміачної переробки відпрацьованого оксидного залізо-молібденового каталізатора, надана на рис. 9.

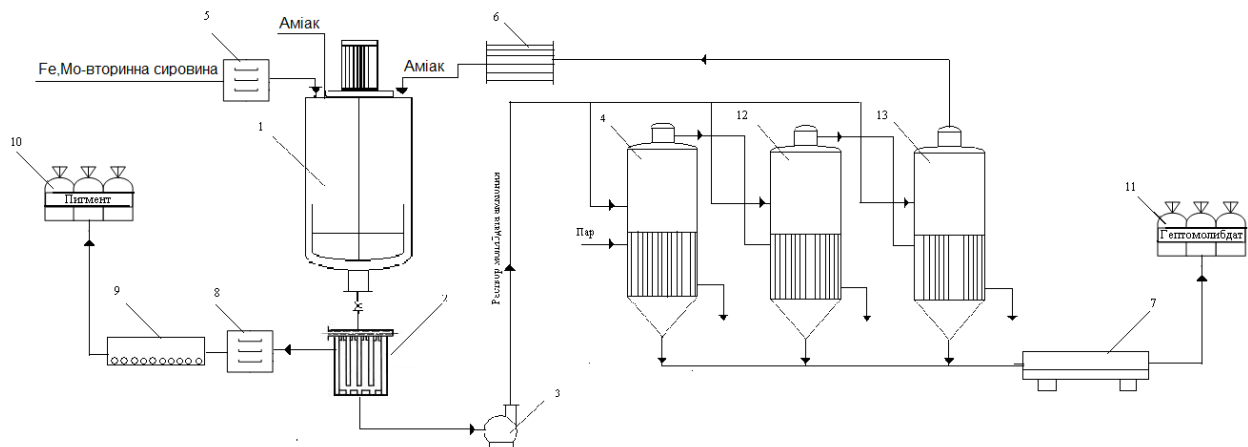


Рис. 9. Схема аміачної переробки вторинної залізо- та молібденовмісної сировини: 1 – реактор, 2 – фільтр, 3 – насос, 4, 12, 13 – випарна установка, 5, 8 – муфельна піч, 6 – конденсатор, 7 – кристалізатор з лінточною мішалкою, 9 – шаровий млин, 10, 11 – упаковочная машина.

В якості базової обрана технологічна схема із застосуванням періодичного реактора змішування, реалізація якої не потребує розробки спеціального обладнання.

Згідно з виконаними розрахунками, вартість отримання 1000 кг гептамолібдату амонію становить 311,57 тис. грн.

У додатку наведено акт випробувань способу переробки відпрацьованого оксидного залізо-молібденового каталізатора в умовах ТОВ “ТІТАНПРОЕКТ” (м. Запоріжжя).

ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено науково-практичне завдання створення технології комплексної переробки залізо- та молібденовмісної сировини з одержанням неорганічних сполук молібдену та феруму.

1. На підставі термодинамічного аналізу встановлено, що переробка залізо- та молібденовмісної сировини можлива як в кислих, так і лужних середовищах, в

- яких, відповідно, молібден буде знаходитись або в осаді у формі малорозчинної молібденової кислоти, або в розчині у формі молібдатної солі. У якості кислотного реагенту можливо використовувати сульфатну кислоту за умови, що концентрація сульфат-іонів буде підтримуватися на рівні не менше 0,8 моль/л і кислотність розчину не буде нижче $\text{pH} = 1$. У якості лужних реагентів можливо використовувати NaOH , Na_2CO_3 та NH_4OH за умови, що pH розчину не буде підвищуватись вище 12 з причини можливого забруднення цільового продукту (амонію гептамолібдату) солями феруму.
2. В однакових експериментальних умовах порівняна ефективність хімічного розкладання сумішей оксидних сполук феруму та молібдену кислотними і лужними реагентами. Встановлено, що спостережувані константи швидкості процесу вилуговування змінюються у ряді: $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{OH}$. У якості оптимального реагенту для вилуговування молібдену з урахуванням економічних витрат та оптимізації наступних стадій одержання хімічно чистої солі молібдену слід вважати 2 М розчин аміаку. Для концентрованих розчинів аміаку встановлено ефект збільшення часу повного перетворення сировини внаслідок збільшення мольної щільності плівки ферум гідроксиду.
 3. Запропонована й експериментально підтверджена математична модель процесу вилуговування з малодисоціюючим реагентом. На відміну від відомих моделей запропоновано враховувати залежність концентрації OH^- іонів в розчинах аміаку або соди від ступеню перетворення речовини, що розкладається. Знайдено, що при швидкості потоку розчину через шар частинок твердого реагенту не менше 0,04 м/с процес вилуговування молібдену лімітуються стадією дифузії через шар твердого продукту хімічної реакції.
 4. Встановлено, що в якості основних факторів оптимізуючого впливу процесу вилуговування молібдену слід розглядати розмір часток сировини і концентрацію лужного реагенту в розчині. Показано, що механічне та ультразвукове руйнування шару твердого продукту реакції на поверхні часток твердого реагенту не впливає на механізм процесу вилуговування молібдену, що пояснюється відносно великою швидкістю формування шару продукту реакції у порівнянні з швидкістю хімічного розчинення твердого реагенту.
 5. Розроблена технологічна схема аміачної переробки сумішей оксидних сполук феруму та молібдену. В умовах ТОВ “ТІТАНПРОЕКТ” (м. Запоріжжя) виконані успішні випробування способу переробки відпрацьованого оксидного залізо-молібденового каталізатору розчинами аміаку з одержанням сполук амонію гептамолібдату та пігментного ферум(III) оксиду.

