

К.Г. ДАВИТЯН, С.А. АРУТЮНЯН, А.К. ДАВИДЯН, Т.Г. ПАСКЕВИЧЯН,
А.Р. АКОПЯН

ПОЛУЧЕНИЕ МОЛИБДАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ СТАНДАРТНЫХ МОЛИБДЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Проведены исследования и разработана технологическая схема получения молибдата кальция из стандартных молибденовых концентратов, производимых из местного рудного сырья предприятиями горнометаллургического комплекса Республики Армения. Схема включает: низкотемпературную прокатку концентратов, выщелачивание полупрокаленных концентратов разбавленной соляной кислотой, осаждение меди, железа и осаждение молибдата кальция из полученных растворов молибдатом натрия и хлоридом кальция. В результате переработки стандартных молибденовых концентратов могут быть получены очищенные от примесей молибдат кальция, а также триоксид молибдена и аммоний молибденовоокислый технической чистоты. После осаждения молибдата кальция металлический молибден также может извлекаться из маточного раствора (1,2 г/л Мо) методом сорбции-десорбции на ионообменной смоле марки ЭДЭ-10П.

Ключевые слова: молибденовый концентрат, прокатка, осаждение, молибдат кальция, триоксид молибдена, аммоний молибденовоокислый.

Введение. Благодаря уникальному сочетанию термической стабильности и химической стойкости молибдат кальция CaMoO_4 считается ценным в ряде научных и промышленных изобретений [1]. Одно из наиболее известных применений молибдата кальция CaMoO_4 - оптические и люминесцентные материалы [2]. Его используют: в ядерной физике в сцинтилляционных детекторах в качестве среды для обнаружения ионизирующего излучения [3]; в качестве пигмента и, в отличие от некоторых других соединений молибдена и токсичных хроматов, считается экологически чистой альтернативой, имеет антикоррозионные применения [4]; в керамике и стекле в качестве добавки для улучшения цвета, непрозрачности или термических свойств; в сталеплавильном процессе в качестве лигатурной альтернативы ферромолибдену MoFe , в производстве низколегированных сталей для обогащения их молибденом, повышая прочность и жаростойкость таких сталей [5,6].

Существуют различные методы синтеза молибдата кальция CaMoO_4 , такие как гидротермальный [6, 7], микроволновый [8, 9], электрохимический [10, 11], соосаждение [12, 13] и др. Однако традиционные методы синтеза

молибдата кальция CaMoO_4 требуют использования высокочистого сырья и сложных условий реакций синтеза, что приводит к высоким энергозатратам и ограничивает масштабы процесса. Использование чистого сырья и дорогостоящих реагентов также увеличивает стоимость переработки, что ограничивает применимость того или иного метода.

Кристаллическая структура молибдата кальция CaMoO_4 представлена на рис. 1.

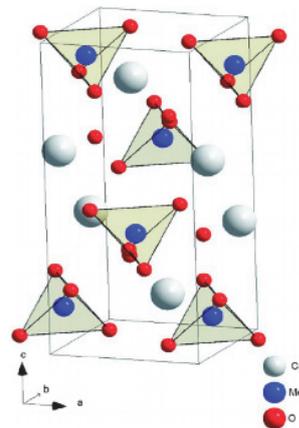
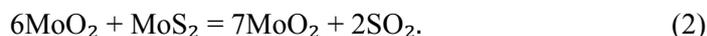


Рис. 1. Кристаллическая структура молибдата кальция [14]

Постановка задачи и обоснование методики. Исходя из вышеизложенного, в работе была поставлена задача разработать достаточно простой метод синтеза молибдата кальция CaMoO_4 , который позволит преодолеть эти ограничения при использовании местного сырья. В связи с этим в качестве сырья для синтеза методом соосаждения был использован стандартный молибденовый концентрат, который соответствовал марке КМФ-4 и производится из местного сырья отечественными предприятиями горнометаллургического комплекса Армении. Совокупность решения вопросов поставленной задачи должна была обеспечить устойчивую экономическую эффективность, являться необходимой для защиты окружающей среды, стать основой крупномасштабного производства материалов на основе молибдена.

