

12. Пат. 2385962 Рос. Федерация, МПК С 22 В 34/12, 34/22, 1/02, 5/10 (2006.01). Способ переработки железнотитанового концентрата / Гришин Н. Н., Касиков А. Г., Ракитина Е. Ю., Нерадовский Ю. Н.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2008134927/02; заявл. 26.08.2008; опубл. 10.04.2010, Бюл. № 10.
13. Родзевич А. П. Физико-химические основы металлургических процессов: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. 298 с.
14. Нерадовский Ю. Н. Исследование фазового состава титаномагнетита (на примере Колвицкого месторождения, Кольский п-ов) // Рациональное недропользование: сб. научн. тр. / под ред. С. Е. Гавришева. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова, 2014. С. 158–167.

Сведения об авторах

Нерадовский Юрий Николаевич

кандидат геолого-минералогических наук, Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
nerad@geoksc.apatity.ru

Гришин Николай Никитович

доктор химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
grishin@chemy.kolasc.net.ru

Ракитина Елена Юрьевна

лаборант, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Касиков Александр Георгиевич

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
kasikov@chemy.kolasc.net.ru

Neradovsky Yuri Nikolaevich

PhD (Geology & Mineralogy), Geological Institute of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
nerad@geoksc.apatity.ru

Grishin Nikolay Nikitovich

Dr. Sc. (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
grishin@chemy.kolasc.net.ru

Rakitina Elena Yuryevna

Technician, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

Kasikov Aleksandr Georgievich

PhD (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
kasikov@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.340-345

УДК 546.776 : 546.05

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ МОЛИБДЕНА

В. М. Орлов, М. Н. Мирошниченко, Т. И. Макарова

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

Аннотация

Рассматриваются процессы получения молибдатов кальция и магния методом спекания. Предложены варианты получения однородной шихты. Показано, что начальное спекание надо проводить при температуре не выше 600 °С. Для увеличения удельной поверхности синтезированного продукта в качестве прекурсора желательно использовать парамolibдат аммония.

Ключевые слова:

синтез, молибдат кальция, молибдат магния, оксид молибдена, парамolibдат аммония, оксид кальция, основной карбонат магния.

SYNTHESIS OF COMPLEX OXIDES OF MOLYBDENUM

V. M. Orlov, M. N. Miroshnichenko, T. I. Makarova

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

The paper considers the processes of obtaining calcium and magnesium molybdates by sintering. The variants of obtaining homogeneous mixture are proposed. It has been shown that the first sintering should be carried out at a temperature no more than 600 °C. Ammonium paramolybdate is preferable to use for increasing the precursor specific surface.

Keywords:

synthesis, calcium molybdate, magnesium molybdate, molybdenum oxide, ammonium paramolybdate, calcium oxide, basic magnesium carbonate.

Молибден находит широкое применение в современной технике как в виде чистого металла, так и в качестве компонента сплавов. Широкое применение нашли молибденсодержащие катализаторы, в частности в процессах переработки нефти. Большое значение в этом случае имеет величина удельной поверхности материала. Порошки молибдена с большой удельной поверхностью и мезопористой структурой частиц могут быть получены восстановлением сложных оксидов молибдена парами магния [1].

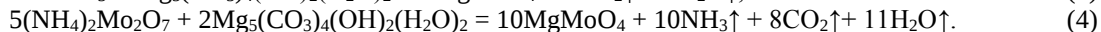
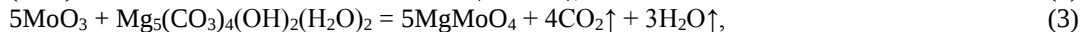
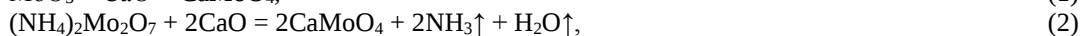
Цель настоящей работы — синтез молибдатов кальция и магния для использования в качестве прекурсоров при получении порошков молибдена магнитоермическим восстановлением.

По данным Международного центра дифракционных данных (International Centre for Diffraction Data), в системе Mg–O–Mo возможно существование соединений MgMoO_4 и $\text{Mg}_2\text{Mo}_3\text{O}_{11}$, в системе Ca–O–Mo — CaMoO_4 , $\text{Ca}_5\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Ca}_8\text{Mo}_7\text{O}_{20}$. В работе [2] показано, что при соотношениях $\text{CaO} : \text{MoO}_3 \geq 1$ вплоть до 1100 °C единственным продуктом реакции является ортомолибдат кальция CaMoO_4 . В области температур 1270–1370 °C обнаружено инконгруэнтно плавящееся соединение Ca_3MoO_6 . Ниже 1270 °C оно диспропорционирует на термодинамически устойчивые фазы CaMoO_4 и CaO . В работе [3] говорится, что в системе Mg–O–Mo обнаружены соединения MgMoO_4 и MgMo_2O_7 , а в системе Ca–O–Mo наряду с CaMoO_4 образуется и Ca_3MoO_6 , а димолибдат MgMo_2O_7 термически неустойчив и плавится с разложением при 850 °C. В монографии [4] сказано, что в системе Mg–O–Mo известно существование соединений MgMoO_4 и плавящееся инконгруэнтно $\text{Mg}_2\text{Mo}_3\text{O}_{11}$. Таким образом, на практике возможен синтез следующих сложных оксидов: MgMoO_4 , CaMoO_4 и Ca_3MoO_6 .

Известно, что для получения сложных оксидов молибдена используют золь-гель метод, синтез в водных растворах [5] и спекание исходных оксидов [6]. Также молибдаты двухвалентных элементов образуются при взаимодействии смесей оксидов или солей, разлагающихся при достаточно низкой температуре [3, 7]. Процесс синтеза интенсифицируется при использовании воды в процессе смешивания реагентов [3].