СПИСОК ПРАЦЬ ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Извлечение молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора способом «мокрого» выщелачивания / **И.С. Самчилеев**, И.В. Скнар, А.Н. Абрамова, Н.В. Николенко // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2013. – № 5. – С.141–146.

Здобувачем виконано кінетичні дослідження вилучення молибдену із відпрацьованого залізо-молибденового каталізатору розчинами аміаку та лугу. Визначив обробку експериментальних даних та оптимальні фактори проведення процесу вилуговування молибдену

2. Сернокислотный передел отработанного железо-молибденового катализатора. Термодинамический и кинетический анализ процесса выщелачивания / **И.С. Самчилеев**, А.Е. Кирпикина, Н.В. Николенко, А.О. Костынюк // *Вопросы химии и хим. технологии*. – 2014. – №3. – С.95–102.

Здобувачем виконані термодинамічний та кінетичний аналіз процесів сульфатнокислотного розкладання молибдату заліза з мольним співвідношенням $Mo/Fe=1,5$. Виконав обробку експериментальних даних та визначив оптимізуючі фактори проведення кислотного вилуговування..

3. Thermodynamic and Kinetic Analyses of the Decomposition of Iron Molybdate with Soda Ash Solutions / Nikolenko N.V., **Samchilev I.S.**, Kalashnikova A.N., Ananchenko V.A. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2015. – Vol. 88, No. 2.– P.208–215.

Здобувачем здійснено літературний огляд способів вилучення молибдену із молибденовмісної сировини та доведено доцільність впровадження технології переробки вторинної молибденовмісної сировини на український ринок.

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

Здобувачем розглянуто застосування моделі «стисного ядра» до процесів хімічного розкладання молибдата заліза і триоксиду молибдену з урахуванням гідролізу і дисоціації вилуговуючого реагенту. Отримав рівняння для швидкості гетерогенного процесу, в якому концентрація вилуговуючого реагенту пов'язана функціональною залежністю зі ступенем перетворення твердого реагенту.

5. Выщелачивание молибдена из отработанных катализаторов растворами кальцинированной соды. / **И.С. Самчилеев**, А.Н. Калашникова, Н.В. Николенко, В.Л. Коваленко // *Вопросы химии и хим. технологии*, – 2015, – № 5, – С.15–24.

Здобувачем вивчена кінетика процесу розкладання молибдату заліза в содових розчинах. На основі кінетичних досліджень дисертант визначив оптимізуючі фактори содового вилуговування молибдену.

6. Термодинамический анализ процесса спекания молибден- и железосодержащего сырья с кальцинированной содой / Н.В. Николенко, **И.С. Самчилеев**, А.С. Качалова, А.О. Костынюк // *Вопросы химии и хим. технологии*, – 2015, – № 6(104), – с.19–25.

Здобувачем проведено термодинамічне моделювання хімічних перетворень в суміші оксидів заліза(III) і молибдену(VI), молибдата заліза і карбонату натрію. Зробив висновок, що спіканням молибдату заліза з содою можливо підвищити ефективність вилуговування молибдену тільки в разі використання водних розчинів соди. Запропонував та експериментально доказав механізм цього явища.

