

# Разработка способа извлечения молибдена из отходов нефтехимической промышленности

**А.Ю. Курмышева**, аспирант<sup>1</sup>

**Е.В. Сотникова**, доцент, канд. хим. наук<sup>1</sup>

**М.В. Графкина**, профессор, д-р техн. наук<sup>1</sup>

**М.Ю. Житков**, канд. биол. наук<sup>2</sup>

**Е.О. Забенькина**, канд. хим. наук<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный машиностроительный университет

<sup>2</sup> Лаборатория биохимии ФГБУ «Центральный научно-исследовательский институт стоматологии и челюстно-лицевой хирургии (НИИС и ЧЛХ)» Министерства здравоохранения Российской Федерации

e-mail: ankrepta@gmail.com

## Ключевые слова:

катализаторы доочистки нефти, адсорбция, десорбция, оксид алюминия.

*Рассмотрены закономерности адсорбции молибдена на оксиде алюминия при переработке молибденовых катализаторов доочистки нефти. Разработан способ извлечения ионов молибдена с поверхности сорбента в раствор. Доказана возможность регенерации сорбента в фосфатных растворах для его последующего вторичного использования.*

## 1. Введение

В нефтехимической промышленности образуется широкий спектр отходов, многие из которых представляют высокую опасность для среды обитания. К таким отходам относятся, например, катализаторы, используемые при обессеривании нефти и содержащие ценные и одновременно высокотоксичные компоненты, в частности молибден. Поэтому утилизация таких компонентов из отработанных катализаторов доочистки нефти представляет собой важную экологическую и экономическую задачу [1, 2]. Известны способы переработки катализаторного сырья сорбционными методами [3, 4]. В ряде работ [5–6] доказано, что одним из самых эффективных сорбентов для ионов тяжелых металлов является оксид алюминия. Множество исследований [7–10] было направлено на изучение адсорбции молибдат-ионов из растворов на оксиде алюминия. Было установлено, что молибдат-ионы наиболее полно сорбируются в кислой среде. Однако механизмы десорбции молибдена с поверхности оксида алюминия исследованы недостаточно. В [11] было изучено влияние фосфат-ионов, используемых в качестве удобрений, на десорбцию ионов тяжелых металлов из почв, содержащих их, но не указаны сравнительные характеристики фосфата и других реагентов, не рассмотрена сорбционная емкость исследуемых почв. Поэтому целью данного

исследования является подбор реагента для наиболее эффективной десорбции молибдат-ионов в раствор с возможной регенерацией сорбента с целью его повторного использования.

## 2. Экспериментальные исследования

В исследовании были использованы 0,1 М раствор молибдата натрия  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; порошкообразные препараты оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; фосфатные буферные растворы с различным значением  $pH$  среды ( $pH = 3,0, 4,0, 7,0, 9,0$  и  $11,0$ ) в трех концентрациях для каждого  $pH$  (0,1, 0,05 и 0,01 М). В качестве растворов сравнения, были использованы буферные растворы с теми же значениями  $pH$ , что и у фосфатных растворов, с концентрациями 0,01 и 0,05 М. Для получения сред с  $pH = 3,0$  и  $4,0$  использовали ацетатный буфер. Для получения сред с  $pH = 7,0, 9,0$  и  $11,0$  использовали вероналовый буфер.

Для исследования адсорбции молибдата на оксиде алюминия в отсутствие буферов к раствору молибдата натрия добавляли 10%  $\text{HCl}$  или  $\text{NaOH}$  по каплям под контролем  $pH$ -метра до получения требуемого значения  $pH$  в интервале от 2,5 до 10,8.

Адсорбция. В растворы 0,1 моль/л молибдата с  $pH$  от 2,5 до 10,8 объемом по 100 мл засыпали 3 г порошка оксида алюминия и выдерживали сутки при перемешивании на магнитной мешалке при комнатной

температуре (23–25°C). Молибден в растворе определяли фотоколориметрически роданидным методом по методике [12]. Адсорбцию вычисляли по разности начальной и конечной концентрации молибдена [13]:

$$\Gamma_{\%} = \frac{C_{исх} - C_{кон}}{C_{кон}} \times 100\%,$$

где  $\Gamma_{\%}$  — величина адсорбции, %;

$C_{исх}$  и  $C_{кон}$  — начальная и конечная концентрация молибдена соответственно, моль/л.