В процессе предварительного низкотемпературного обжига (прокалки) молибденового концентрата в среде воздуха и водяного пара (используемого в качестве регулятора температуры), который проводили при температурах $400 \dots 550^\circ\text{C}$ в течение $2 \dots 3$ часов, тяжёлые сульфиды цветных металлов образуют сульфаты и оксиды, хорошо растворимые в разбавленной соляной кислоте HCl , при этом сульфаты молибдена окисляются до нерастворимых низших оксидов.

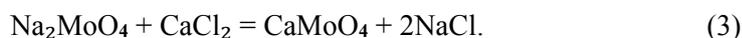
Происходит ряд химических реакций:



В полуобожженном молибденовом концентрате молибден находится преимущественно в форме MoS_2 и MoO_2 , а медь – в виде сульфатов и оксидов.

Учитывая, что сульфаты цветных металлов, оксиды кальция и магния хорошо растворимы в растворе разбавленной соляной кислоты, а сульфид молибдена и низшие оксиды практически нерастворимы в этом растворе, полуобожженный молибденовый концентрат подвергали выщелачиванию раствором разбавленной соляной кислоты. Выщелачивание проводили при комнатной температуре в течение 1...3 часов. После выщелачивания сусло фильтровали, а осадок промывали водой до прозрачности промывных вод. Для очистки раствора от примесей меди и железа его нейтрализовали содой до pH 7...8, раствор кипятили, при этом избыток соды разлагался (удаляется CO_2), комплекс карбоната меди также разлагался, а железо коагулировало. После высушивания осадка определяли количество железа и меди.

Образование молибдата кальция сопровождается следующей реакцией:



После нейтрализации и фильтрации раствора, содержащего 25...50 г/л молибдена, хлоридом кальция CaCl_2 осаждался молибдат кальция CaMoO_4 . Хлорид кальция CaCl_2 добавлялся несколько раз тонкой струйкой, что обеспечивало высокую степень осаждения молибдена.

Осаждение молибдата кальция CaMoO_4 проводили при pH 7,5...8,5 в течение 3 часов, температуре 85...95°C при интенсивном перемешивании.

Осаждение считали законченным, когда расчетное количество молибдена в маточном растворе не превышало 1,2...1,3 г/л. Полученный молибдат кальция CaMoO_4 промывали 4...5 раз холодной водой и высушивали. Из маточных растворов, полученных при осаждении молибдата кальция CaMoO_4 , металлический молибден извлекали на ионообменных смолах методами сорбции и десорбции.

Полученный молибдат кальция CaMoO_4 был подвергнут рентгеноструктурному анализу с использованием многофункциональной рентгеновской дифракционной системы Smart Lab SE Rigaku, оснащенной 2D-детектором XSPA-400 ER.

На рис. 2 представлена рентгенограмма, из которой следует, что полученный материал полностью соответствует требованиям стандарта на CaMoO_4 .

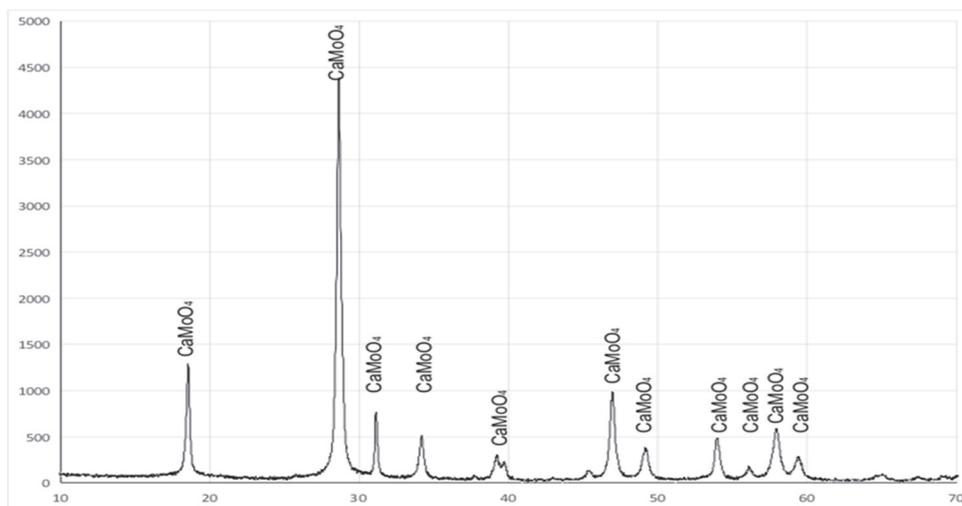


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма молибдата кальция CaMoO_4

