



УДК 621.74; 699.131.7

Поступила 10.04.2013

О. С. КОМАРОВ, БНТУ, В. И. ВОЛОСАТИКОВ, Министерство образования Республики Беларусь,  
Д. О. КОМАРОВ, БелНИЦ «Экология», И. Б. ПРОВОРОВА, БНТУ

## ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*Рассмотрена эффективность гидрометаллургического выщелачивания молибдена щелочью, содой и аммиаком в процессе переработки отработанных катализаторов.*

*Efficiency of hydrometallurgical leaching of molybdenum with alkali, soda and ammonia in course of processing of spent catalysts was considered.*

В нефтехимической промышленности Беларуси широко используются молибденсодержащие катализаторы марок ГП-534, НМГ-70, ГКО-1, ГО-70, АКМ и др. В состав этих катализаторов, помимо молибдена (10–25%), входят никель и кобальт (2–5%). Основой катализаторов является  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Общий ежегодный объем накопления отработанных катализаторов составляет порядка 100 т. В Республике Беларусь эти отходы не перерабатываются. Учитывая высокую стоимость содержащихся в них металлов, представляет интерес разработка технологии извлечения Mo, Ni, Co и их рециклинг в промышленный оборот.

Попытка разработать технологию извлечения молибдена из отработанного катализатора была предпринята ранее [1, 2]. В основу технологии переработки отходов было положено аммиачное выщелачивание. При обработке аммиаком триоксид молибдена переходил в раствор в виде молибдата аммония. Его отфильтровывают и выпаривают [3] или нейтрализуют азотной или соляной кислотой. В результате осаждения образуется молибденовая кислота, которая промывается и сушится. Выход молибдена из отработанного катализатора составляет порядка 80%.

Известен способ извлечения молибдена из отработанного молибденсодержащего катализатора [4], включающий в себя окислительный обжиг, обработку отходов водным раствором карбоната натрия при температуре  $\sim 500$  °С для перевода триоксида молибдена ( $\text{MoO}_3$ ) в растворимый молибдат натрия ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ). Последний осаждается в виде молибденовой кислоты ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ) при обработке 53%-ным раствором азотной кислоты (рН раство-

ра 5,2–5,5). Выход молибдена в виде молибденовой кислоты составляет 85%.

Недостаток данного метода состоит в том, что в результате обработки раствором карбоната натрия в раствор переходят все основные компоненты отработанного катализатора (Al, Co, Mo). Их раздельное выделение из раствора является трудноразрешимой проблемой.

Предложен способ извлечения молибдена в виде оксида молибдена из отработанного катализатора [5], включающий в себя смешивание катализатора с порошкообразным карбонатом натрия, добавление воды и повторное перемешивание для того, чтобы пропитать частицы катализатора раствором карбоната натрия. Затем смесь нагревают для превращения присутствующего молибдена в молибдат натрия, обрабатывают при комнатной температуре углекислым газом, после чего обрабатывают горячей водой для растворения молибдата натрия. Последний осаждают в виде молибденовой кислоты в результате трехстадийной обработки раствора азотной кислотой (рН раствора 5,2–5,5).

Недостатком данного метода является то, что для осаждения молибденовой кислоты раствором азотной кислоты необходимо осуществлять непрерывный контроль величины рН, значение которой должно выдерживаться в достаточно узком интервале. Кроме того, выход молибдена в виде молибденовой кислоты составляет не более 85%, а оставшийся после фильтрации кислый раствор требует нейтрализации для последующей утилизации. Рассматриваемый способ не предусматривает выделения кобальта из оставленного после удаления молибдена осадка.