Для исследования влияния состава среды на адсорбцию молибдата 30 г порошка оксида алюминия вносили в 1000 мл 0,1 моль/л молибдата с  $pH = 2,5$  и выдерживали сутки при перемешивании на магнитной мешалке при комнатной температуре (23–25°C). Затем оксид алюминия отделяли фильтрованием, промывали водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали на воздухе.

Количество адсорбированного молибдата вычисляли по формуле:

$$\Gamma_{адс} = \frac{C_{исх} - C_{кон}}{30},$$

где  $\Gamma_{адс}$  — количество адсорбированных молибдат-ионов, моль/г.

Десорбция. Навеску 1 г промытого и высушенного после адсорбции оксида засыпали в приготовленные буферные растворы с различными  $pH$  и концентрациями в количестве 50 мл раствора и выдерживали сутки при перемешивании на магнитной мешалке при комнатной температуре (23–25°C). Далее определяли концентрацию молибдат-ионов в растворе указанным выше методом. Количество десорбированного молибдена вычисляли по разности количества молибдена исходного в навеске оксида алюминия и в буферных растворах после выдержки:

$$D_{\%} = \frac{C_{кон} \times 50}{\Gamma_{адс} \times 1000} \times 100\%,$$

где  $D_{\%}$  — количество молибдат-ионов, десорбированных с поверхности оксида, %.

### 3. Результаты и обсуждение

Как видно из рис. 1, степень адсорбции молибдата с ростом  $pH$  значительно уменьшается. Поэтому адсорбцию молибдата проводили в сильнокислой среде ( $pH = 2,5$ ).

Соответственно, в кислой среде во всех случаях десорбция молибдена была минимальной, монотонно повышаясь при увеличении  $pH$ . При этом влияние ацетата и веронала на положение сорбционного равновесия

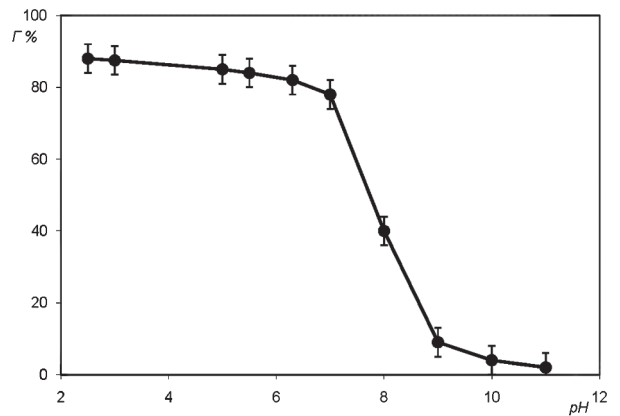


Рис. 1. Зависимость количества адсорбированных молибдат-ионов  $\Gamma$  (%) от  $pH$  (в отсутствие буферов)

было незначительным, лишь при  $pH$  9–11 в буферных растворах с концентрацией 0,05 М уровень значимости изменения степени десорбции достигал  $\pm 0,05$  (рис. 2).

В то же время, как видно из рис. 3, присутствие фосфат-ионов заметно повышает величину десорбцию молибдена с поверхности оксида алюминия во всех областях  $pH$ .

При анализе рис. 2, 3 можно сделать вывод, что фосфат- и молибдат-ионы конкурируют между собой за сорбционные центры поверхности оксида алюминия. Также следует отметить, что адсорбция фосфатов на поверхности оксида увеличивает количество отрицательных зарядов этой поверхности. А так как молибдат-ион имеет отрицательный заряд, то это препятствует эффективному протеканию процесса адсорбции молибдена на оксиде алюминия.

Аналогично первоначальному исследованию адсорбции молибдата была проведена повторная адсорбция молибдена на поверхности оксида алюминия после процесса десорбции с последующей промывкой и просушкой сорбента (рис. 4).

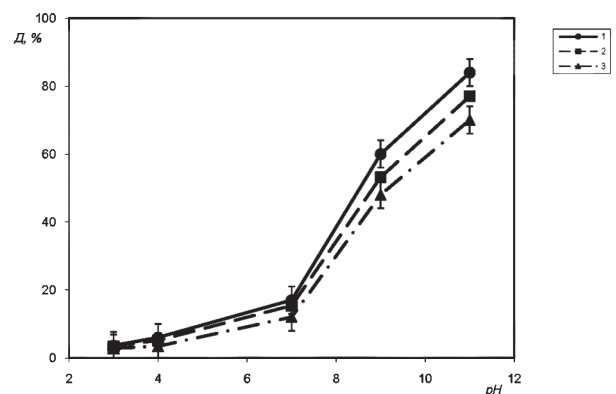


Рис. 2. Зависимость степени десорбции молибдата  $D$  (%) от  $pH$  при различных концентрациях ацетатного и вероналового буферов: 1 — в отсутствие буферов; 2 — концентрация буфера 0,01 моль/л; 3 — концентрация буфера 0,05 моль/л

