

УДК 66.061.34:546.723+546.776

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЩЕЛОЧНОГО И
АММИАЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МОЛИБДЕНА**

Самчилеев И. С., Скнар И.В., Кирпикина А. Е., Николенко Н. В.

**КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ЛУЖНОГО ТА АМІАЧНОГО
ВИЛУГОВУВАННЯ МОЛІБДЕНУ**

Самчилієв І. С., Скнар І.В., Кирпикіна А. Е., Ніколенко Н. В.

**COMPUTER SIMULATION OF ALKALINE AND AMMONIA LEACHING OF
MOLYBDENUM**

Samchileev I. S., Sknar I.V., Kirpykina A. E., Nikolenko N.V.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
Днепропетровск, Украина,
samchileev@ukr.net

Изучена возможность математического описания процессов щелочного и аммиачного выщелачивания молибдена в приближении модели фронта химической реакции. Впервые теоретически и экспериментально доказано, что при проведении выщелачивания во внутридиффузионном режиме лимитирующей стадией процесса при использовании растворов щелочи является диффузия молибдат-ионов, а при использовании аммиачных растворов – диффузия молекул гидроксида аммония.

Ключевые слова: выщелачивание, молибден, диффузия

Вивчено можливість математичного опису процесів лужного та аміачного вилуговування молібдену в наближенні моделі фронту хімічної реакції. Вперше теоретично і експериментально доведено, що при проведенні вилуговування у внутридифузійному режимі лімітуючою стадією процесу при використанні розчинів луку є дифузія молібдат-іонів, а при використанні аміачних розчинів - дифузія молекул гідроксиду амонію.

Ключові слова: вилуговування, молібден, дифузія

The possibility of a mathematical description of the processes of alkali and ammonia leaching of molybdenum in front approximation model of a chemical reaction was studied. For the first time theoretically and experimentally it was proved that during the leaching of pore-diffusion mode limiting step process using solutions of alkali molybdate was the diffusion of ions, and using ammonia solutions - the diffusion of molecules of ammonium hydroxide.

Keywords: leaching, molybdenum, diffusion

Молибден – дорогостоящий металл, который нашел широкое применение в промышленности. Он лежит в основе производства многих химических соединений, сплавов и катализаторов. Разработка технологии извлечения молибдена из вторичного сырья представляет собой нетривиальную научную проблему, поскольку

состав сырьевого источника определяет способ и условия проведения процесса [1,2]. В настоящей работе изучена возможность выщелачивания молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора. По химическому составу этот катализатор представляет собой смесь молибдата железа(III) с триоксидом молибдена. После окончания срока службы катализатор отправляют на переработку с целью утилизации дорогостоящего молибдена. В Украине до сих пор отсутствует технология переработки отработанного железо-молибденового катализатора, что не позволяет организовать полномасштабное производство катализатора, включающее как стадию его синтеза, так и репроцессинга.

Цель данной работы заключалась в исследовании закономерностей процессов выщелачивания молибдена методом компьютерного моделирования. На первом этапе исследований были изучены закономерности процесса разложения молибдата железа способом выщелачивания растворами аммиака и щелочи. Исследования проводили в модельном проточном реакторе с объемом жидкой фазы 50 см³ при объемном расходе циркулирующего раствора через слой зерен катализатора 0,20–0,25 л/мин. Навеску гранулированного молибдата железа массой 1,00 г помещали в трубку реактора диаметром 10 мм и фиксировали с двух сторон пористыми полимерными фильтрами. Реактор помещали в водяную баню для поддержания постоянной температуры. С целью определения динамики изменения концентрации молибдена в процессе его выщелачивания периодически проводили отбор проб раствора (объем пробы не превышал 1 мл). Концентрацию молибдена определяли спектрофотометрически роданидным методом.

Полученные экспериментальные данные по кинетике выщелачивания молибдена использовали для разработки математической модели процесса [3,4]. Поскольку на поверхности катализатора в процессе выщелачивания молибдена формируется пленка гидроксида железа(III), то при разработке математической модели использовали модель гетерогенного процесса «твердое тело – жидкость», известной как модель «фронта химической реакции».

Согласно этой модели, после образования пленки инерта на поверхности зерна катализатора механизм процесса извлечения молибдена возможно рассматривать как совокупность ряда стадий диффузии и химической реакции. Для определения факторов оптимизирующего воздействия процесса выщелачивания молибдена необходимы данные о механизме исследуемого гетерогенного процесса. Как известно, время достижения заданной степени превращения может быть определено по уравнению:

$$\frac{t}{t_i} = X + [1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)] + [1 - (1 - X)^{1/3}], \quad (1)$$

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

Первый, второй и третий члены уравнения определяют вклады, соответственно, стадий внешней диффузии реагента в приповерхностном слое раствора, внутренней диффузии в слое инерта и химической реакции на поверхности твердого реагента. Для определения лимитирующей стадии процесса нами были построены теоретические зависимости $X(t/t_n)$ по уравнению (1) для каждой стадии в отдельности

(рис.1). На полученные графики $X(t/t_n)$ были нанесены данные кинетических исследований по выщелачиванию молибдена.

