

# ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ И ЭКОЛОГИЯ

УДК 661.152.33  
МРНТИ 61.33.35

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СЛОЖНО-СМЕШАННОЕ УДОБРЕНИЕ

Л.Л. БАЛАНОВСКАЯ, С.Т. ТЛЕУОВА, А.С. ТЛЕУОВ, Ж.К. ДЖАНМУЛДАЕВА,  
Б.М. СМАЙЛОВ, В.И. ЯРОЧКИНА

*Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова*

**Аннотация:** В статье приведены сведения о возможности получения сложно-смешанных удобрений, характеризующихся высокой концентрацией питательных веществ и микроэлементов, имеющих высокие впитывающие свойства. Для улучшения свойств сложно-смешанных минеральных удобрений авторами предлагается использование в качестве микроэлементов отработанные молибденсодержащие катализаторы. В результате физико-химических исследований определены поэлементный состав и микроструктура отработанных молибденсодержащих катализаторов, использованных в переработке нефти. Микроструктура соответствует поэлементному составу отработанного катализатора и при увеличении в 1000 раз чётко выражены кристаллы, характеризующие основную массу алюминатного состава в виде зернистых минералов, неправильных шестигранников, а также червеобразных вкраплений оксида алюминия и глинозема. Молибден заполняет межпространственную структуру в виде светлых, округлых кристаллов.

Анализ первичной информации термодинамических исследований рабочей системы  $\text{CoO-NiO-MoO}_3\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  показал о возможности формирования следующих элементов и соединений:  $\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CoCl}$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NiCl}$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Mo}_3\text{O}_9$ ,  $\text{MoO}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{MoO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{Mo}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{MoOCl}_2$ ,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{MoOCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaOHCl}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ . Результаты термодинамического моделирования рабочей системы, характерной для хлорирующего обжига отработанных молибденсодержащих катализаторов показали возможность выделения молибдена, кобальта и никеля в виде их хлоридов в интервале 1300-1500К. Следует отметить, что при уменьшении давления от 0.1 до 0.01 МПа хлоридовозгонка металлов становится более эффективной и достигает образования газообразного  $\text{NiCl}_2$  до 19,45%,  $\text{CoCl}_2$  до 21,7%,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  до 58,13%. Причём селективное разделение никеля и кобальта возможно при 1500К и давлении 0,01МПа.

**Ключевые слова:** сложно-смешанное удобрение, молибден, отработанный катализатор, микроструктура, термодинамическое моделирование

## THERMODYNAMIC STUDYS OF THE PROCESSING OF MOLIBDENE-CONTAINING CATALYSTS FOR COMPLEX MIXED FERTILIZER

**Abstract:** The article provides information about the possibility of obtaining complex mixed fertilizers, characterized by a high concentration of nutrients and trace elements that have high absorbing properties. To improve the properties of complex mixed mineral fertilizers, we propose the use of used molybdenum-containing catalysts as trace elements. As a result of physicochemical studies, the element-by-element composition and microstructure of the spent molybdenum-containing catalysts used in oil refining were determined. The microstructure corresponds to the element-by-element composition of the spent catalyst and, with an increase of 1000 times, crystals are pronounced, characterizing the bulk of the aluminate composition in the form of

granular minerals, irregular hexagons, and worm-like inclusions of aluminum oxide and alumina. Molybdenum fills the interdimensional structure in the form of light, rounded crystals.

Analysis of the primary information of thermodynamic studies of the  $\text{CoO-NiO-MoO}_3\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  system showed the possibility of the formation of the following elements and compounds:  $\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{CoO}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CoCl}$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{NiO}_2\text{H}_2$ ,  $\text{NiCl}$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Mo}_3\text{O}_9$ ,  $\text{MoO}_4\text{H}_2$ ,  $\text{MoO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{Mo}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{MoOCl}_2$ ,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{MoOCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaOHCl}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . The results of thermodynamic modeling of the working system, characteristic of the chlorinating roasting of spent molybdenum-containing catalysts, showed the possibility of separating molybdenum, cobalt and nickel in the form of their chlorides in the range of 1300-1500K. It should be noted that with a decrease in pressure from 0.1 to 0.01 MPa, the metal sublimation becomes more efficient and reaches the formation of gaseous  $\text{NiCl}_2$  to 19.45%,  $\text{CoCl}_2$  to 21.7%,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  to 58.13%. Moreover, the selective separation of nickel and cobalt is possible at 1500 K and a pressure of 0.01 MPa.

