

Несовершенство существующих технологий приводит к образованию промышленных отходов, загрязняющих окружающую среду. В тоже время отходы – это дешевое сырье, использование которого позволяет экономить средства на его захоронение и получать дополнительную продукцию. В процессе совместного производства оксида пропилена и стирола на ОАО «Нижекамскнефтехим» на стадии эпексидирования пропилена гидропероксидом этилбензола используется гомогенный молибденовый катализатор, на приготовление которого расходуется молибдена 4,5 кг/ч. Эпексидат разделяют методом ректификации на легкие фракции и тяжелую фракцию, содержащую молибден, а также продукты побочных реакций: карбоновые и бензойные кислоты (БК), альдегиды, фенолы, ацетофенон (АЦФ), метилфенилкарбинол (МФК) и высококипящие смолистые соединения. После промывки тяжелой фракции эпексидата раствором каустической соды от побочных продуктов окисления и от отработанного молибденового катализатора образуется не утилизируемый отработанный щелочной отход (ЩО). Образующийся ЩО – это раствор темно-коричневого цвета, с резким запахом, плотностью 1,11-1,18 г/см³ и представляет собой сложную смесь побочных продуктов процесса эпексидирования, а также отработанный молибденовый катализатор. Содержание молибдена (СМо) в ЩО составляет 0,15-0,25 % мас. Из-за отсутствия эффективной технологии утилизации ежегодно более 15 тыс. т ЩО направляется на огневое обезвреживание. При сжигании ЩО безвозвратно теряются дорогостоящий молибден (до 35 т/год) и органическая часть отхода, являющаяся ценным нефтехимическим сырьем, а также образуется большое количество вредных выбросов. За рубежом запатентован способ извлечения молибдена из продуктов каталитического эпексидирования олефинов экстракцией водонерастворимым третичным амином [1]. Отработанный ЩО обрабатывается кислотой (соляной, серной, фосфорной, муравьиной и т.п.) до значения pH = 2 и ниже. После разделения фаз органический слой направляется на дальнейшую переработку с регенерацией экстрагента, а кислотный водный слой, содержащий растворенный молибден и натрий, промывается органическим растворителем и направляется на экстракцию третичным амином (5 %-ным раствором в этилбензоле). Наиболее пригодным третичным амином является экстрагент марки Alamine-336 фирмы Henkel Corporation. Количество молибдена после экстракции уменьшается от первоначального содержания более 1 г/л до 20 мг/л и ниже. Далее экстракт направляется на стадию реэкстракции щелочным раствором (водными растворами NaOH, NH₄OH и т.п.). Экстрагент регенерируется 15 %-ным водным раствором NaOH и возвращается в цикл для повторного использования. Степень извлечения молибдена (Сизв.) составляет 97-99 %. Многостадийность процесса, а также необходимость использования дорогостоящего импортного экстрагента являются недостатком данной технологии. Запатентован также способ извлечения молибдена из продуктов

каталитического эпокси́дирования, в котором после удаления из эпокси́дата целевого окси́да олефина и побочнообразующегося спирта выделяют молибден в виде молибденсодержащего осадка [2]. Для этого кубовый продукт, содержащий молибден и высокомолекулярные органические соединения, подвергают экстракции водой, при этом отработанный катализатор и водорастворимые органические соединения переходят в водный слой. После разделения водную фазу при нагревании обрабатывают сероводородом или водорастворимым сульфидом (преимущественно сульфидом натрия). Осаждение молибденсодержащего продукта ведут при молярном отношении H_2S (или Na_2S) к Mo равным 10 : 1, при температуре от 50 °С до 125 °С, времени осаждения до 3 ч. Молибденсодержащий продукт отделяют от жидкости фильтрацией, центрифугированием или декантацией. Степень осаждения молибдена при нагревании до 50 °С в течение 1 ч при атмосферном давлении составляет 31,72 %, а при нагревании до 100 °С в течение 1 ч под вакуумом – 72,07 %. По результатам выполненных исследований в качестве более эффективного и доступного осадителя трисульфида молибдена нами предложено использовать гидросульфид натрия $NaHS$ [3], или сернисто-щелочные стоки производства олефинов пиролизом углеводородного сырья [4]. По результатам выполненных исследований разработана технология извлечения молибдена из ЩО процесса эпокси́дирования пропи́лена гидропероксидом этилбензола, состоящая из четырех основных последовательно осуществляемых стадий: кислотной обработки ЩО раствором 5 н. HCl ; экстракции молибдена из маточного раствора АЦФ; реэкстракции молибдена из органической фазы раствором NH_3 и осаждения его из реэкстрактного раствора в виде MoS_3 [5]. Смолистая часть отхода (~ 35 %) в дальнейшем может быть использована в качестве котельного топлива [6] или направлена на извлечение БК [7]. Содержание низших карбоновых кислот в смолистой части отхода равно 0,94 г-экв/кг, бензойная и алкилбензойные кислоты составляют 1,88 г-экв/кг (230 г/кг), содержание фенолов равно 1,89 г-экв/кг (178 г/кг) [8]. Схема технологии экстракционного извлечения молибдена из ЩО представлена на рис.1. Рис. 1 – Принципиальная схема технологии экстракционного извлечения молибдена из щелочного отхода производства окси́да пропи́лена Степень извлечения молибдена по данной технологии составляет не менее 95-97 %. Многостадийность и большой расход реагентов являются недостатками разработанной технологии экстракционного извлечения молибдена из ЩО. Установлено, что присутствующие в маточном растворе ионы натрия и органические примеси не препятствуют извлечению молибдена в виде MoS_3 . В связи с этим вышеприведенную технологию можно упростить, сократив число стадий до двух: кислотной обработки ЩО раствором 2,5 н. H_2SO_4 и осаждения трисульфида молибдена из водной фазы. На стадии кислотной обработки получается водная фаза, загрязненная органическими соединениями, при охлаждении которой до 20-30 °С выпадают кристаллы

