

# Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК  
ГРНТИ  
Инв.

№

<b>УТВЕРЖДЕНО:</b>
<b>Исполнитель:</b> федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кабардино- Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (КБГУ)
От имени Руководителя организации  _____/_____ М.П.

## НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 2 этапа Государственного контракта  
№ 16.740.11.0523 от 16 мая 2011 г.

Исполнитель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (КБГУ)
Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.2.1 Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук.
Проект: Разработка экологически чистых технологий рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки в щелочно-солевом расплаве
Руководитель проекта:  _____/Кушхов Хасби Билялович (подпись)

Нальчик 2011 г.

**по Государственному контракту 16.740.11.0523 от 16 мая 2011 на выполнение  
поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд**

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Квашин В. А.

кандидат химических  
наук, доцент

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Кяров А. А.

кандидат химических  
наук, без ученого звания

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Мукожева Р. А.

кандидат химических  
наук, доцент

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Виндижева М. К.

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Тлимахова М. А.

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Тлимахова И. А.

кандидат химических  
наук, доцент

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Узденова А. С.

## Реферат

Отчет 34 с., 1 ч., 0 рис., 14 табл., 18 источн., 0 прил.

алмазный инструмент, извлечение алмазов из твердосплавной матрицы, рекуперация отработанных и бракованных алмазных инструментов, катализаторы гидрообессеривания и нефтепереработки, ионно-солевые расплавы.

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 2 этапу Государственного контракта № 16.740.11.0523 "Разработка экологически чистых технологий рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки в щелочно-солевом расплаве" (шифр "2011-1.2.1-220-010") от 16 мая 2011 по направлению "Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук в следующих областях:- мониторинг и прогнозирование состояния атмосферы и гидросферы;- оценка ресурсов и прогнозирование состояния литосферы и биосферы;- переработка и утилизация техногенных образований и отходов;- снижение риска и уменьшение последствий природных и техногенных катастроф;- экологически безопасные разработки месторождений и добыча полезных ископаемых;- экологически безопасные ресурсосберегающие производства и переработки сельскохозяйственного сырья и продуктов питания" в рамках мероприятия 1.2.1 "Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук.", мероприятия 1.2 "Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук и кандидатов наук" , направления 1 "Стимулирование закрепления молодежи в сфере науки, образования и высоких технологий." федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

Цель работы - Создание экологически чистых безотходных ресурсосберегающих эффективных технологии рекуперации отработанных и бракованных алмазных инструментов, катализаторов гидрообессеривания и гидроочистки нефтепродуктов, извлечение алмазов и ценных цветных металлов, содержащихся в них, и их повторное использование.

Термодинамический расчет свободной энергии химической реакции взаимодействия алмазов с гидроксидными расплавами при высоких температурах проведен методом Гиббса.

Термодинамический расчет свободной энергии химической реакции взаимодействия твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидами щелочных металлов при высоких температурах проведен методом Гиббса.

Термодинамический расчет свободной энергии химической реакции взаимодействия компонентов катализатора нефтепереработки с гидроксидами щелочных металлов при высоких температурах проведен методом Гиббса.

Промежуточный отчет составлен в результате обобщение полученных на этапе результатов.

Термодинамический расчет свободной энергии химической реакции взаимодействия алмазов с гидроксидными расплавами при высоких температурах проведен с использованием метода Гиббса.

Термодинамический расчет свободной энергии химической реакции взаимодействия твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидами щелочных металлов при высоких температурах проведен с использованием метода Гиббса.

Термодинамический расчет свободной энергии химической реакции взаимодействия компонентов катализатора нефтепереработки с гидроксидами щелочных металлов при высоких температурах проведен с использованием метода Гиббса.

Оформление и обобщение полученных на этапе результатов.

Проведена термодинамическая оценка взаимодействия алмазов с расплавами гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов при высоких температурах.

Проведена термодинамическая оценка взаимодействия компонентов твердосплавной матрицы алмазного инструмента с расплавами гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов при высоких температурах.

Проведена термодинамическая оценка взаимодействия компонентов катализатора нефтепереработки с гидроксидами щелочных металлов при высоких температурах.

Составлен промежуточный отчет.

## Содержание

<b>Введение .....</b>	<b>7</b>
<b>Основная часть. Проведение теоретических исследований.....</b>	<b>8</b>
1. Термодинамическая оценка взаимодействия алмазов с гидроксидными расплавами при высоких температурах .....	8
2. Термодинамическая оценка взаимодействия твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидами щелочных металлов при высоких температурах .....	20
3. Термодинамическая оценка взаимодействия компонентов катализатора нефтепереработки с гидроксидами щелочных металлов при высоких температурах .....	29
<b>Заключение.....</b>	<b>32</b>
<b>Список использованных источников .....</b>	<b>33</b>

## **Введение**

В литературе имеется мало сведений о химических взаимодействиях гидроксидов и других кислородсодержащих расплавов с порошками природных и искусственных алмазов, композитов, твердых сплавов, отработанных катализаторов нефтепереработки.

Тем не менее, ионные расплавы являются перспективными реакционными средами для разработки экологически безопасных и эффективных процессов рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки.

Для рационального подбора реакционной среды необходимо провести термодинамическую оценку возможности протекания различных окислительно-восстановительных реакций расплавов кислородсодержащих соединений с алмазом, компонентами твердых сплавов и катализаторов нефтепереработки.

На основе таких расчетов могут быть определены наиболее оптимальные составы реакционной среды и условия проведения реакций.

## **Основная часть. Проведение теоретических исследований**

### **1. Термодинамическая оценка взаимодействия алмазов с гидроксидными расплавами при высоких температурах**

Изучение процессов взаимодействия алмазов с различными средами и состояние поверхности алмаза как результата взаимодействия является актуальной задачей и имеет важное прикладное значение для создания современных методов извлечения и сортировки алмазов, изготовления и эксплуатации алмазного инструмента.