7. Выбор способа выщелачивания молибдена на основе термодинамических и кинетических критериев / Николенко Н.В., **Самчилеев И.С.**, Калашникова А.Н., Коток В.А. // *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Збірник наукових праць. Серія: Хімія, хімічна технологія і екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2015. – № 50 (1159). – С.59–78.

Здобувачем виконані термодинамічні і кінетичні дослідження. Проведена обробка та узагальнення результатів. Здобувач визначив оптимальний реагент для вилуговування молибдену із вторинної молибденовмісної сировини.

8. Комплексная переработка отработанного железо-молибденового катализатора / Николенко Н.В., **Самчилеев И.С.**, Захаров Р.И., Коваленко В.Л. // *Вопросы химии и хим. технологии*. – 2016. – № 3(107). – С.64–70.

Здобувачем виконані основні термодинамічні і кінетичні розрахунки. Дисертантом запропонована технологічна схема комплексної переробки відпрацьованого залізо-молибденового каталізатору.

9. Николенко Н.В., **Самчилеев И.С.**, Дубенко А.В. Аммиачное выщелачивание молибдена в условиях механического и ультразвукового воздействия // *Вопросы химии и хим. технологии*. – 2018. – №4. – С.54–60.

Здобувачем вивчено вплив механічного подрібнення частинок молибдату заліза в реакторі та ультразвуковий вплив на процес вилуговування молибдену з відпрацьованого залізо-молибденового каталізатору. Виконав обробку отриманих результатів і зроби висновок, що механічний та ультразвуковий вплив не змінює режиму проведення процесу.

10. Пат. України 102345, МПК (2013.01) B01J 23/88, B01J 23/881, B01J 37/00, B01J 37/04. Спосіб одержання залізо-молибденового каталізатора [Текст] / Костинюк А. О., Ніколенко М. В., Калашникова А. М., Скар І. В., **Самчилєєв І.С.**; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – № а 2012 07984; заявл. 27.06.2012. опубл. 25.06.2013, – Бюл. № 12. – 4с.

Здобувач брав участь в плануванні та здійсненні експерименту, провів обробку отриманих даних та сформував текст заявки на патент.

11. Пат. України 101332, МПК (2015.01) B01J 23/88, B01J 23/881, B01J 37/00, B01J 37/04. Спосіб вилучення молибдену з відпрацьованого залізо-молибденового каталізатора [Текст] / **Самчилєєв І. С.**, Костинюк А. О., Ніколенко М. В.; заявник та патентовласник ДВНЗ УДХТУ. – № и 2015 01022; заявл. 09.02.15; опубл. 10.09.15, – Бюл. № 17. – 4 с.

Здобувач брав участь в плануванні та здійсненні експерименту, обговоренні отриманих результатів та їх інтерпретації, сформував текст заявки на корисну модель.

12. Пат. України 110423, МПК (2015.01) B01J 23/88, B01J 23/881, B01J 37/00. Заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – № а 2014 06578; заявл. 12.06.2014. опубл. 25.12.2015, – Бюл. № 24. – 4с.

Здобувач брав участь в плануванні та здійсненні експерименту, провів обробку отриманих даних та сформував текст заявки на патент.

13. Nikolenko M.V., Sknar I.V., **Samchileev I.S.** Synthesis and catalytic activity of Fe(III) titanates // Abstracts of XIII Ukrainian-Polish Symposium "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications" (Kiev-Ukraine) Sept. 10-14. – 2012. – P.96.

Здобувачем запропоновано методику синтезу і подальшого промотування залізо-молибденового каталізатору із використанням діоксиду титану та його похідних.

14. **Самчилєєв І.С.**, Скнар І.В., Ніколенко Н.В. Извлечение молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора // Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем [Текст]: збірник наукових праць VI Міжнародної науково-технічної конференції (9-13 вересня 2013 р., м. Одеса): у 2 т. / [відп. ред. В. Я. Кожухар]. – Одеса: Екологія, – 2013. – Т.1. – 264 с.

Здобувачем проведені експериментальні і кінетичні дослідження, обробка та узагальнення результатів, зробив висновок щодо оптимізації запропонованого способу вилуговування молибдену.

15. Компьютерное моделирование процессов щелочного и аммиачного выщелачивания молибдена / **И.С. Самчилєєв**, И.В. Скнар, А.Е. Кирпикина, Н.В. Ніколенко // Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2014: Збірник наукових статей Четвертої міжнар. наук.- практ. конф. – Київ: НТУУ «КПІ», – 2014. – 326с.