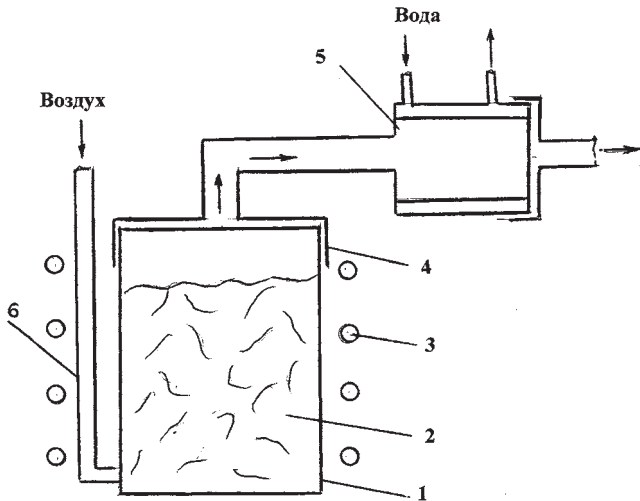


Рис. 1. Схема установки для возгонки  $\text{MoO}_3$

Кроме неполного извлечения молибдена из отходов, предложенная схема не позволяет извлекать содержащиеся в них Ni и Co, в связи с чем она не могла быть рекомендована для промышленного освоения.

Учитывая низкую температуру кипения  $\text{MoO}_3$  ( $1155\text{ }^\circ\text{C}$ ), сделано несколько попыток извлечь его из отработанного катализатора методом возгонки, для чего изготовили установку, схема которой приведена на рис. 1.

Реторту 1 из жароупорной стали с отработанным катализатором 2 устанавливали в печи с силитовыми нагревателями 3. В реторту через патрубок 6 подавали под небольшим давлением воздух после нагревания смеси до  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Пары  $\text{MoO}_3$  поступали в водоохлаждаемый осадитель 5, на стенках которого осаждался порошок триоксида молибдена. В исходном отработанном катализаторе содержание  $\text{MoO}_3$  составляло 15,67%. После возгонки в течение 1,5 ч содержание в нем  $\text{MoO}_3$  снизилось до 10,3%, а в осадке образовался порошок, в котором содержание  $\text{MoO}_3$  превышало 88%. Недолговечность реторт, связанная с высокой температурой процесса возгонки, и низкий выход  $\text{MoO}_3$  не позволяют рекомендовать этот процесс переработки отработанного молибденосодержащего катализатора к промышленному освоению.

Схема второго варианта, основанного на возгонке  $\text{MoO}_3$ , приведена на рис. 2.

Отработанный катализатор 5 загружали в шамотный тигель, делали разделительную пересыпку песком 4, сверху засыпали стружку из высокохромистого чугуна 3 и покрывали графитом 2 с целью предотвращения ее окисления. После выдержки в течение 1,5 ч при температуре  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  содержание Mo в катализаторе снизилось до 11%, а в стружке повысилось на 0,4%.

Анализ неудачных попыток использовать возгонку с целью извлечения молибдена из отработанного катализатора показал, что  $\text{MoO}_3$  в катализаторах в основном находится в виде шпинелей или они образуются при нагревании катализатора с целью возгонки. Наличие связей  $\text{MoO}_3$  с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и другими оксидами, присутствующими в виде примесей, затрудняет процесс возгонки. Так как возгонка  $\text{MoO}_3$  не привела к ожидаемым результатам, а прямое использование отработанных катализаторов в составе шихты для легирования чугуна или стали молибденом нецелесообразно в связи с низким содержанием молибдена в катализаторе и высокой температурой плавления носителя ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), представляла интерес попытка изучения эффективности гидрометаллургического выщелачивания  $\text{MoO}_3$  из отработанного катализатора.

Выщелачивание  $\text{MoO}_3$  можно осуществлять аммиаком, щелочью и содой. С целью сравнения эффективности каждого из перечисленных реагентов проведено несколько серий экспериментов. В первой серии экспериментов выщелачивание осуществляли аммиаком. При этом обработку аммиаком производили при комнатной температуре и с подогревом до  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Исходный катализатор применяли в поставляемом заводом виде, после размола, обработки  $\text{H}_2\text{O}_2$  и прокалики при  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Последние два варианта были необходимы для исключения возможности нахождения молибдена в чистом виде или в виде других оксидов.