По результатам проведенных исследований, анализа полученных результатов, проверки технологических операций в опытно-экспериментальных условиях была разработана технологическая схема переработки стандартных молибденовых концентратов из местного сырья для получения очищенного от примесей молибдата кальция CaMoO_4 , а при необходимости производственных задач также триоксида молибдена MoO_3 и парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ технической чистоты, которая приводится на рис. 3.

Заключение. Стандартный молибденовый концентрат марки КМФ-4 подвергали предварительному обжигу (прокалке). Очистку от примесей проводили выщелачиванием разбавленным раствором соляной кислоты и нейтрализацией содой.

Молибдат кальция CaMoO_4 синтезировали осаждением из полученного раствора молибдата натрия Na_2MoO_4 и хлорида кальция CaCl_2 . Подобраны оптимальные режимы осаждения молибдата кальция CaMoO_4 , при которых конверсия достигала 95%.

После осаждения молибдата кальция CaMoO_4 металлический Mo извлекали из маточного раствора (1,2 г/л Mo) на ионообменной смоле ЭДЭ-10П. Десорбцию молибдена Mo проводили раствором NH_4Cl концентрацией 1...2 моль/л.

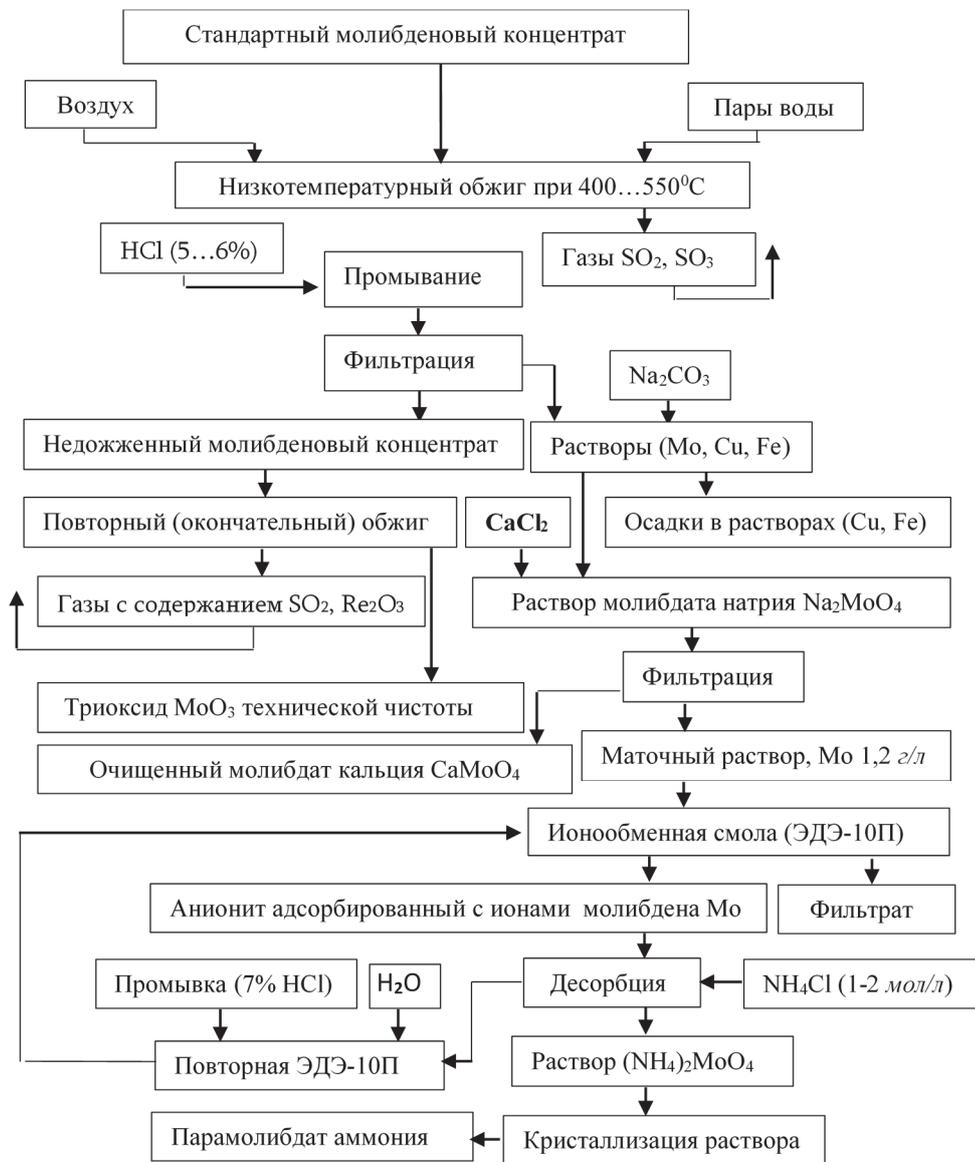


Рис. 3. Технологическая схема производства очищенного молибдата кальция CaMoO_4 (и технически чистых MoO_3 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) из молибденовых концентратов, полученных из руд армянских медно-молибденовых месторождений

Разработанная технологическая схема переработки стандартных молибденовых концентратов из местного сырья позволяет получать очищенный от примесей молибдат кальция CaMoO_4 для потребления металлургическим комплексом внутри Армении и экспортных поставок за рубеж.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thermal properties of CaMoO_4 : Lattice dynamics and synchrotron powder diffraction studies / **A. Senyshyn, H. Kraus, V.B. Mikhailik, et al** // *Physical Review Journals*.- 2006.- B 73 (1), January 11.
2. High-pressure dielectric behavior of polycrystalline CaMoO_4 : The role of grain boundaries / **T. Qin, Q. Wang, D. Yue, W. Shen, et al** // *J. Alloys Compd.*- 2018.- 730.- P.1-6.
3. Excitation density effects in luminescence properties of CaMoO_4 and ZnMoO_4 / **D. Spassky, A. Vasilev, A. Belsky, N. Fedorov, et al** // *Opt. Mater.*- 2019.- 90.- P. 7-13.