**Keywords:** complex mixed fertilizer, molybdenum, spent catalyst, microstructure, thermodynamic modeling

### КҮРДЕЛІ-АРАЛАС ТЫҢАЙТҚЫШТЫ ӨНДЕУДЕ МОЛИБДЕН ҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫ ҚОЛДАНУДЫҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУЛЕРІ

**Аңдатпа:** Мақалада жоғары сіңімді қасиеттері бар қоректік заттар мен микроэлементтердің жоғары концентрациясы бар күрделі аралас тыңайтқыштарды алу мүмкіндіктері туралы ақпараттар берілген, күрделі аралас минералды тыңайтқыштардың қасиеттерін жақсарту үшін пайдаланылған молибден бар катализаторларды микроэлементтер ретінде қолдануды ұсынамыз. Физика-химиялық зерттеулердің нәтижесінде мұнай өңдеуде қолданылатын молибден бар катализаторлардың элементтік құрамы мен микроқұрылымы айқындалды. Микроқұрылым пайдаланылған катализатордың элементтік құрамына сәйкес келеді және 1000 есе ұлғаюымен кристалдар анықталады. Алюминий композицияларының түйіршікті минералдар түрінде, тұрақты емес гексагондарда және алюминий оксидінің қабығына ұқсас қосындылары сипатталады. Молибден жарық диаметрі кристалдар түрінде аралық өлшемді құрылымды толтырады.

$\text{CoO-NiO-MoO}_3\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  жүйесіндегі термодинамикалық зерттеулердің негізгі мәліметтерін талдау келесі элементтер мен қосылыстардың:  $\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{CoO}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CoCl}$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MoCl}_3$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Mo}_3\text{O}_9$ ,  $\text{MoO}_4\text{H}_2$ ,  $\text{MoO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{Mo}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{MoOCl}_2$ ,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{MoOCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaOHCl}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Қолданылған молибден бар катализаторларды хлорлаудың қуаттылығына тән жұмыс жүйесін термодинамикалық үлгілеудің нәтижелері молибден, кобальт пен никельдің 1300-1500K ауқымында олардың хлоридтері түрінде бөліну мүмкіндігін көрсетті. 0,1-ден 0,01 МПа-ға дейінгі қысымның төмендеуімен металл сублимациясы тиімдірек және  $\text{NiCl}_2$  газ тәріздес үлестірімнің 19.45% дейін,  $\text{CoCl}_2$ -дан 21.7% -ға, ал  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ -ден 58.13% -ға дейін жетеді. Сонымен қатар, никель мен кобальттың селективті бөлінуі 1500 K және қысым 0,01 МПа кезінде болуы мүмкін.

**Түйінді сөздер:** күрделі аралас тыңайтқыш, молибден, өткізілген катализатор, микроқұрылым, термодинамикалық модельдеу

В последние годы производство комплексных удобрений развивается всё более широко. Они содержат в себе основные питательные элементы как азот, фосфор, калий и необходимые микроэлементы. При этом в аграрном секторе всё шире используются как комплексные так и сложно-смешанные удобрения.

Комплексные удобрения характеризуются высокой концентрацией питательных веществ, имеют хорошие физические свойства.

В зависимости от особенностей культуры, почвенно-климатических условий, доз питательных веществ требования к соотношению питательных веществ в удобрении могут быть различными. При средних дозах оптимальным является соотношение 1:1:1, при высоких дозах оно может быть близким к 1:0,7:1 или 1:0,5:1.

Огромное разнообразие условий нашей страны и требований отдельных культур не позволяет ограничиться использованием

только комплексных удобрений. Во многих случаях для создания оптимальных условий питания садовых или огородных растений необходимо применение также сложно-смешанных удобрений с микроэлементами [1-3].

Сложно-смешанные удобрения могут быть получены смешением двух-трёх видов минеральных компонентов (азот, фосфор, калий). Основными ингредиентами, используемыми для получения сложно-смешанных удобрений с микроэлементами являются: сера-S, железо-Fe, кальций-Ca, бор-B, медь-Cu, марганец-Mn, цинк-Zn, молибден-Mo, магний-Mg.

Среди вышеперечисленных составов с микроэлементами особо важное значение имеют молибденсодержащие удобрения в виде: молибдата аммония, молибдата аммония-натрия, молибденизированого гранулированного суперфосфата, молибденизированого двойного гранулированного суперфосфата.