Здобувачем розроблено математичну модель процесу аміачного вилуговування молибдену із залізо- та молибденовмісної сировини. На базі моделі здійснено оптимізацію основних параметрів процесу.

16. **Самчилеев И.С.**, Кирпикина А.Е., Николенко Н.В. Сернокислотный репроцессинг железо-молибденового катализатора // Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» – Київ: НУХТ, 20–21 листопада 2014 р.

Здобувачеві належить здійснення експериментальних досліджень, розрахунки і оброблення результатів дослідів.

17. Reprocessing of oxide iron-molybdenum catalyst / **I.S. Samchilev**, A.M. Kalashnikova, I.V. Sknar, M.V. Nikolenko // Abstracts of XIV Polish-Ukrainian Symposium "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications" (Zakopane-Poland) Sept. 9–13. – 2014. – P.108.

Здобувачем на базі кінетичних розрахунків переробки залізо-молибденового катализатору розроблено основні технологічні параметри вилуговування молибдену лужними розчинами.

18. **Самчилеев И.С.**, Кирпикина А.Е., Николенко Н.В. Комплексная переработка отработанного железо-молибденового катализатора с получением соединений молибдена(VI) и железа(III) // В зб. тез VII Міжнар. наук.-техн. конференції "Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження" (30 вересня – 2 жовтня 2015 р.) – Дніпропетровськ: Акцент ПП, – 2015. – С.40.

Здобувачеві належить здійснення експериментальних досліджень, розрахунки і оброблення результатів дослідів.

19. New insights into the preparation of iron molybdate catalysts for methanol oxidation / N.V. Nikolenko, Yu.V. Kalashnykov, **I.S. Samchilev**, A.O. Kostyniuk, H. Bayahia, I.V. Kozhevnikov // Abstracts of XV Ukrainian-Polish Symposium "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications" (Lviv-Ukraine) Sept. 12–15. – 2016. – P.109.

Здобувачем проведена оптимізація способу приготування оксидного залізо-молибденового катализатору і виконана обробка результатів розрахунків.

20. Charge-controlled adsorption for wide-gap polar adsorbents / Nikolenko N.V., Okovytyu S.I., **Samchilev I.S.**, Dubenko A.V., Solovov V.A. // Proceedings of Ukrainian conference with international participation "Chemistry, physics and technology of surface" devoted to the 30th anniversary of the founding of Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop "Nanostructured biocompatible / bioactive materials" – Kyiv, – 2016. – 196 p. – P.46.

Дисертантом проведені експериментальні дослідження, обробка та аналіз отриманих даних.

АНОТАЦІЯ

Самчилеев И.С. Комплексна переробка залізо- та молибденовмісної сировини з отриманням неорганічних сполук молибдену та феруму. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, 2018.

Дисертаційну роботу присвячено встановленню закономірностей процесу комплексної переробки залізо - і молібденовмісної сировини і розробки на їх основі технологічних параметрів отримання неорганічних сполук молібдену і феруму. У роботі розглядаються фізико-хімічні процеси вилуговування молібдену розчином аміаку, концентрування отриманого розчину для осадження гептамолібдату амонію і термообробки осаду гідроксиду феруму(III).

Теоретично й експериментально встановлено, що переробка залізо- і молібденовмісної сировини можлива як у кислих, так і в лужних середовищах. У якості кислотного реагенту можливо використовувати сульфатну кислоту за умови, що концентрація сульфат-іонів буде підтримуватися на рівні не менше 0,8 моль/л і кислотність розчину не буде нижче $\text{pH} = 1$. У якості лужних реагентів можна використовувати NaOH, Na_2CO_3 та NH_4OH за умови, що pH розчину не буде підвищуватися вище 12 через можливе забруднення цільового продукту (амонію гептамолібдату) солями феруму.

Визначено основні технологічні параметри процесу аміачного вилуговування молібдену. Розроблено технологічну схему і проведена оцінка витрат за сировиною на переробку відпрацьованого оксидного залізо-молібденового каталізатора з отриманням парамолібдату амонію і пігментного оксиду феруму(III).

Ключові слова: залізо-молібденовий каталізатор, молібден, вилуговування, аміак, луг, сода, сульфатна кислота.

АННОТАЦИЯ

Самчилеев И.С. Комплексная переработка железо- и молибденсодержащего сырья с получением неорганических соединений молибдена и железа. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепр, 2018.