4. A cryogenic setup for multifunctional characterization of luminescence and scintillation properties of single crystals / **I.R. Pandey, J. Cheon, D.J. Daniel, M. Kim et al** // *Rev. Sci. Instrum.*- 2020.- 91.- P.103-108.
5. Calcium molybdate: Toxicity and genotoxicity assay in *Drosophila melanogaster* by SMART test / **F.X. Nobre, R. Muniz, F. Martins, et al** // *J. Mol. Struct.*- 2020.- 1200.
6. **Зеликман А.Н.** Молибден.- М.: Металлургия, 1970.- 439с.
7. **Bhagwan J., Hussain S.K., Yu J.S.** Facile hydrothermal synthesis and electrochemical properties of CaMoO_4 nanoparticles for aqueous asymmetric supercapacitors // *ACS Sustain. Chem. Eng.*- 2019.- 7.- P. 12340-12350.
8. Synthesis of CaMoO_4 microspheres with enhanced sonocatalytic performance for the removal of Acid Orange 7 in the aqueous environment / **L.L. He, Y. Zhu, Q. Qi, X.Y. Li, et al** // *Sep. Purif. Technol.*- 2021.- 276.
9. Microwave-assisted synthesis of $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{MoO}_4$ ($x=0, 0.2, 0.7$ and 1) and its application in artificial photosynthesis / **R.C.D.S. Junior, A.E. Nogueira, A.S. Giroto, J.A. Torres, et al** // *Ceram. Int.*- 2021.- 47.- P. 5388-5398.
10. **Phuruangrat A., Thongtem S., Thongtem T.** Effect of Ce dopant on photocatalytic properties of CaMoO_4 nanoparticles prepared by microwave- assisted method // *Mater. Res. Innov.*- 2022.- 26.- P. 84-90.
11. **Chen L.P.** Evolution of surface morphologies of CaMoO_4 films and their luminescent properties // *Rare Metals.*- 2022.- 41.- P. 2789-2793.
12. Preparation and microstructure of CaMoO_4 ceramic films prepared through electrochemical technique / **P. Yu, J. Bi, D.Q. Xiao, L.P. Chen, et al** // *J. Electroceram.*- 2006.- 16.- P. 473.
13. **Jung J.Y.** Fabricated flexible composite for a UV-LED color filter and anti-counterfeiting application of calcium molybdate phosphor synthesized at room temperature // *Materials.*- 2022.- 15.- P. 2078.
14. Experimental and theoretical study to explain the morphology of CaMoO_4 crystals / **F.K.F Oliveira, M.C. Oliveira, L. Gracia, R.L. Tranquilin, et al** // *J. Phys. Chem. Solids.*- 2018.- 114.- P. 141-152.