В современной литературе прочно утвердилось мнение об инертности алмаза к воздействию ряда жидкостных и газофазных сред, особенно при температурах, не превышающих 400 К.

В последнее время с привлечением ряда прецизионных методов исследования взгляд на процессы, происходящие на поверхности алмаза и изменяющие ее (оцениваемые как взаимодействие системы углерод-окислитель), либо модифицирующие ее путем создания функционального покрова различными группами.

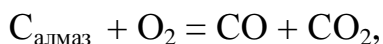
Процесс газофазного окисления алмаза, где в качестве окислителя выступает кислород, оксиды азота, водяной пар, диоксиды углерода, изучен достаточно подробно, как и катализаторы, и ингибиторы этих процессов.

Окисление алмаза, как и окисление углерода, является процессом диффузионно-кинетического характера [1], состоящий из многих единичных связанных между собой процессов, главный из которых – гетерогенная химическая реакция образования оксидов и диоксидов углерода [2].

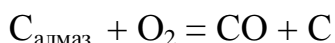
Основные факторы, определяющие диффузионные процессы – трансляция продуктов окисления в окружающую среду, скорость подачи окислителя к поверхности восстановителя, значительный вклад в ход процесса – принадлежит также диффузии в самом материале.



Химизм процесса окисления углерода алмаза подробно освещен в работе [3], где показан, что в отсутствии диффузионных ограничений в начальный период имеет место реакция:



а при наличии ограничений для кислорода и продуктов реакции:



Подробному обзору процессов окисления алмазов газофазными окислителями посвящены работы [4-7]. Однако, несмотря на обилие экспериментального материала, единый механизм окисления не выработан, не дано объяснение физико-химических явлений, протекающих при взаимодействии алмаза и кислорода.

Работы, посвященные взаимодействию алмазов с жидкофазными реагентами многочисленны [5, 8-12]. Эксперименты по стойкости синтетических алмазов к минеральным кислотам позволили сделать вывод, что хлорная, серная, соляная, азотная кислоты и смесь двух последних не взаимодействуют с поверхностью алмаза или взаимодействуют со столь малой скоростью реакции, что эти реагенты могут применяться для качественного анализа системы графит–алмаз–металл (т.е. продукты синтеза) и тем более для технологических целей. Более поздние исследования с привлечением прецизионных методов показали прохождение окислительно-восстановительного процесса на поверхности алмаза [13, 14].

Процессами взаимодействия алмазов с расплавами посвящены работы [5, 9], свидетельствующие о существовании различных взглядов на прохождение процесса. Если в работе [6] исследовалась замкнутая система алмаз-расплав, то в работе [9] изучение взаимодействия алмазов с расплавами гидроксидов и азотнокислых солей проводилось в присутствии кислорода воздуха с целью определения применимости реагентов для

технологических и аналитических целей, причем показана зависимость скорости реакции от крупности порошка и температуры расплава.

Вероятность протекания возможных реакций взаимодействия между алмазом и гидроксидным расплавом в широком температурном интервале можно оценить методом термодинамического расчета изменение стандартной энергии Гиббса реакции взаимодействия ( $\Delta G_T$ ). Для вычисления  $\Delta G_T$  нами были использованы литературные данные по значениям термодинамических величин рассматриваемых соединений [15-17]. Наиболее достоверные термодинамические данные приведены в справочнике [15], однако, они отнесены к стандартной температуре. Поэтому при других значениях температур удобнее пользоваться справочными данными [16, 17]. В случае отсутствия сведений о температурных зависимостях теплоемкости соединений в работе [16] использовали метод расчета [18] и справочные данные [17].

В литературе имеется мало сведений о химических взаимодействиях гидроксидных и других кислородсодержащих расплавов с порошками природных и искусственных алмазов. Нами был проведен термодинамический расчет возможных реакции взаимодействия гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов и различных кислородсодержащих соединений с алмазом, как при непосредственном контакте, так и в присутствии кислорода. Все возможные реакции взаимодействия алмаза с гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов и другими кислородсодержащими соединениями приведены в таблицах 1 и 7.

Таблица 1.

Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции взаимодействия ( $\Delta G_T$ ) алмаза с гидроксидом натрия

№	Химические реакции взаимодействия алмаза с гидроксидом натрия	Значение $\Delta G_T$ , ккал/моль			
		298 °K	600 °K	700 °K	800 °K
1	$4\text{NaOH} + \text{C} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	88.39	65.42	56.88	51.50
2	$4\text{NaOH} + \text{C} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O} + 2\text{H}_2$	22.62	7.51	5.19	3.00
3	$2\text{NaOH} + \text{C} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO} + \text{H}_2$	58.21	198.05	186.84	176.00
4	$6\text{NaOH} + 2\text{C} \rightarrow 3\text{Na}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	146.59	101.67	91.09	80.91
5	$8\text{NaOH} + 2\text{C} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow 4\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	168.60	135.89	129.95	124.33
6	$2\text{NaOH} + \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-20.69	-27.01	-27.99	-28.88
7	$2\text{NaOH} + \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-15.91	-23.02	-24.87	-26.60
8	$2\text{NaOH} + \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-59.97	-67.07	-68.67	-70.11
9	$2\text{NaOH} + \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-125.74	-122.07	-120.36	-118.62
10	$4\text{NaOH} + \text{C} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-154.11	-156.26	-155.75	-155.02
11	$4\text{NaOH} + 4\text{C} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O} + 2\text{CO} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-186.86	-212.73	-220.25	-227.42

Таблица 2.

Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции взаимодействия ( $\Delta G_T$ ) алмаза с гидроксидом калия

№	Химические реакции взаимодействия алмаза с гидроксидом калия	Значение $\Delta G_T$ , ккал/моль		
		600 °K	700 °K	800 °K
1	$4\text{KOH} + \text{C} \rightarrow 2\text{K}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	89.81	84.44	79.21
2	$4\text{KOH} + \text{C} \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{O} + 2\text{H}_2$	20.32	18.26	16.29
3	$2\text{KOH} + \text{C} \rightarrow \text{K}_2\text{O} + \text{CO} + \text{H}_2$	52.81	47.99	43.26
4	$6\text{KOH} + 2\text{C} \rightarrow 3\text{K}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	142.62	132.44	122.48
5	$8\text{KOH} + 2\text{C} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow 4\text{K}_2\text{O}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	155.79	150.70	145.75
6	$2\text{KOH} + \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-22.03	-22.80	23.54
7	$2\text{KOH} + \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{O}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-18.04	-19.68	-21.25
8	$2\text{KOH} + \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-59.87	-54.89	-56.26
9	$2\text{KOH} + \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-122.91	-121.07	-119.16
10	$4\text{KOH} + \text{C} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{K}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-146.31	-145.38	-144.31
11	$4\text{KOH} + 4\text{C} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{K}_2\text{O} + 2\text{CO} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-185.43	-192.68	-199.71

Таблица 3.

Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции взаимодействия ( $\Delta G_T$ ) алмаза с гидроксидом лития

№	Химические реакции взаимодействия алмаза с гидроксидом лития	Значение $\Delta G_T$ , ккал/моль		
		600 °K	700 °K	800 °K
1	$4\text{LiOH} + \text{C} \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	43.27	36.30	29.53
2	$4\text{LiOH} + \text{C} \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{O} + 2\text{H}_2$	8.34	4.45	0.67
3	$2\text{LiOH} + \text{C} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{CO} + \text{H}_2$	29.55	23.93	18.4
4	$6\text{LiOH} + 2\text{C} \rightarrow 3\text{Li}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	72.82	60.24	47.95
5	$8\text{LiOH} + 2\text{C} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow 4\text{Li}_2\text{O}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	123.43	116.90	110.95
6	$2\text{LiOH} + \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-30.12	-31.25	-32.23
7	$2\text{LiOH} + \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-26.13	-28.13	-29.94
8	$2\text{LiOH} + \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-76.68	-78.95	-81.09
9	$2\text{LiOH} + \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-111.63	-110.81	-109.96
10	$4\text{LiOH} + \text{C} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-162.49	-162.27	161.71
11	$4\text{LiOH} + 4\text{C} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O} + 2\text{CO} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-231.95	-240.82	-249.38

Таблица 4.

Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции взаимодействия ( $\Delta G_T$ ) алмаза с гидроксидом кальция

№	Химические реакции взаимодействия алмаза с гидроксидом кальция	Значение $\Delta G_T$ , ккал/моль		
		600 °K	700 °K	800 °K
1	$2\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CaO} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	49.97	40.09	30.30
2	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C} \rightarrow \text{CaO} + \text{CO} + \text{H}_2$	32.89	25.82	18.80
3	$3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{C} \rightarrow 3\text{CaO} + \text{CO} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	82.87	65.98	49.11
4	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-73.34	77.06	80.71
5	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-112.63	-118.52	-124.31

Таблица 5.

**Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции взаимодействия ( $\Delta G_T$ ) алмаза с гидроксидом бария**

№	Химические реакции взаимодействия алмаза с гидроксидом бария	Значение $\Delta G_T$ , ккал/моль		
		600 °K	700 °K	800 °K
1	$2\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{BaO} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	59.02	50.19	41.64
2	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{C} \rightarrow \text{BaO} + \text{CO} + \text{H}_2$	37.42	30.87	24.47
3	$3\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{C} \rightarrow 3\text{BaO} + \text{CO} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	96.45	81.07	66.12
4	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	<b>-68.81</b>	<b>-72.02</b>	<b>-75.04</b>
5	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{C} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{BaO} + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	<b>-108.11</b>	<b>-113.47</b>	<b>-118.64</b>

Таблица 6.

Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции взаимодействия ( $\Delta G_T$ ) алмаза с гидроксидом стронция

№	Химические реакции взаимодействия алмаза с гидроксидом стронция	Значение $\Delta G_T$ , ккал/моль		
		600 °K	700 °K	800 °K
1	$2\text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{SrO} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	56.79	47.46	38.59
3	$\text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{C} \rightarrow \text{SrO} + \text{CO} + \text{H}_2$	36.30	29.50	22.92
4	$3\text{Sr}(\text{OH})_2 + 2\text{C} \rightarrow 3 \text{SrO} + \text{CO} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	93.09	76.96	61.46
8	$\text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SrO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-69.93	-73.38	-76.59
11	$\text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{C} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{SrO} + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-109.22	-114.83	-120.19



Из таблицы 1 следует, что алмаз должен быть инертным к воздействию расплава гидроксида натрия без доступа кислорода (реакции 1-4). С термодинамической точки зрения возможна реакция (6), однако,  $\Delta G_T$  этой реакции почти на порядок меньше чем для реакции (10) и (11). Приведенные термодинамические расчеты показывают однозначно, что при взаимодействии алмаза с расплавом гидроксида натрия не может выделяться газообразный водород, что особенно важно для технологического использования расплава гидроксида натрия.

Из таблицы 1 также следует, что с термодинамической точки зрения наиболее вероятно взаимодействие алмаза с расплавом гидроксида натрия по реакциям (9-11) с образованием в качестве продуктов реакции оксида и пероксида натрия, монооксида и диоксида углерода, карбоната натрия и воды.

Из таблицы 2 следует, что алмаз должен быть инертным к воздействию расплава гидроксида калия без доступа кислорода (реакции 1-4). При доступе кислорода алмаз будет реагировать с расплавом гидроксида калия с образованием оксида, пероксида, карбоната калия, монооксида и диоксида углерода. Однако, с термодинамической точки зрения наиболее предпочтительными являются реакции (9-11).