фенолов и БК, что может привести к закупорке оборудования и трубопроводов, загрязнению осадка MoS_3 . Избежать соэстрагирования фенолов и БК в водную фазу можно добавлением в ЩО промывного растворителя, который должен удовлетворять ряду требований: 1) Промывной растворитель должен понижать плотность и вязкость ЩО, за счет чего происходит увеличение поверхности контакта фаз и облегчается переход молибдена в водную фазу; 2) Препятствовать переходу фенолов и бензойных кислот из ЩО в водную фазу; 3) Незначительно растворяться в водной фазе; 4) Легко регенерироваться и возвращаться в процесс; 5) Быть доступным и дешевым. В качестве промывного растворителя были исследованы ряд кислородсодержащих соединений: спирты, альдегиды, кетоны. Результаты исследований представлены в табл.1. Таблица 1 – Влияние природы промывного растворителя на степень извлечения молибдена из щелочного отхода (ХПКЩО = 1000 г O_2 /л; CMo ЩО = 0,22 % мас.; $t = 70$ °C; $V_{ЩО} : V_{H_2SO_4} : V_{РАСТВ.} = 1 : 1,5 : 0,3$) Промывной растворитель d420 смеси CMo^* в водной фазе, г/л СИЗВ. молибдена, % ХПК водной фазы, г O_2 /л

Промывной растворитель	г/л СИЗВ. молибдена	% ХПК водной фазы	г O_2 /л	Наличие кристаллов ЩО без растворителя
ЩО + этилбензол	1,1052	1,070	85,58	62,0
ЩО + н-амиловый спирт	1,0926	1,142	91,02	47,5
ЩО + изоамиловый спирт	1,0843	1,113	89,15	47,5
ЩО + гексанол-1	1,0971	1,183	97,55	47,5
ЩО + гептанол-1	1,0975	1,198	98,71	47,5
ЩО + бензальдегид	1,1496	1,147	91,38	49,0
ЩО + АЦФ	1,1455	1,089	87,65	49,0
ЩО + АЦФ- фракция	1,1482	1,110	88,90	49,0
ЩО + МФК	1,1204	1,079	86,33	49,0
ЩО + МФК- фракция	1,1408	1,098	87,72	49,0

* Содержание молибдена определялось фотометрическим измерением концентрации комплексного соединения восстановленного тиомочевинной $Mo(V)$ с роданид-ионом [9]. С использованием промывного растворителя значительно увеличивается степень извлечения молибдена, получают более концентрированные растворы, в течение 1 мин образуется четкая граница раздела фаз, снижается ХПК водной фазы. Применение промывного растворителя позволяет повысить степень извлечения молибдена с 82,62 % до 98,71 %, и снизить ХПК сточных вод с 1000 г O_2 /л до 47 г O_2 /л. Очень хорошие результаты показали спирты, особенно гексанол-1 и гептанол-1, однако недостатком их использования являются высокая растворимость в воде, дефицитность и высокая цена. Наиболее экономически приемлемым промывным растворителем в условиях ОАО «Нижнекамскнефтехим» является АЦФ-фракция – побочный продукт процесса эпоксидирования. После стадии кислотной обработки ЩО органическая фаза подвергается разгонке с выделением растворителя, который возвращается в процесс. Схема усовершенствованной технологии комплексной переработки ЩО с использованием промывного растворителя представлена на рис. 2. На стадии кислотной обработки с применением серной кислоты и промывного растворителя при объемном соотношении $V_{ЩО} : V_{H_2SO_4} : V_{РАСТВ.} = 1 : 1,5 : 0,3$ до 90-98 % молибдена

переходит в водную фазу, а ~ 35 % от объема ЩО всплывает в виде органической фазы. В качестве промывных растворителей ЩО предложено использовать спирты C5-C8, альдегиды, кетоны и их смеси [10]. Водную фазу, содержащую более 1 г/л молибдена, нейтрализуют раствором NaOH и направляют на осаждение MoS₃. В качестве эффективного сульфидизатора используется доступный гидросульфид натрия, полученный при очистке газов нефтепереработки от сероводорода, с концентрацией NaHS 378 г/л (ТУ 2153-063-00151638-2005). Гидросульфид натрия берут с 20 %-ным избытком по отношению к требуемому по реакции количеству. Органическая фаза может быть использована в качестве котельного топлива или направлена на выделение БК, имеющей широкую область применения. С целью сокращения стоков в технологии предусмотрена циркуляция оборотных реагентов и потоков. В результате разработанной технологии комплексной переработки ЩО ОАО «Нижнекамскнефтехим» можно получать товарные продукты, имеющие высокую рыночную стоимость: трисульфид молибдена (32 т/год в пересчете на металлический молибден), 450 т/год бензойной кислоты, 4500 т/год котельного топлива. В результате выполненных исследований получены исходные данные для разработки технологического регламента и проектирования опытно-промышленной установки комплексной переработки щелочного отхода процесса получения оксида пропиленов ОАО «Нижнекамскнефтехим». Рис. 2 – Схема комплексной переработки щелочного отхода производства оксида пропиленов