Установлено, что экспериментальные данные по выщелачиванию молибдена растворами щелочи для всех изученных концентраций хорошо совпадают с теоретической зависимостью $X(t/t_n)$ для внутридиффузионного режима (рис.1). Такое совпадение позволяет сделать вывод, что лимитирующей стадией процесса извлечения молибдена во всем изученном концентрационном диапазоне является стадия диффузии реагентов через слой инерта – гидроксида железа.

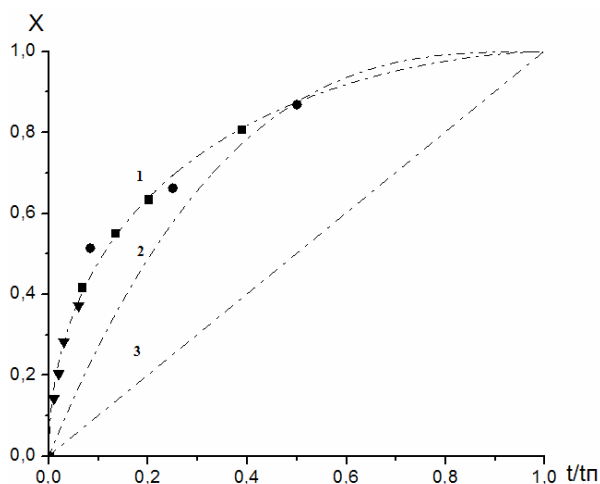


Рис.1. Сопоставление экспериментальных данных по извлечению молибдена растворами NaOH с теоретическими зависимостями $X(t/t_n)$ при лимитирующих стадиях диффузии через слой продукта (1), химической реакции (2) и внешней диффузии (3)
(Концентрации растворов NaOH – 0,1 (▼), 0,5 (■) и 1,0 (●) моль/л)

Представляет интерес определить какая стадия внутридиффузионного процесса – диффузия OH-ионов или диффузия молибдат-ионов – является лимитирующей стадией процесса выщелачивания молибдена в изученных экспериментальных условиях. Как известно, скорости диффузии ионов OH⁻ и MoO₄²⁻ на основании закона Фика можно описать уравнениями:

$$W_1 = -4\pi R_0 D_1 \frac{z_y}{1 - z_y} (C_{1,i} - C_{1,y}), \quad (2)$$

$$W_2 = -4\pi r_y D_2 \frac{z_y}{1 - z_y} (C_{2,y} - C_{2,i}) \quad (3)$$

где R_0 - радиус частицы, r_y - радиус ядра частицы, D_1 и D_2 – коэффициенты диффузии ионов OH⁻ и MoO₄²⁻, z_y – безразмерный радиус ядра частицы, $C_{1,п}$ – концентрация ионов OH⁻ у наружной поверхности частицы, $C_{1,я}$ – концентрация ионов OH⁻ у поверхности ядра, $C_{2,я}$ – концентрация ионов MoO₄²⁻ на поверхности ядра частицы, $C_{2,п}$ – концентрация ионов MoO₄²⁻ на наружной поверхности частицы.

Максимальная движущая сила для ионов OH⁻ имеет место на начальном этапе процесса. При условии $C_{0,1} \approx C_{1,п}$ (где $C_{0,1}$ – концентрация OH⁻ ионов в ядре потока) имеем: $C_{1,я} \ll C_{1,п}$ и $C_{1,п} - C_{1,я} \approx C_{0,1}$. Аналогично для молибдат-ионов примем, что $C_{0,2} = C_{2,я}$, где $C_{0,2}$ – концентрация MoO₄²⁻ ионов на поверхности ядра,

освобождается при растворении молибдата железа. Поскольку $C_{2,п} \ll C_{2,я}$, то $C_{2,я} - C_{2,п} \approx C_{0,2}$.

Поэтому уравнения (2) и (3) можно переписать в виде:

$$W_1 = -4\pi R_0 D_1 \frac{z_{\bar{y}}}{1 - z_{\bar{y}}} C_{0,1} \quad (4)$$

$$W_2 = -4\pi r_{\bar{y}} D_2 \frac{z_{\bar{y}}}{1 - z_{\bar{y}}} C_{0,2} \quad (5)$$

Таким образом, для начального этапа процесса выщелачивания уравнения скорости диффузии OH^- и MoO_4^{2-} -ионов имеют одинаковый вид. Также одинаковы и зависимости $X(t/t_n)$ для этих ионов. Поэтому данные рис.1 не позволяют получить ответ на вопрос, диффузия какого иона является скоростьюопределяющим процессом. Учитывая, что радиус иона MoO_4^{2-} более чем в 2 раза больше радиуса гидроксид-иона (0,345 и 0,153 нм, соответственно) можно предположить, что $D_2 \ll D_1$ и $W_2 \ll W_1$, т.е. лимитирующей стадией процесса должна являться диффузия молибдат-ионов в слое инерта на поверхности зерна катализатора.