Следует отметить, что получение сложно-смешанных удобрений с микроэлементами представляет определенный экологический и экономический интерес для утилизации отходов, способствующий снижению себестоимости конечной продукции.

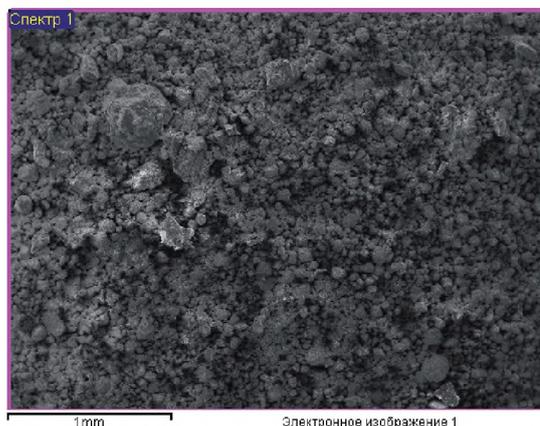
Известно, что катализаторы на основе Mo, Ni, и Co широко используются для гидрокрекинга, гидроизомеризации и депарафинизации нефтяных фракций. Мировой объём их производства составляет более 90 тыс. т/год. Отработанные катализаторы, в том числе и на казахстанских заводах (ТОО «Атырауский НПЗ», АО «Павлодарский нефтехимический завод», ТОО «ПетроКазахстанОйлПродактс») наряду с вредными примесями содержат драгоценные, редкие и цветные металлы, имеющие важное народнохозяйственное значение. В хранилищах накоплены отработанные катализаторы в количествах, достаточных для организации промышленных процессов их переработки. В некоторых странах организовано извлечение из катализаторов драгоценных металлов, однако другие компоненты безвозвратно теряются. Состав отработанных катализаторов позволяет рассматривать их как комплексное сырьё для получения различ-

ных новых продуктов или возвращение ценных компонентов на повторное производство катализаторов.

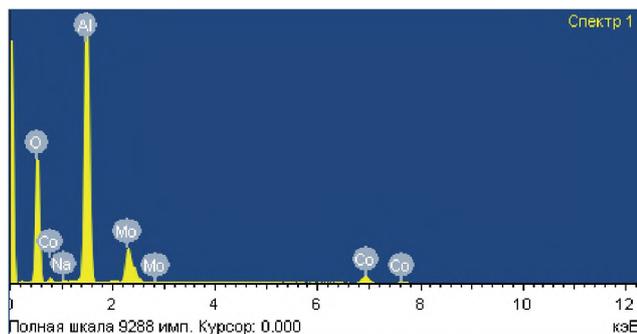
В связи с этим извлечение металлов из отработанных катализаторов является актуальной технологической проблемой, поскольку в отвалы направляются десятки тысяч тонн этого сырья, содержащего 10-15 ценных компонентов. Выделенные металлы могут быть использованы для приготовления новых смесей получения сложно-смешанных удобрений с микроэлементами.

На первом этапе нами исследованы физико-химические особенности молибденсодержащих катализаторов ТОО «ПетроКазахстанОйлПродактс». Результаты анализа микроструктуры и поэлементного состава отработанных молибденсодержащих катализаторов приведены на рисунках 1, 2.

Общая микроструктура соответствует поэлементному составу отработанного катализатора и при увеличении в 50 раз характеризует основную массу алюминатного состава в виде зернистых минералов, неправильных шестигранников и прямоугольников, а также червеобразных вкраплений оксида алюминия и глинозема. Молибден заполняет межпространственную структуру в виде светлых, округлых кристаллов. В общем фоне наблюдаются незначительные темные включения ферросиликатных минералов. Поэлементный состав характеризуется алюминатной основой катализатора с молибденовым составом с включениями кобальтовых элементов.