Аналогично расплавом гидроксидов натрия и калия расплав гидроксида лития не будет взаимодействовать с алмазом без доступа кислорода (Таблица 3). Однако, значение  $\Delta G_T$  возможных реакций с выделением газообразного водорода в случае гидроксида лития почти в два раза меньше чем в случае расплавов гидроксида калия или натрия. При доступе кислорода алмаз будет реагировать с расплавом гидроксида лития. Наиболее предпочтительно взаимодействие по реакциям (9-11). Из рассчитанных значений  $\Delta G_T$  следует, что в расплаве гидроксида лития коррозия алмаза будет предпочтительнее.

Расплавы гидроксидов щелочноземельных металлов также не будут реагировать с алмазом без доступа кислорода (Таблицы 4-6). При доступе

кислорода расплавы гидроксидов щелочноземельных металлов (кальция, бария и стронция) будут реагировать с алмазом, как и гидроксиды щелочных металлов, но с наименьшей активностью.

**Таблица 7.**

**Температурная зависимость стандартной свободной энергии наиболее выгодных реакций взаимодействия ( $\Delta G_T$ ) алмаза с кислородсодержащими соединениями элементов IV и VI групп**

№	Химические реакции взаимодействия алмаза с кислородсодержащими соединениями элементов IV и VI групп	Значение $\Delta G_T$ , ккал/моль			
		298 °К	900 °К	1000 °К	1200 °К
1	$\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{C} = \text{WO}_2 + \text{CO} + \text{Na}_2\text{O}$	91,9	68,6	66,5	59,3
2	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + 3\text{C} = 2\text{W} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$	83,8	53,1	49,5	43,6
3	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{C} = \text{MoO}_2 + \text{CO} + \text{Na}_2\text{O}$	72,4			
4	$2\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 3\text{C} = 2\text{Mo} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$	48,2			
5	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{C} = 2\text{Na} + \text{CO}$	151,9	70,3	57,3	31,0
6	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C} = 2\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}$	94,8	48,5	39,7	25,0
7	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C} = \text{SO}_2 + \text{CO} + 2\text{Na}_2\text{O}$	106,9	57,4	49,5	34,2
8	$2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{C} = 2\text{S} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$	5,4	-27,8	-37,2	-54,5
9	$2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{C} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} + \text{Na}_2\text{O}$	53,1			
10	$2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{C} = 2\text{Cr} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$	-11,5			
11	$\text{Na}_2\text{O} + \text{C} = 2\text{Na} + \text{CO}$	57,1	23,1	17,6	6,1
12	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 + \text{C} = 2\text{WO}_2 + 2\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{CO}$	26,4			
13	$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \text{C} = 2\text{MoO}_2 + 2\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{CO}$	11,0			

14	$\text{WO}_3 + \text{C} = \text{WO}_2 + \text{CO}$	21,5	10,1	-4,6	-12,5
15	$\text{WO}_3 + 3\text{C} = \text{WO}_2 + 3\text{CO}$	82,0	4,4	-8,2	-33,1
16	$\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$	28,0	1,7	-2,6	-11,0
17	$\text{MoO}_3 + \text{C} = \text{MoO}_2 + 3\text{CO}$	-1,2	-25,2	-29,0	-36,7
18	$\text{MoO}_3 + 3\text{C} = \text{Mo} + 3\text{CO}$	59,2	-17,6	-29,7	-54,7
19	$\text{SO}_3 + \text{C} = \text{SO}_2 + \text{CO}$	-16,2			
20	$2\text{CrO}_3 + 3\text{C} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$	-80,5			
21	$\text{CrO}_3 + 3\text{C} = \text{Cr} + 3\text{CO}$	20,2			
22	$2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C} = \text{Na}_2\text{O}_2 + 3\text{CO} + \text{Na}_2\text{O}$	203,6	169,8	158,7	147,8

Из таблицы 7 следует, что алмаз должен быть инертным к воздействию расплавов вольфрамата и молибдата натрия даже до 1200 К. В расплаве сульфата и хромат натрия алмаз будет растворяться предпочтительно по реакции (8) и (10). Расплав карбоната натрия занимает промежуточное положение между этими системами. Значение  $\Delta G_T$  реакции взаимодействия карбоната натрия и алмаза – величины положительные. В расплавах, содержащих продукт термодинамической диссоциации карбоната – диоксид углерода и оксид натрия, а также оксиды молибдена, вольфрама, хрома, серы коррозия алмаза будет происходить легче. На основании данных табл. 1 и 7 можно построить ряд кислородсодержащих соединений по возрастанию окислительной способности по отношению к алмазу:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ .

## **2. Термодинамическая оценка взаимодействия твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидами щелочных металлов при высоких температурах**

Методы выделения компонентов твердых сплавов из отработанного алмазного инструмента существенно отличается друг от друга не только режимом обработки, но и природой приемлемых химических реактивов. Обилие рекомендуемых методов затрудняет выбор оптимальной технологии. Отработанный буровой и режущий инструмент, твердосплавная матрица которого содержит алмазы, вольфрам (молибден), кобальт, никель, медь. Извлечение алмазов требует создания таких условий, при которых происходит интенсивное окисление основного компонента матрицы- карбида вольфрама, но, не разрушая сами алмазы. Известный способ термохимического разрушения твердосплавных вставок не может быть применен, так как требует рабочей температуры не менее 900°C, а алмазы начинают окисляться на воздухе уже при 700°C. Высокотемпературные расплавы окислители карбонаты, сульфаты, хроматы для этих целей также не пригодны, т.к. они окисляют не только компоненты твердого сплава алмазного инструмента, но и сами алмазы. При температурах плавления этих соединений (выше 900°C) могут также происходить графитизация алмазов. Наиболее подходящим реагентом для рекуперации отработанного алмазного инструмента могут быть низкотемпературные расплавы на основе гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов.