В отличие от извлечения молибдена растворами NaOH закономерности его выщелачивания растворами аммиака не удается описать с помощью выше рассмотренной модели гетерогенного процесса. Сопоставление экспериментальных данных с теоретическими зависимостями $X(t/t_n)$ показало, что экспериментальные кинетические кривые не совпадают ни с одной из кривых $X(t/t_n)$ даже в предположении, что в процессе выщелачивания изменяются его лимитирующие стадии. По нашему мнению, основная причина таких закономерностей заключается в том, что в растворах аммиака даже при условии его большого избытка концентрация гидроксид-ионов не может оставаться постоянной, так как по мере накопления в растворе ионов аммония (продукта реакции выщелачивания) уменьшается степень диссоциации NH_4OH . Очевидно, что нарушение условия $C_{0,1} = \text{const}$ ограничивает применимость уравнения (1) при описании процесса выщелачивания в растворах аммиака. Поэтому нами было получено новое уравнение для скорости диффузии в слое инерта, в котором учитывали изменение концентрации ионов OH^- по мере растворения молибдата железа и накопления в растворе ионов аммония:

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

которое позволяет рассчитать степень превращения молибдата железа в зависимости от относительного времени контакта реагентов. Результаты таких расчетов представлены на рис.2 (кривая 1). Как видно из рисунка, все экспериментальные точки хорошо совпадают с теоретической зависимостью $X(t/t_n)$, что позволяет сделать вывод, что скорость аммиачного выщелачивания молибдена в выбранных экспериментальных условиях определяется скоростью диффузии ионов OH^- через слой гидроксида железа на поверхности зерен катализатора.

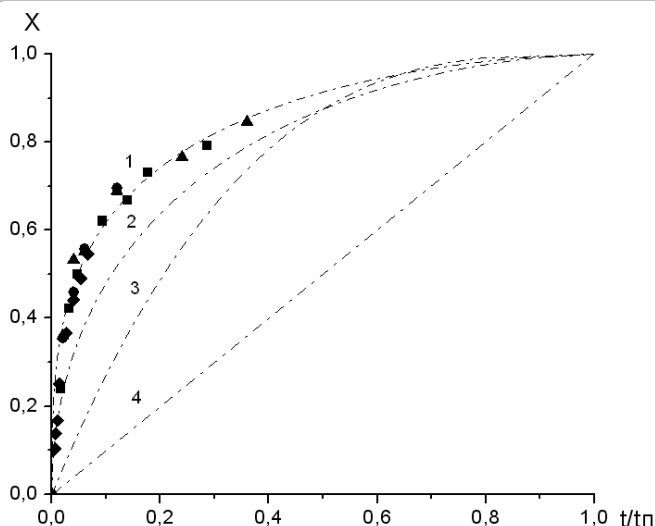


Рис.2. Сопоставление экспериментальных данных по аммиачному выщелачиванию молибдена с теоретическими зависимостями $X(t/t_n)$ при лимитирующих стадиях диффузии через слой продукта при $C_{OH} = f(X)$ (1), диффузии через слой продукта при $C_{OH} \neq f(X)$ (2), химической реакции (3) и внешней диффузии (4) (Концентрации растворов аммиака – 0,18 (\blacktriangledown), 0,9 (\blacksquare) и 1,8 (\bullet) и 9,0 (\blacklozenge) моль/л).

Таким образом, проведенные исследования показывают, что процессы выщелачивания молибдена из отработанного катализатора растворами щелочи и аммиака в выбранных экспериментальных условиях протекают во внутридиффузионном режиме. Поэтому их интенсификация возможна только за счет дополнительного дробления зерен катализатора (т.е. при уменьшении R_0 , т.к. $t_n \sim R_0^2$) и при увеличении концентрации выщелачивающего реагента (т.к. $t_n \sim 1/C_0$). Общепринято считать, что других способов влияния на процесс в этом режиме нет, так как коэффициент диффузии слабо зависит от температуры и является индивидуальным параметром образуемого продукта реакции – слоя инерта. По нашему мнению, представляет интерес исследовать возможность влияния на «проницаемость» слоя гидроксида железа ряда синтетических поверхностно-активных веществ [3].