Спектр 1  
1 мм  
Электронное изображение 1



Элемент	Весовой %	Атомный %
O	46.55	65.78
Na	0.28	0.27
Al	34.30	28.74
Co	5.16	1.98
Mo	13.71	3.23

Рис. 1 – Микроструктура и поэлементный состав отработанных молибденсодержащих катализаторов

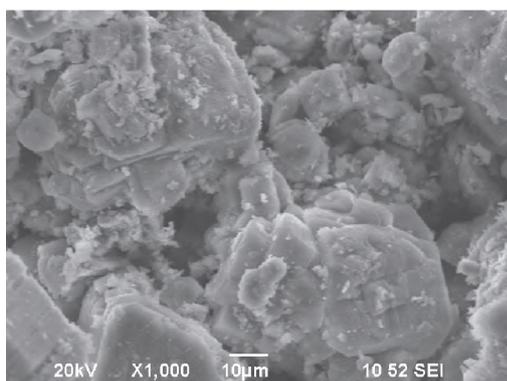


Рис. 2 – Микроструктура при увеличении в 1000 раз

При увеличении в 1000 раз наблюдается четкое очертание минералов глинозема в виде табличатых, слоённых кристаллов, а межпространственные и поверхностные рассыпные игольчатые кристаллы характеризуют молибденовые минералы.

В качестве основного инструмента исследования термодинамических закономерностей выделения металлов, содержащихся в отработанных катализаторах, использован метод расчёта равновесия при помощи программного комплекса «Астра». Программный комплекс «Астра-4», разработанный в МВТУ им. Баумана основан на универсальном термодинамическом методе определения характеристик равновесия гетерогенных систем на

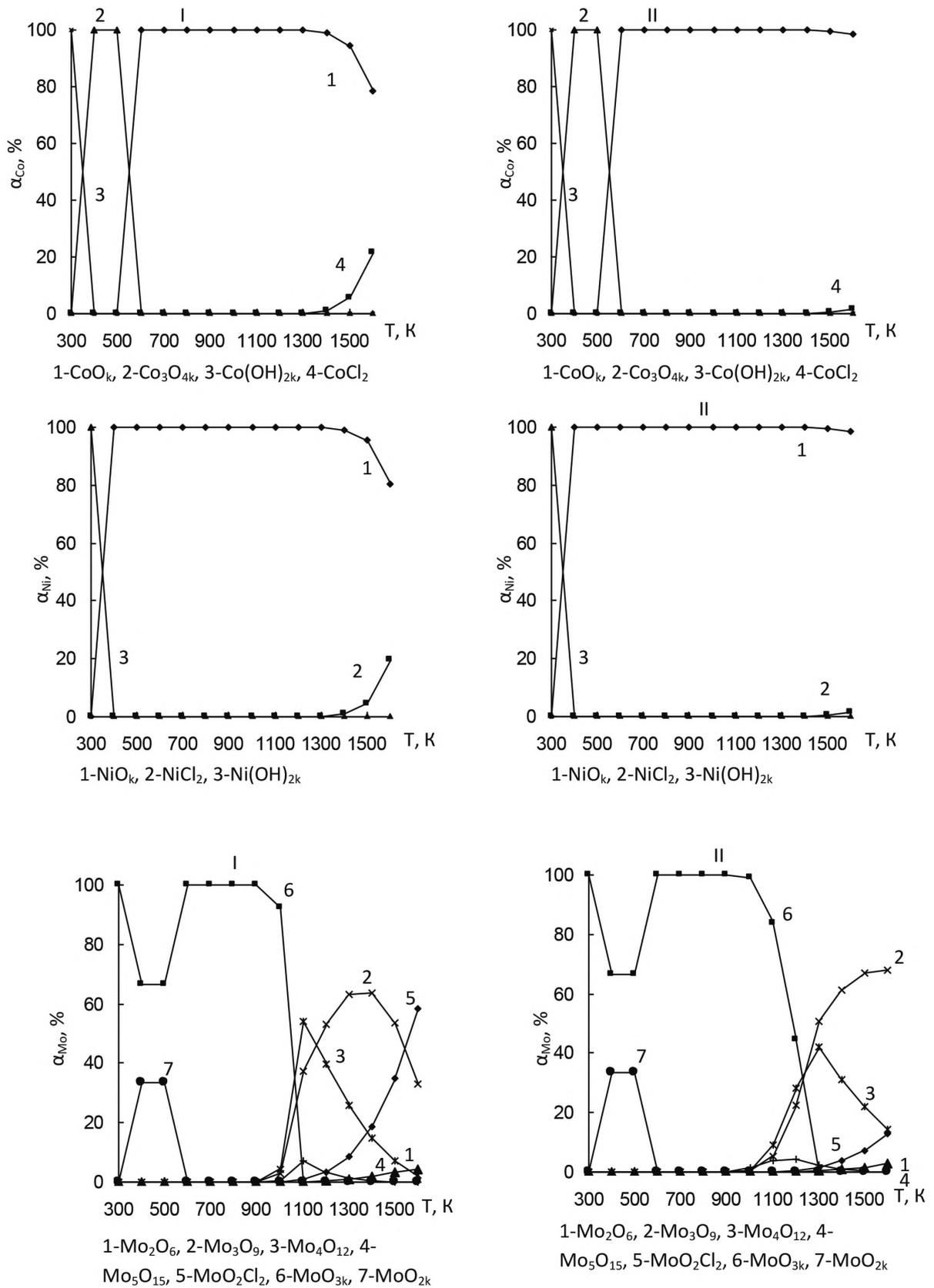
основе фундаментального принципа максимума энтропии [4-5].