Выщелачивание проводили в следующем порядке: катализатор обрабатывали 34%-ным раствором аммиака в течение 1 ч, после чего отфильтровывали раствор и осадок вторично обрабатывали аммиаком и подавали на фильтр. Оба раствора смешивали и обрабатывали азотной кислотой (pH 3). Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали, сушили при  $120\text{ }^\circ\text{C}$  и проводили его химический анализ. Остаток, образовавшийся после выщелачивания, также промывали, сушили и исследовали его состав с целью оценки полноты выщелачивания молибдена. Часть раствора после

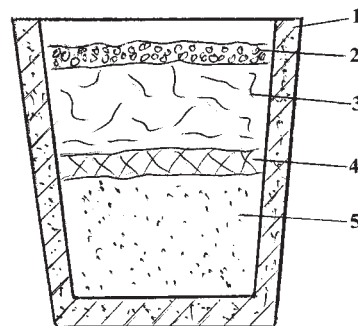


Рис. 2. Схема установки для легирования стружки молибденом

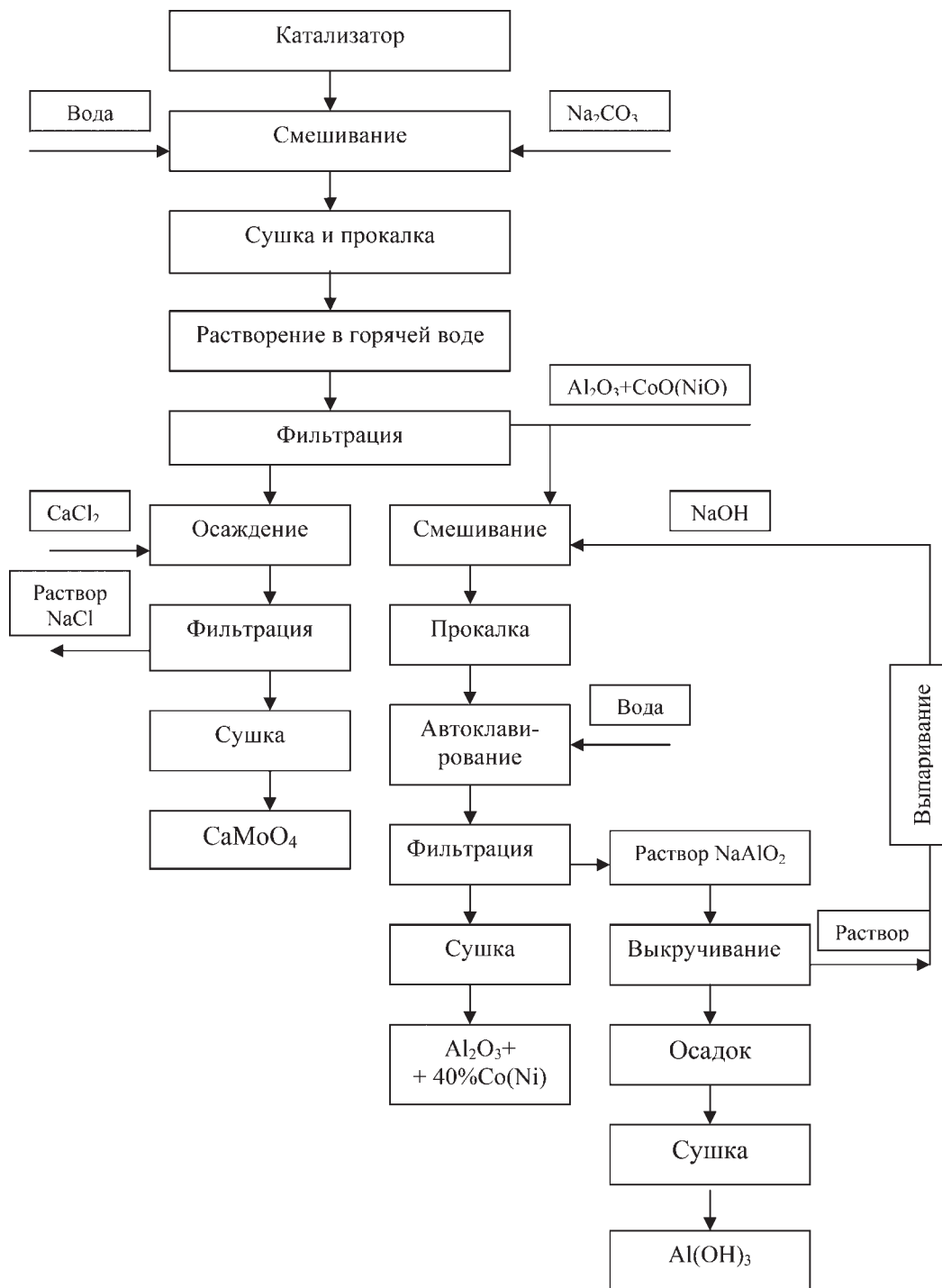


Рис. 3. Технологическая схема переработки молибденсодержащих катализаторов

осаждения молибденовой кислоты выпаривали для проверки полноты осаждения молибдена азотной кислотой. Анализы показали, что в зависимости от вариантов процесса выщелачивания аммиаком в конце обработки в катализаторе остается 2,5–3,5% молибдена, а в растворе после осаждения молибденовой кислоты также содержится около 1%Mo. Таким образом, выщелачивание аммиаком не может быть рекомендовано к промышленному освоению в связи с тем, что не обеспечивается полное извлечение молибдена.

Выщелачивание щелочью (NaOH) проводили в следующей последовательности. Молибденовый катализатор размалывали, смешивали с водой и щелочью и нагревали до температуры 120 °С в автоклаве, после отфильтровывали раствор и промывали остаток, анализ которого после сушки показал, что в нем содержится 1,7% Mo. Таким образом, выщелачивание NaOH не обеспечивает полного извлечения молибдена из катализатора. Кроме того, содержащийся в нем кобальт или никель вообще не извлекается из катализатора.

Эти недостатки удалось устранить, применив схему двухстадийного выщелачивания: содой для извлечения молибдена и щелочью для кобальта и никеля. Схема технологического процесса приведена на рис. 3, в соответствии с которой отработанный катализатор смешивали с содой и водой с целью насыщения гранул катализатора содой. Затем производили сушку и прокалку гранул при 700 °С, в результате чего образуется агломерат молибдата натрия. Кипячение агломерата в воде в течение 3 ч переводит молибдат натрия в раствор, он удаляется при фильтрации и обрабатывается  $\text{CaCl}_2$ , что приводит к образованию нерастворимого в воде молибдата кальция, который отфильтровывали и сушили. В результате получают кондиционный продукт, используемый для легирования молибденом чугуна и стали.