Можно предположить, что такие технологические добавки в выщелачивающие растворы смогут повысить эффективность процесса, поскольку они могут оказывать определенное влияние на процесс кристаллизации гидроксида железа и тем самым повышать дефектность его структуры и влиять на величину коэффициентов диффузии ионов и молекул в его слое. С целью проверки данной гипотезы нами были проведены исследования с использованием метода компьютерного моделирования. Вычислительные эксперименты проводили при варьировании величин коэффициентов диффузии D и размера зерен катализатора R_0 . Результаты расчетов представлены на рис.3.

Данные компьютерного моделирования показывают, что при прочих равных условиях изменение размера частиц катализатора и увеличении коэффициента диффузии молекул аммиака значительно влияет на время достижения полной степени превращения. При этом увеличение коэффициента диффузии в меньшей степени влияет на скорость выщелачивания, чем снижение размера частиц отработанного катализатора.

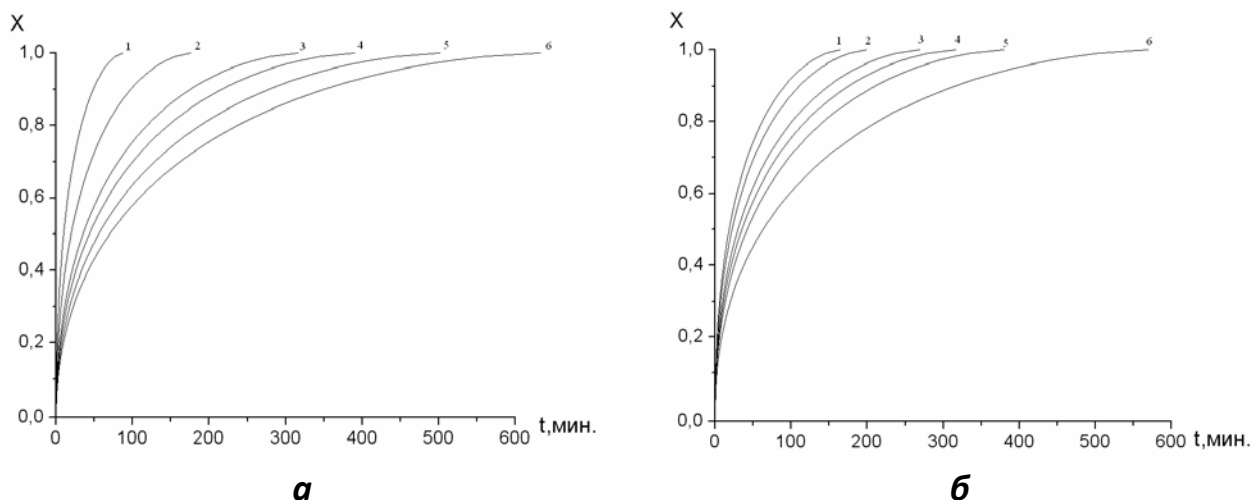


Рис.3. Динамика изменения степени превращения при аммиачном выщелачивании молибдена при различных радиусах R_0 частиц катализатора (а) и коэффициентах диффузии молекул аммиака (б):

$$R_0 = 0,1 \text{ (1), } 0,25 \text{ (2), } 0,5 \text{ (3), } 1 \text{ (4), } 1,5 \text{ (5) и } 2 \text{ мм (6);}$$

$$D = 1 \cdot 10^{-2} \text{ (1), } 5 \cdot 10^{-3} \text{ (2), } 1 \cdot 10^{-3} \text{ (3), } 5 \cdot 10^{-4} \text{ (4), } 1 \cdot 10^{-4} \text{ (5), } 5 \cdot 10^{-5} \text{ (6).}$$

Поэтому интенсификация процесса выщелачивания за счет снижения размера частиц представляется более эффективным приемом, чем применение добавок ПАВ, способных изменить «проницаемость» слоя гидроксида железа. Полученные данные позволяют определить оптимальные условия промышленной реализации процесса выщелачивания молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора.

Литература

1. *Takahide Nakamura, Syouhei Nishihama, Kazuharu Yoshizuka. A novel extractant based on d-glucosamine for the extraction of molybdenum and tungsten // Solvent extraction research and development. – 2009. – Vol.16. – P.47-56.*
2. *Extraction of molybdenum by a supported liquid membrane method / Carlos Basualto, Jose Marchese, Fernando Valenzuela, Adolfo Acosta // Talanta. – 2003. – № 59. – P.999-1007.*
3. *Извлечение молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора способом «мокрого» выщелачивания / И. С. Самчильев, И.В. Скнар, А.Н. Абрамова, Н.В. Николенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 5. – С.155–162.*
4. *Самчильев И.С. Скнар И.В. Математическое моделирование процесса экстрагирования молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора // Хімія і сучасні технології : VI Міжнар. наук.-техніч. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 24–26 квітня 2013 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2013. С. 67.*