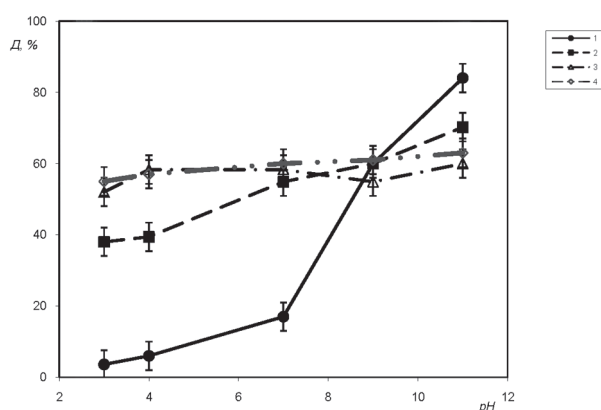


Рис. 3. Зависимость степени десорбции молибдата  $D$  (%) от  $pH$  при различных концентрациях фосфатного буфера: 1 – в отсутствие буферов; 2 – концентрация буфера 0,01 моль/л; 3 – концентрация буфера 0,05 моль/л; 4 – концентрация буфера 0,1 моль/л

Из данных, приведенных на рис. 4, следует, что оксид после процедуры десорбции теряет свою сорбционную емкость не более чем на 18%.

#### 4. Заключение

В результате исследования процесса десорбции молибдат-ионов с поверхности оксида алюминия в фосфатных, ацетатных и вероналовых растворах установлено, что наиболее эффективным реагентом являются фосфат-ионы, десорбционные свойства

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. — М.: Химия, 1973.
2. Brito J., Teruel H., Muller G. Molybdenum(VI)-catalysed olefin epoxidation: Structure and reactivity study // *Inorganica Chimica Acta*. 2008. N. 361. P. 2740–2746.
3. Kyung Ho Park, Mohapatra D., Ramachandra Reddy B. Selective recovery of molybdenum from spent HDS catalyst using oxidative soda ash leach/carbon adsorption method // *Journal of Hazardous Materials*. 2006. N. 138. P. 311–316.
4. Chinmaiya N., Sureshkumar M.V. Removal and recovery of molybdenum from aqueous solutions by adsorption onto surfactant-modified coir pith, a lignocellulosic polymer // *Clean*. 2009. N. 37 (1). P. 60–66.
5. Busca G. The surface acidity and basicity of solid oxides and zeolites // *Metal oxides* / edited by Fierro J.L.G. CRC Press, 2006.
6. The environmental chemistry of aluminum / edited by Sposito G. — 2<sup>nd</sup> ed. CRC Press, 1996. P. 63.
7. Szczepaniak W., Koscielna H. Specific adsorption of halogen anions on hydrous  $Al_2O_3$  // *Analytica Chimica Acta*. 2002. N. 470. P. 263–276.

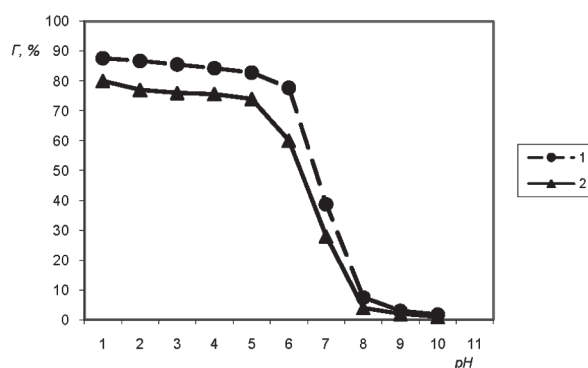


Рис. 4. Зависимость величины адсорбции молибдат-ионов,  $\Gamma$  (%), от  $pH$ . Линия 1 – первичная адсорбция; линия 2 – адсорбция молибдата на оксиде после процедуры

которых не зависят от значений  $pH$  и незначительно зависят от их концентрации в растворе. Широкий диапазон значений  $pH$  среды, в которой возможно проводить процесс десорбции, позволяет, не нарушая структуру сорбента агрессивной средой, регенерировать его с сохранением сорбционных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы» (контракты № 14.740.11.1095, 16.740.11.0679) и аналитической ведомственной целевой программы (шифр заявки № 3.5258.2011).