Смесь  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CoO}(\text{NiO})$ , остающаяся после отделения на фильтре раствора молибдата натрия, после сушки содержит около 0,8% Мо. Ее смешивали со щелочью, прокаливали и смешивали с водой для обработки в автоклаве при температуре 120 °С, в ходе которой образовавшийся при прокалке алюминат натрия растворяется в воде. Пере-

сыщенный раствор сливали, охлаждали и подвергали выкручиванию. В результате выкручивания в осадок выпадали ультрадисперсные кристаллы  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Раствор  $\text{NaOH}$  после выкручивания выпаривали и подавали в начало процесса.

Осадок после фильтрации алюмината натрия промывали, сушили, в результате чего образуется концентрат, содержащий до 40%  $\text{NiO}(\text{CoO})$ . Этот концентрат используется для легирования чугуна или стали никелем (кобальтом). Эксперименты показали, что при использовании концентрата для легирования высокохромистого чугуна до 90% никеля переходит в чугун. Свыше 90% молибдена переходит в чугун при использовании в шихте молибдата кальция в качестве легирующей добавки.

### Вывод

Проверка различных вариантов технологического процесса переработки молибденсодержащего катализатора показала, что только гидрометаллургическое выщелачивание содой обеспечивает полное извлечение молибдена и в сочетании с выщелачиванием остатка щелочью позволяет получить кобальтовый (никелевый) концентрат.

### Литература

1. Комаров О. С., Проворова И. Б., Волосатиков В. И. Извлечение молибдена гидрометаллургическим методом из отработанного катализатора // Весті НАН Беларусі, сер. фіз.-тэхн. навук. 2005. № 3. С. 13–15.
2. Комаров О. С. Проблемы освоения гидрометаллургии в Республике Беларусь // Литье и металлургия. 2010. № 2. С. 257–259.
3. Зелихан А. Н. Металлургия тугоплавких редких металлов. М.: Металлургия, 1986.
4. Пат. США № 4075277.
5. Пат. США № 4075278.