В таблице 8-13 приведены возможные реакции взаимодействия расплавов гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов с компонентами твердосплавной матрицы алмазного инструмента (карбидом вольфрама, металлическим никелем, кобальтом, медью). Рассчитанные значения  $\Delta G_T$  реакции (таблица 8) свидетельствует о том, что реакции взаимодействия карбида вольфрама с расплавами гидроксида натрия в отсутствии кислорода с выделением водорода термодинамической точки

зрения не возможны. Однако в присутствии кислорода и с образованием вольфрамовых, карбонатов, оксидов углерода и воды взаимодействия протекает необратимо в сторону продуктов (реакции 5-11).

**Таблица 8.**

**Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции взаимодействия ( $\Delta G_T$ ) твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидом натрия**

№	Химические реакции взаимодействия твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидом натрия	Значение $\Delta G_T$ , ккал/моль			
		298 °K	600 °K	700 °K	800 °K
1	$WC + 10NaOH \rightarrow Na_2WO_4 + Na_2CO_3 + 3Na_2O + 5H_2$	55.1	12.07	7.26	0.85
2	$WC + 6NaOH \rightarrow WO_2 + CO + 3Na_2O + 3H_2$	124.1	83.87	77.65	71.76
3	$WC + 10NaOH \rightarrow WO_3 + CO_2 + 5Na_2O + 5H_2$	190.92	136.15	128.21	120.85
4	$WC + 14NaOH \rightarrow 2WO_2 + CO + CO_2 + 7Na_2O + 7H_2$	268.9	189.07	175.9	163.6
5	$WC + 3/2O_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2O + WO_2 + CO + H_2O$	-115.9	-124.17	-123.57	-122.86
6	$WC + 2O_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2O + WO_2 + CO_2 + H_2O$	-177.42	-179.28	-176.57	-173.76
7	$WC + 2O_2 + 4NaOH \rightarrow 2Na_2O + WO_3 + CO_2 + 2H_2O$	-198.47	-201.47	-198.55	-195.39
8	$WC + 2O_2 + 2NaOH \rightarrow WO_2 + Na_2CO_3 + H_2O$	-243.19	-234.28	-228.26	-222.27
9	$WC + 2O_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2WO_4 + CO + H_2O$	-241.00	-242.78	-240.60	-238.35
10	$WC + 3/2O_2 + 4NaOH \rightarrow Na_2WO_4 + Na_2CO_3 + 2H_2O$	-333.29	-325.56	-319.51	-313.36
11	$2WC + 4O_2 + 8NaOH \rightarrow 4Na_2O + 2WO_3 + 2CO_2 + 4H_2O$	-394.94	-402.94	-397.10	-390.78
12	$2Ni + 2NaOH + O_2 \rightarrow 2NiO + Na_2O + H_2O$	-66.19	-	-	-
13	$Ni + 2NaOH \rightarrow NiO + Na_2O + H_2$	41.089	-	-	-

14	<b><math>2\text{Co} + 2\text{NaOH} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CoO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}</math></b>	-67.86	<b>-64.1</b>	<b>-62.26</b>	<b>-60.27</b>
15	$\text{Co} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{CoO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2$	40.25	32.74	31.65	30.67
16	$\text{Cu} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{CuO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2$	60.74	54.36	53.67	53.08
17	<b><math>2\text{Cu} + 2\text{NaOH} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}</math></b>	-117.66	<b>-100.25</b>	<b>-94.51</b>	<b>-88.75</b>

С термодинамической точки зрения наиболее предпочтительным являются реакции (10 и 11).

Металлические компоненты твердого сплава (никель, кобальт, медь) предпочтительно должны окисляться расплавом гидроксида натрия в атмосфере кислорода по реакциям (12, 14, 17). Реакции окисления компонентов твердого сплава (WC, Co, Ni, Cu) с выделением водорода термодинамически не возможен, что является важным с точки зрения техники безопасности.

С расплавом гидроксида калия компоненты твердого сплава также не будут реагировать без доступа кислорода с выделением молекулярного водорода, т.к.  $\Delta G_T$  реакций (1-3) таблице 9 величины положительные. Металлические компоненты твердого сплава (Co, Ni, Cu) также не будут реагировать с расплавом гидроксида калия без доступа кислорода.

Таблица 9.

**Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции  
взаимодействия ( $\Delta G_T$ ) твердосплавной матрицы алмазного  
инструмента с гидроксидом калия**

№	Химические реакции взаимодействия твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидом калия	Значение $\Delta G_T$ , ккал/моль		
		600 °K	700 °K	800 °K
1	$WC + 10KOH \rightarrow K_2WO_4 + K_2CO_3 + 3K_2O + 5H_2$	131.28	125.45	119.78
2	$WC + 6KOH \rightarrow WO_2 + CO + 3K_2O + 3H_2$	210.85	203.58	196.57
3	$WC + 10KOH \rightarrow WO_3 + CO_2 + 5K_2O + 5H_2$	291.06	278.72	267.04
4	$WC + 14KOH \rightarrow 2WO_2 + CO + CO_2 + 7K_2O + 7H_2$	<b>-104.06</b>	<b>-108.82</b>	<b>-102.55</b>
5	$WC + 3/2O_2 + 2KOH \rightarrow K_2O + WO_2 + CO + H_2O$	<b>-159.17</b>	<b>-156.34</b>	<b>153.45</b>
6	$WC + 2O_2 + 2KOH \rightarrow K_2O + WO_2 + CO_2 + H_2O$	<b>-167.72</b>	<b>-164.54</b>	<b>-161.23</b>
7	$WC + 2O_2 + 4KOH \rightarrow 2K_2O + WO_3 + CO_2 + 2H_2O$	<b>-228.66</b>	<b>-222.52</b>	<b>-216.36</b>
8	$WC + 3/2O_2 + 4KOH \rightarrow K_2WO_4 + K_2CO_3 + 2H_2O$	<b>-335.44</b>	<b>-329.08</b>	<b>-322.46</b>
9	$Ni + 2KOH \rightarrow NiO + K_2O + H_2$	<b>-50.46</b>	<b>-48.48</b>	<b>-46.42</b>
10	$2Co + 2KOH + O_2 \rightarrow 2CoO + K_2O + H_2O$	46.39	45.43	44.53
11	$Co + 2KOH \rightarrow CoO + K_2O + H_2$	68.02	67.46	66.94
12	$Cu + 2KOH \rightarrow CuO + K_2O + H_2$	<b>-7.20</b>	<b>-4.42</b>	<b>-1.59</b>

Таблица 10.

**Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции  
взаимодействия ( $\Delta G_T$ ) твердосплавной матрицы алмазного  
инструмента с гидроксидом лития**

№	Химические реакции взаимодействия твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидом лития	Значение $\Delta G_T$ , ккал/моль		
		600 °K	700 °K	800 °K
1	$WC + 6LiOH \rightarrow WO_2 + CO + 3Li_2O + 3H_2$	44.51	36.28	28.29
2	$WC + 10LiOH \rightarrow WO_3 + CO_2 + 5Li_2O + 5H_2$	77.56	66.24	55.40
3	$WC + 14LiOH \rightarrow 2WO_2 + CO + CO_2 + 7Li_2O + 7H_2$	111.24	93.42	76.19
4	$WC + 3/2O_2 + 2LiOH \rightarrow Li_2O + WO_2 + CO + H_2O$	-127.32	-127.40	-127.38
5	$WC + 2O_2 + 2LiOH \rightarrow Li_2O + WO_2 + CO_2 + H_2O$	-182.44	-180.40	-178.29
6	$WC + 2O_2 + 4LiOH \rightarrow 2Li_2O + WO_3 + CO_2 + 2H_2O$	-163.13	-162.79	-162.29
7	$WC + 2O_2 + 2LiOH \rightarrow WO_2 + Li_2CO_3 + H_2O$	-217.37	-212.25	-202.95
8	$2WC + 4O_2 + 8LiOH \rightarrow 4Li_2O + 2WO_3 + 2CO_2 + 4H_2O$	-428.50	-425.34	-421.82
9	$2Co + 2LiOH + O_2 \rightarrow 2CoO + Li_2O + H_2O$	-73.72	-72.49	-71.26
10	$Co + 2LiOH \rightarrow CoO + Li_2O + H_2$	23.12	21.36	19.68
11	$Cu + 2LiOH \rightarrow CuO + Li_2O + H_2$	44.75	43.39	42.0
12	$2Cu + 2LiOH + O_2 \rightarrow 2CuO + Li_2O + H_2O$	-30.47	-28.48	-26.44



В атмосфере кислорода карбид вольфрама и металлические компоненты твердого сплава будут реагировать с расплавом гидроксида калия с образованием в качестве продуктов реакции оксида вольфрама, оксида кобальта, оксида калия, диоксида углерода, триоксида вольфрама и воды. Наиболее предпочтительным является реакция (8) таблица 9.

Аналогично гидроксиду натрия и калия расплав гидроксида лития также не будет реагировать с карбидом вольфрама без доступа кислорода (табл.10). В атмосфере кислорода наиболее предпочтительным является реакция (8) с образованием оксидов лития, вольфрама, углерода и воды. В ряду гидроксидов лития, натрия и калия в реакции взаимодействия с карбидом вольфрама наибольшую активность будет проявлять расплав гидроксида лития, т.к. значение  $\Delta G_T$  реакции уменьшается в ряду KOH, NaOH, LiOH.

Карбид вольфрама также не взаимодействует с расплавом гидроксида кальция без доступа кислорода (табл.11). При доступе кислорода наиболее предпочтительным является реакция (6) с образованием оксидов кальция, триоксида вольфрама и воды. Металлические компоненты твердого сплава (Co, Ni, Cu) также будут реагировать с расплавом гидроксида кальция при доступе кислорода.

Таблица 11.

**Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции взаимодействия ( $\Delta G_T$ ) твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидом кальция**

№	Химические реакции взаимодействия твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидом кальция	Значение $\Delta G_T$ , ккал/моль		
		600 °K	700 °K	800 °K
1	$WC + 3Ca(OH)_2 \rightarrow WO_2 + CO + 3 CaO + 3H_2$	71.53	58.92	46.41
2	$WC + 5Ca(OH)_2 \rightarrow WO_3 + CO_2 + 5 CaO + 5H_2$	111.27	92.69	74.29
3	$WC + 7 Ca(OH)_2 \rightarrow 2WO_2 + CO + CO_2 + 7 CaO + 7H_2$	151.65	123.63	95.84
4	$WC + 2O_2 + 2 Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaO + WO_2 + CO + H_2O$	-51.78	-58.24	-64.60
5	$WC + 3/2O_2 + 2 Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaO + WO_2 + CO_2 + H_2O$	-106.89	-111.28	-115.51
6	$WC + 2O_2 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow 2 CaO + WO_3 + CO_2 + 2H_2O$	-207.55	-208.88	-210.14
7	$2Co + Ca(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2CoO + CaO + H_2O$	-70.37	-70.65	-70.87
8	$2Cu + Ca(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2CuO + CaO + H_2O$	-27.11	-26.59	-26.05

Гидроксид бария и стронция также будут реагировать с компонентами твердого сплава также при доступе кислорода. В ряду гидроксидов щелочноземельных металлов в реакции взаимодействия с компонентами твердого сплава активность гидроксидов уменьшается от гидроксида кальция к гидроксиду стронция. Результаты термодинамических расчетов также показывают, что расплавы гидроксидов щелочных металлов будут проявлять более высокую активность по сравнению с расплавами щелочноземельных металлов в реакции взаимодействия с компонентами твердого сплава.