Для определения эффективности извлечения цветных металлов из отработанных катализаторов исследована возможность хлорирования Ni, Co и Mo. Хлоридом кальция в присутствии воды, температурном интервале 300-1500К при давлениях 0,1 и 0, 01 МПа.

Анализ первичной информации исследованной рабочей системы  $\text{CoO-NiO-MoO}_3\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  показал о формировании следующих соединений : O,  $\text{O}_2$ , H,  $\text{H}_2$ , OH,  $\text{H}_2\text{O}$ , Cl,  $\text{Cl}_2$ , HCl, HOCl,  $\text{CoO}_2\text{H}_2$ , CoCl,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{Cl}_4$ , Ni,  $\text{NiO}_2\text{H}_2$ , NiCl,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Mo}_3\text{O}_9$ ,  $\text{MoO}_4\text{H}_2$ ,  $\text{MoO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{Mo}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{MoOCl}_2$ ,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{MoOCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ , CaOHCl,  $\text{Ca(OH)}_2$ . Влияние температуры и давления на равновесное распределение элементов представлен на рисунке 3. В системе  $\text{CoO-NiO-MoO}_3\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  при уменьшении давления от 0.1 до 0.01 МПа хлоридовозгонка металлов становится более эффективной. Так, начиная с  $T=1300\text{K}$  степень перехода Ni в газообразный  $\text{NiCl}_2$  возрастает от 2,12 до 19,45%, Co в  $\text{CoCl}_2$  от 3,45 до 21,7%, а Mo в  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  - от 12,63 до 58,13%. Исходя из полученных результатов, коллективную хлоридовозгонку Ni, Co и Mo из смеси оксидов можно проводить при  $P=0,01\text{ МПа}$  и  $T=1300\text{K}$ . Селективно можно получить Mo в виде  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  при  $T=1000\text{K}$ , а затем (выше  $T=1300\text{K}$ ) возможна коллективная отгонка хлоридов Ni и Co в температурном интервале 1300-1500К.

### Выводы

На основе физико-химических анализов установлено, что основными минералами микроструктуры отработанных молибденсодержащих катализаторов являются минералы глинозёма с включениями молибдена, а также примесей кобальта и никеля. Термодинамическим моделированием рабочей системы  $\text{CoO-NiO-MoO}_3\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ , Характерной для хлорирующего обжига установлено, что выделение молибдена, кобальта и никеля в виде их хлоридов возможно в интервале 1300-1500К. Причём селективное разделение никеля и кобальта около 1500К при давлении 0,01МПа.



I – P=0,01 МПа, II – P=0,1 МПа

Рис. 3 – Влияние температуры (T) и давления (P) на равновесное распределение элементов (α) в системе CoO-NiO-MoO<sub>3</sub>-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

ЛИТЕРАТУРА

1. Маркина З.Н. Основы агрохимии: Учебно-методическое пособие. – Брянск: БГИТА, 2010. – 121 с.
2. Безуглова О.С. Удобрения и стимуляторы роста. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2000. – 85 с.
3. Соколовский А.А., Унанянц Т.П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. – М., Химия, 1980. – 125.
4. Бадирова Н.Б., Шевко В.М., Тлеуова С.Т., Литвишко В. Термодинамическое моделирование хлоридовозгонки металлов из отработанных катализаторов// Труды научно-практического семинара-совещания «Современное состояние и проблемы электротермических, высокотемпературных процессов химической технологии и металлургии». – Шымкент, 2004. – С.39-45.
5. Предпатент РК №19713. Способ переработки отработанного катализатора нефтеперерабатывающего производства// Шевко В.М., Бадирова Н.Б., Тлеуова С.Т., Бердалиева М.Б.; опубл. 22.05.2008. Бюл.№7. – С.3.