Институт общей и неорганической химии РАН РА. Материал поступил в редакцию 03.09.2025:

**Կ.Հ. ԴԱՎԻԹՅԱՆ, Ս.Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա.Կ. ԴԱՎԻԴՅԱՆ,
Տ.Գ. ՊԱՍԿԵՎԻՉՅԱՆ, Ա.Ռ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ**

**ՍՏԱՆԴԱՐՏ ՍՈԼԻԲԴԵՆԻ ԽՏԱՆՑՈՒԹԵՐԻՑ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՍՈԼԻԲԴՍԻ
ՍՏԱՑՈՒՄԸ**

Կատարվել են հետազոտություններ, և մշակվել է տեխնոլոգիական հոսքագիծ՝ կալցիումի մոլիբդատ ստանալու համար ստանդարտ մոլիբդենի խտանյութերից, որոնք արտադրվում են տեղական հանքային հումքից ՀՀ լեռնամետալուրգիական համալիրի ձեռնարկություններում և ներառում են՝ խտանյութերի ցածր ջերմաստիճանային կալցինացում, կիսակալցինացված խտանյութերի լվացում նոսր աղաթթվով, պղնձի, երկաթի նստեցում և ստացված լուծույթներից կալցիումի մոլիբդատի նստեցում նատրիումի մոլիբդատով և կալցիումի քլորիդով: Ստանդարտ մոլիբդենի խտանյութերի մշակման արդյունքում կարելի է ստանալ խառնուրդներից մաքրված կալցիումի մոլիբդատ, ինչպես նաև տեխնիկական մաքրությամբ մոլիբդենի եռօքսիդ և ամոնիումի մոլիբդատ: Կալցիումի մոլիբդատի նստեցումից հետո մետաղական մոլիբդենը կարող է նաև արդյունահանվել մայրական լուծույթից (1,2 գ/Մո) ՉՃԸ-10Ս ապրանքանիշի իոնափոխանակային խեժի վրա սորբման-ապասորբման մեթոդով:

Առանցքային բառեր. մոլիբդենի խտանյութ, կալցինացում, նստեցում, կալցիումի մոլիբդատ, մոլիբդենի եռօքսիդ, ամոնիումի մոլիբդատ:

**K.G. DAVITYAN, S.A. HARUTYUNYAN, A.K. DAVIDYAN,
T.G. PASKEVICHYAN, A.R. HAKOBYAN**

**OBTAINING CALCIUM MOLYBDATE FROM STANDARD MOLYBDENUM
CONCENTRATES**

Research has been conducted, and a technological scheme has been developed for obtaining calcium molybdate from standard molybdenum concentrates, which are produced from local ore raw materials by enterprises of the mining and metallurgical complex of Republic of Armenia. The scheme includes: low-temperature roasting of concentrates, leaching of semi-roasted concentrates with diluted hydrochloric acid, precipitation of copper and iron, and precipitation of calcium molybdate from the resulting solutions with sodium molybdate and calcium chloride. As a result of processing standard molybdenum concentrates, calcium molybdate purified from impurities, as well as molybdenum trioxide and ammonium molybdate of technical purity can be obtained. After the precipitation of calcium molybdate, metallic molybdenum can also be extracted from the mother liquor (1,2 g/l Mo) by sorption-desorption on ՉՃԸ-10Ս ion exchange resin.

Keywords: molybdenum concentrate, calcination, precipitation, calcium molybdate, molybdenum trioxide, ammonium molybdate.