8. Chung-Hsin Wu, Shang-Lien Lo, Cheng-Fang Lin. Modeling competitive adsorption of molybdate, sulfate, and selenate on  $Al_2O_3$  by the triple-layer model // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2001. N. 233. P. 259–264.
9. Okazaki M., Sakaidani K., Saigusa T. Ligand exchange of oxy anions on synthetic hydrated oxides of iron and aluminum // *Soil Sci Plant Nutr*. 1989. N. 35 (3). P. 337–346.
10. Hingston F.J., Posner A.M., Quirk J.P. Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelope // *Journal of Soil science*. 1972. N. 23 (2).
11. Xie R.J., MacKenzie A.F. Molybdate sorption-desorption in soils treated with phosphate // *Geoderma*. 1991. N. 48. P. 321–333.
12. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.
13. Артамонова И.В. и др. Изучение адсорбции ионов кобальта (II) на неорганических сорбентах // *Экология промышленного производства*. — 2010. — № 3. — С. 43–46.

## Development of Molybdenum Extraction Method from Petrochemical Industry Waste

**A.Yu. Kurmysheva**, Graduate Student, Moscow State University of Mechanical Engineering (MAMI)

**E.V. Sotnikova**, Associate Professor, Ph.D. in Chemistry, Moscow State University of Mechanical Engineering (MAMI)

**M.V. Grafkina**, Professor, Doctor of Engineering, Moscow State University of Mechanical Engineering (MAMI)

**M.Yu. Zhitkov**, Ph.D. in Biology, Biochemistry Laboratory of FSBI Central Research Institute of Dental and Maxillofacial Surgery (CRID and MFS), Ministry of Health of the Russian Federation

**E.O. Zabenkina**, Ph.D. in Chemistry, Moscow State University of Mechanical Engineering (MAMI)

*Regularities of molybdenum adsorption on alumina during the processing of molybdenum catalysts for oil second-stage treatment have been considered in this work. The method of extraction of molybdenum ions from the sorbent surface to solution has been developed. The possibility of sorbent regeneration in phosphate solutions for its subsequent re-use has been proved.*

**Keywords:** oil second-stage treatment catalysts, adsorption, desorption, alumina.

**Реализация положений Федерального закона от 04.03.2013 № 22-ФЗ  
«О внесении изменений в Федеральный закон «О промышленной безопасности  
опасных производственных объектов», отдельные законодательные акты Российской  
Федерации и о признании утратившим силу подпункта 114 пункта 1 статьи 333-33  
части второй Налогового кодекса Российской Федерации»**

1. Федеральный закон от 04.03.2013 № 22-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон "О промышленной безопасности опасных производственных объектов».
2. Проект федеральных норм и правил в области промышленной безопасности «Общие требования к обновлению безопасности опасного производственного объекта».
3. Инструкция по перерегистрации опасного производственного объекта через единый портал государственных услуг.
4. Основные положения Федерального закона от 04.03.2013 № 22-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон "О промышленной безопасности опасных производственных объектов" отдельные законодательные акты Российской Федерации и о признании утратившим силу подпункта 114 пункта 1 статьи 333 части второй налогового кодекса Российской Федерации».
5. Проект Постановления Правительства Российской Федерации «О внесении изменений в Правила регистрации объектов в государственном реестре опасных производственных объектов, утвержденные постановлением Правительства Российской Федерации от 24 ноября 1998 г. № 1371».
6. Проект Постановления Правительства Российской Федерации «О планах мероприятий по локализации и ликвидации последствий аварий на опасных производственных объектах».
7. Проект Постановления Правительства Российской Федерации «О системах управления промышленной безопасностью».
8. Проект Постановления Правительства Российской Федерации «О внесении изменений и признании утратившими силу некоторых актов Правительства Российской Федерации».
9. Проект Постановления Правительства Российской Федерации «О внесении изменений и признании утратившими силу некоторых актов Правительства Российской Федерации».

С указанными документами можно ознакомиться на сайте Ростехнадзора ([http://www.gosnadzor.ru/osnovnaya\\_deyatelnost\\_slujby/realizatsiya-polozheniy-federalnogo-zakona-ot-04032013-22-fz/](http://www.gosnadzor.ru/osnovnaya_deyatelnost_slujby/realizatsiya-polozheniy-federalnogo-zakona-ot-04032013-22-fz/)).