Таблица 12

**Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции  
взаимодействия ( $\Delta G_T$ ) твердосплавной матрицы алмазного  
инструмента с гидроксидом бария**

№	Химические реакции взаимодействия твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидом бария	Значение $\Delta G_T$ , ккал/моль		
		600 °K	700 °K	800 °K
1	$WC + 3Ba(OH)_2 \rightarrow WO_2 + CO + 3 BaO + 3H_2$	85.10	74.07	63.43
2	$WC + 5Ba(OH)_2 \rightarrow WO_3 + CO_2 + 5 BaO + 5H_2$	133.89	117.95	102.65
3	$WC + 7 Ba(OH)_2 \rightarrow 2WO_2 + CO + CO_2 + 7 BaO + 7H_2$	183.33	158.98	135.55
4	$WC + 2O_2 + 2 Ba(OH)_2 \rightarrow 2BaO + WO_2 + CO + H_2O$	-42.73	-48.13	-53.25
5	$WC + 3/2O_2 + 2 Ba(OH)_2 \rightarrow 2BaO + WO_2 + CO_2 + H_2O$	-97.84	-101.14	-104.16
6	$WC + 2O_2 + 2Ba(OH)_2 \rightarrow 2 BaO + WO_3 + CO_2 + 2H_2O$	-198.50	-198.78	-198.80
7	$2Co + Ba(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2CoO + BaO + H_2O$	-65.84	-65.60	-65.21
8	$2Cu + Ba(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2CuO + BaO + H_2O$	-22.59	-21.54	-20.38

Таблица 13

**Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции  
взаимодействия ( $\Delta G_T$ ) твердосплавной матрицы алмазного  
инструмента с гидроксидом стронция**

№	Химические реакции взаимодействия твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидом стронция	Значение $\Delta G_T$ , ккал/моль		
		600 °K	700 °K	800 °K
1	$WC + 3Sr(OH)_2 \rightarrow WO_2 + CO + 3 SrO + 3H_2$	81.75	69.97	58.76
2	$WC + 5Sr(OH)_2 \rightarrow WO_3 + CO_2 + 5 SrO + 5H_2$	128.31	111.12	94.88
3	$WC + 7 Sr(OH)_2 \rightarrow 2WO_2 + CO + CO_2 + 7SrO + 7H_2$	289.74	259.35	230.34
4	$WC + 2O_2 + 2 Sr(OH)_2 \rightarrow 2SrO + WO_2 + CO + H_2O$	-94.5	-98.63	-102.36
5	$WC + 3/2O_2 + 2 Sr(OH)_2 \rightarrow 2SrO + WO_2 + CO_2 + H_2O$	-100.08	-103.87	-107.27
6	$WC + 2O_2 + 2Sr(OH)_2 \rightarrow 2 SrO + WO_3 + CO_2 + 2H_2O$	-149.61	-151.63	-153.29
7	$2Co + Sr(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2CoO + SrO + H_2O$	-66.96	-66.96	-66.75
8	$2Cu + Sr(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2CuO + SrO + H_2O$	-23.71	-22.90	-21.93

### **3. Термодинамическая оценка взаимодействия компонентов катализатора нефтепереработки с гидроксидами щелочных металлов при высоких температурах**

Исходя из анализа опубликованных работе наиболее детально разработаны и близки к промышленной реализации гидрометаллургические схемы, основанные на взаимодействии катализатора с растворами кислот, аммиака или щелочи. Среди их достоинств можно отметить достаточно полное извлечение ценных компонентов в готовые продукты, простоту аппаратного оформления и возможность создания технологического участка по переработке отработанных катализаторов на базе действующих нефтехимических производств. Кроме того, работа в области температур 100-120 °С предполагает отсутствие выделения газов.

Как альтернатива гидрометаллургическим схемам может быть предложен способ возгонки триоксида молибдена, обеспечивающий одностадийное получение чистых молибденовых соединений. Метод не требует реагентов и относительно прост в аппаратно-технологическом оформлении. Недостатками являются периодичность действия, низкое извлечение Мо в возгон и высокие энергетические затраты.

Использование кислот для перевода ценных компонентов в раствор позволяет разрушить структуру отработанного катализатора и достичь достаточно высокого извлечения, однако следует отметить необходимость использования концентрированных растворов дорогостоящей кислоты и потребность в кислотостойком оборудовании. Существенный недостаток кислотного разложения состоит в том, что при переработке такого многокомпонентного сырья, каким являются отработанные катализаторы, образуются совместные растворы его составляющих, выделение из которых товарных продуктов связано с определенными трудностями.

Высокоселективными по сравнению с кислотным разложением являются схемы, в которых молибден выделяется аммиачным раствором в составе молибдата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  или содовым (щелочным) раствором в составе молибдата натрия  $(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$ . Раствор аммиака быстро растворяет триоксид молибдена  $(\text{MoO}_3)$  - активный молибденовый компонент катализатора, обеспечивая высокую степень извлечения. Однако помимо триоксида молибдена в отработанном катализаторе содержатся молибдаты, сульфаты, алюмосиликаты и другие соединения, образующиеся при дезактивации катализатора в процессе эксплуатации, которые малорастворимы в растворе аммиака. В связи с этим, по нашему мнению, наиболее целесообразно извлечение молибдена содовыми растворами, легко разлагающими молибдаты. Также при сорбционном получении парамолибдата аммония расход дорогостоящей смолы на сорбцию из растворов молибдата аммония будет значительно выше, чем для растворов молибдата натрия. Это связано с тем, что в аммиачных растворах молибден может находиться только в составе молибдат-иона  $(\text{MoO}_2)$ . При нейтрализации таких растворов уже при  $\text{pH} \sim 6$  начинают кристаллизоваться полимолибдаты, например  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ,  $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$  и другие. В содовых растворах полианионы молибдена, в том числе частично протонированные, например  $\text{H}_3\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ ,  $\text{H}_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{2-}$  и другие существуют в растворе даже при  $\text{pH} = 2-3$ . Поэтому расход экстрагентов или ионообменных смол при экстракции или сорбции молибдена из содовых растворов значительно ниже, чем из аммиачных растворов.