Диссертационная работа посвящена установлению закономерностей процесса комплексной переработки железо- и молибденсодержащего сырья и разработки на их основе технологических параметров получения неорганических соединений молибдена и железа. В работе рассматриваются физико-химические процессы

выщелачивания молибдена раствором аммиака, концентрирование полученного раствора для осаждения гептамолибдата аммония и термообработки осадка железо(III) гидроксида.

Теоретически и экспериментально исследованы закономерности процесса комплексной переработки железо- и молибденсодержащего сырья с получением неорганических соединений молибдена и железа. Установлено, что переработка железо- и молибденсодержащего сырья возможна как в кислых, так и щелочных средах, в которых, соответственно, молибден будет находиться или в осадке в форме малорастворимой молибденовой кислоты, или в растворе в форме соли молибдата. В качестве кислотного реагента можно использовать только сульфатную кислоту при условии, что концентрация сульфат-ионов будет поддерживаться на уровне не менее 0,8 моль/л и кислотность раствора не будет ниже $\text{pH} = 1$. В качестве щелочных реагентов можно использовать NaOH , Na_2CO_3 та NH_4OH при условии, что pH раствора не будет повышаться выше 12 по причине возможного загрязнения целевого продукта (аммония гептамолибдата) солями железа. В одинаковых экспериментальных условиях сравнили эффективность химического разложения смесей оксидных соединений железа и молибдена кислотными и щелочными реагентами. Установлено, что наблюдаемые константы скорости процесса выщелачивания меняются в ряду: $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{OH}$. В качестве оптимального реагента для выщелачивания молибдена с учетом экономических затрат и оптимизации последующих стадий получения химически чистой соли молибдена следует считать 2 М раствор аммиака. Для концентрированных растворов аммиака установлено эффект увеличения времени полного превращения сырья вследствие увеличения мольной плотности пленки гидроксида железа. Предложена и экспериментально подтверждена математическая модель процесса выщелачивания с малодиссоциирующим реагентом. В отличие от известных моделей предложено учитывать зависимость концентрации OH^- -ионов в растворах аммиака или соды от степени превращения веществ, которые раскладываются. Найдено, что при скорости потока раствора через слой частиц твердого реагента не менее 0,04 м/с процесс выщелачивания молибдена лимитируется стадией диффузии через слой твердого продукта химической реакции. Установлено, что в качестве основных факторов оптимизирующего воздействия процесса выщелачивания молибдена следует рассматривать размер частиц сырья и концентрацию щелочного реагента в растворе. Показано, что механическое и ультразвуковое разрушение слоя твердого продукта реакции на поверхности частиц твердого реагента не влияет на механизм процесса выщелачивания молибдена, что объясняется относительно

большой скоростью формирования слоя продукта реакции по сравнению со скоростью химического растворения твердого реагента.

Разработана технологическая схема и проведена оценка затрат по сырью на переработку отработанного железо-молибденового катализатора и получением парамолибдата аммония и пигментного оксида железа(III).

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

SUMMARY

Samchileev I.S. Complex processing of iron- and molybdenum-containing raw materials to produce inorganic compounds of molybdenum and iron. – The manuscript.

Dissertation for graduating degree of Candidate of Technical Science on the Speciality 05.17.01 – technology of inorganic substance. – The state higher educational institution “Ukrainian State University of Chemical Technology”, Dnipro, 2018.

The thesis is devoted to the establishment of regularities in the process of complex processing of iron and molybdenum-containing raw materials and the development on their basis of technological parameters for the preparation of inorganic compounds of molybdenum and iron. The physicochemical processes of leaching molybdenum with ammonia solution, concentration of the obtained solution for precipitation of ammonium heptamolybdate and heat treatment of the precipitate of iron (III) hydroxide in this work are considered.

It has been theoretically and experimentally found out that the processing of iron and molybdenum-containing raw materials is possible both in acidic and alkaline environments. Sulfuric acid can be used as acid reagent, while the concentration of sulfate ions is maintained at a level of not less than 0,8 mol/l and the acidity of the solution is not lower than pH = 1. As alkaline agents, NaOH, Na₂CO₃ and NH₄OH can be used, provided that the pH of the solution does not rise above 12 due to possible contamination of the desired product (ammonium heptamolybdate) with iron salts.

The main technological parameters of ammonia leaching process of molybdenum are determined. A technological scheme has been developed and an estimate of raw material costs for processing the spent oxide iron-molybdenum catalyst to produce ammonium paramolybdate and pigmentary iron oxide (III) has been carried out.

Keywords: iron-molybdenum catalyst, molybdenum, leaching, ammonia, alkali, soda, sulfuric acid.