Применения вместо водных растворов расплавленных гидроксидов щелочных металлов позволит значительно интенсифицировать процесс вскрытия отработанных катализаторов.

Расплавы гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов могут быть эффективными реагентами для извлечения молибдена и алюминия из

отработанных катализаторов нефтепереработки. Возможные реакции при вскрытии катализаторов гидроксидом натрия приведены в таблице 14.

**Таблица 14.**

**Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции взаимодействия ( $\Delta G_T$ ) компонентов катализатора с расплавами гидроксидов щелочных металлов**

№	Химические реакции взаимодействия компонентов катализатора с расплавами гидроксидов щелочных металлов	Значение $\Delta G_T$ , ккал/моль			
		298 °K	600 °K	700 °K	800 °K
1	$\text{MoO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-39.34			
2	$2\text{MoO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$	-47.81			
3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-8.52	-15.92	-17.71	-19.35
4	$\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-21.64	-28.09	-29.45	-30.66
5	$\text{SiO}_2 + 4\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-59.47			
6	$\text{SiO}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$		-19.85	-22.19	-24.47
7	$\text{SiO}_2 + 2\text{LiOH} \rightarrow \text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$		-21.03	-23.09	-17.71

Из значений  $\Delta G_T$  реакций (таблица 14) следует, что реакции взаимодействия оксидов молибдена, алюминия, кремния с гидроксидом натрия будут протекать необратимо даже при 298° К. С увеличением температуры значения  $\Delta G_T$  реакций взаимодействия компонентов катализатора с расплавами гидроксидов уменьшаются, что свидетельствует о возрастании необратимости процессов.

## **Заключение**

В результате проведенных теоретических исследований рассчитаны:

- свободная энергия Гиббса реакций взаимодействия алмазов с расплавами гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов при высоких температурах.

- свободная энергия Гиббса реакций взаимодействия компонентов твердосплавной матрицы алмазного инструмента с расплавами гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов при высоких температурах.

- свободная энергия Гиббса реакций взаимодействия компонентов катализатора нефтепереработки с расплавами гидроксидов щелочных металлов при высоких температурах.

Определены наиболее термодинамически выгодные реакции взаимодействия алмазов, компонентов твердосплавной матрицы алмазного инструмента, компонентов катализатора нефтепереработки с гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов при высоких температурах.

Установлено, что активность гидроксидов в реакциях взаимодействия с алмазами, компонентами твердых сплавов, катализаторами нефтепереработки уменьшается в ряду гидроксидов лития, натрия, калия, кальция, бария, стронция.

На основе проведенных термодинамических расчетов и с учетом доступности и стоимости гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов наиболее экономически выгодным является использование расплава гидроксида натрия в качестве реакционной среды для разработки экологически чистого технологического процесса переработки отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки.



## Список использованных источников

1. Предводителей А.С., Хитрин А.И. Горение углерода.- М.: Изд. АН СССР, 1948.-201 с
2. Phinney F.C. Rapid separation of diamond from other forms of carbon//Science.- 1954.-120, N6.-P.114.-119.
3. Огородник В.В., Пугач Э.А., Постолова Г.Г. Применение комплексных дифференциальных термических и термогравиметрических методов исследования для изучения процессов окисления алмаза //Взаимодействие алмазов с жидкими и газовыми средами. -Киев, 1984.-С.51-57.
- 4.Гатилова Е.Г., Малоголовец В.Г. окисление высокодисперсных синтетических алмазов кислородом воздуха // Синтет.алмазы.-1973.- № 4.- с.11-19.
5. Полянская Н.Г. Взаимодействие алмазов с окисляющимися средами //Адгезия расплавов и пайка металлов.- 1982.- №9.- с.55-62.
- 6.Руденко А.П., Кулакова И.И., Скворцова В.Л. и др. Влияние катализаторов на взаимодействие алмазов с газовыми и жидкими средами // Взаимодействие алмазов с жидкими и газовыми средами.- Киев, 1984.- с.58-74.
7. Федосеев Д.В., Успенская К.С. Окисление алмазов // Синтетические алмазы.-1977.-№4.-С.18-24.
8. Веселовский В.С. Углерод, алмазы, графит и угли и методология их исследования.- М.: Л; ОНТИ, 1936, -176 с.
- 9.Крук В.Б. Химическая стойкость синтетических алмазов к воздействию минеральных кислот и жидкофазных окислителей // Синтет. Алмазы.-1973.-№3.- С.13-15.
10. Орлов Ю.Л., Минералогия алмазов. М.: Наука, 1973.-224 с.

11. Путьтин А.А., Никольская И.В., Калашников А.Я. Химические методы извлечения алмазов из продуктов синтеза // Сверхтв.материалы.-1982.-№2.- С.20-28.
12. Реми Г. Курс неорганической химии: В 3-х т.- Т.1.-М.: Мир, 1972.- 824 с.
13. Алешин В.Г., Богатырева Г.П., Богатырев А.А., Крук В.Б. Взаимодействие поверхности синтетических алмазов с окислителями // Сверхтв.материалы.-1987.-№2.-С.12-14.
14. Новиков Н.В., Алешин В.Г., Богатырева Г.П., Крук В.Б. Взаимодействие окислителей с поверхностью алмаза // ДАН ССР.-1987.-296, №1.- С.118-120.
15. Термические константы веществ. Справочник. М. ВИНТИ, 1965-1982.
16. Наумов Г.В., Рыженко В. К, Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. - М.: Атомиздат, 1971. - 240 с.
17. JANAF Thermochemical Tables. - Nat. Bureau Stand., USA, 1971. -495 p.
18. Novoselova LA., Malyshev V.V., Shapoval V.I., Kuskhov KB., Devyatkin S. V. Theoretical foundation of high-temperature electrochemical synthesis in ionic melts // Theoretical Foundation of Chemical Engineering. - 1997.-V. 31.- P. 253-262.