К прекурсoram, используемым в процессе магнитоермического восстановления, не предъявляется требование монофазности. Поэтому наиболее удобным способом синтеза для наших целей является метод спекания.

В качестве исходных материалов служили оксид молибдена MoO_3 марки «ч», оксид кальция CaO (марка «ч»), основной карбонат магния $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ марки «ч» и парамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (АПМ) марки «чда». Синтез осуществляли соответственно реакциям:



Смешивание реагентов проводили в керамической шаровой мельнице (объем мельницы 700 мл, количество шаров 37, диаметр шара 20 мм, скорость вращения 60 об·мин⁻¹) на воздухе или в водной среде ($\tau : \text{ж} = 1 : 1$) а также с помощью верхнеприводной мешалки в воде ($\tau : \text{ж} = 1 : 1$), скорость вращения 300 об·мин⁻¹.

MoO_3 и CaO (или $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$) смешивали в шаровой мельнице на воздухе в течение 6 ч. Поскольку оксид молибдена легко испаряется при относительно низкой температуре (давление паров 1 атм при температуре 734 °C), первое спекание вели при температуре 600 °C в течение 2–4 ч. После размолла и перемешивания полученный продукт вновь прессовали в таблетки и спекали при температуре 800 °C.

При использовании в качестве исходного материала парамолибдата аммония и оксида кальция смесь реагентов заливали водой при комнатной температуре. В процессе перемешивания с помощью верхнеприводной мешалки за счет выделения тепла при образовании гидроксида кальция [8] температура смеси возрастала до 50–55 °C. Уже после сушки при 100 °C в шихте присутствовало некоторое количество CaMoO_4 . На термограмме подготовленной шихты (рис. 1) отмечаются эндопики при 470 и 723 °C, обусловленные разложением парамолибдата аммония. Этому же процессу соответствует потеря массы образца.

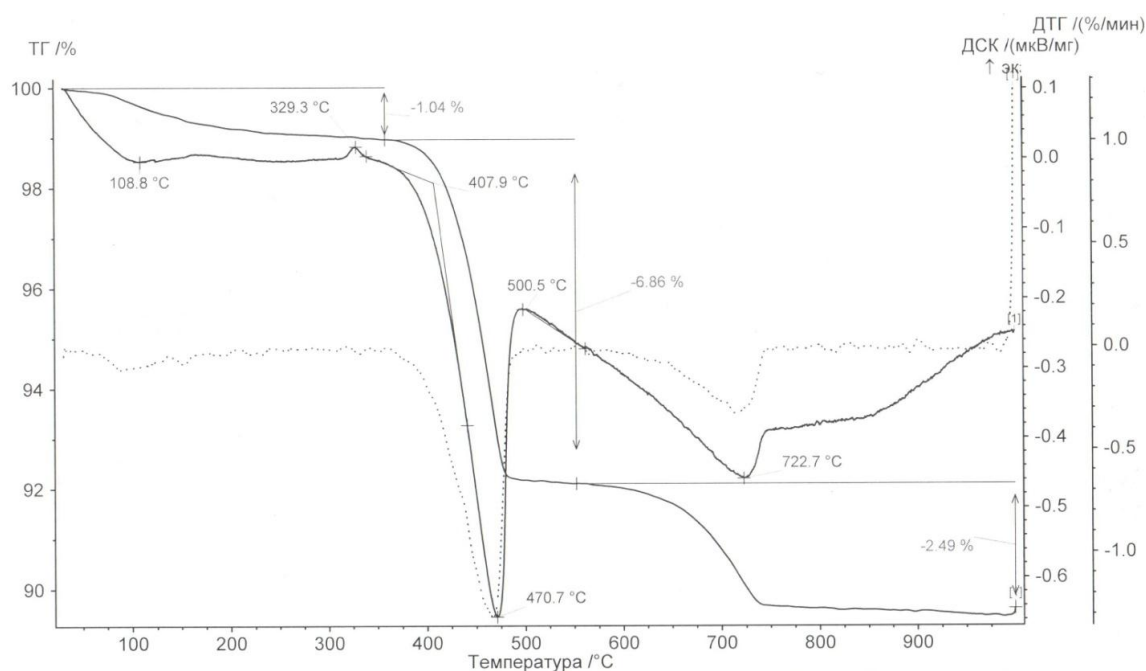


Рис. 1. ДТА–ТГА шихты $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \text{CaO}$

Состав продуктов синтеза молибдата кальция CaMoO_4 приведен в табл. 1.

Таблица 1

Результаты синтеза молибдата кальция

№ п/п	Спекание			Состав по РФА, %		γ, г·см ⁻³
	№	T, °C	t, ч	CaMoO ₄	CaO	
Шихта MoO ₃ + CaO						
1	1	600	6	60	40	–
	2	750	6	80	20	0,88
2	1	600	5	70	30	0,81
	2	800	3	80	20	1,08
Шихта (NH ₄) ₂ Mo ₂ O ₇ + CaO						
3	1	600	4	80	20	0,68
	2	800	4	80	20	0,72
4	1	600	4	80	20	0,68
	2	800	4	80	20	0,72
5	1	600	5	95	5	0,91
	2	1000	3	100	–	0,84

Данные, приведённые в табл. 1, подтверждают тот факт, что использование в качестве прекурсора разлагающихся при нагревании соединений облегчает синтез. Высокая реакционная способность шихты, содержащей парамолибдат аммония, позволила уже после термообработки в течение 5 ч при температуре 600 °C получить продукт с содержанием фазы CaMoO_4 на уровне 95 %. После повторного спекания при температуре 1000 °C получен чистый по данным рентгенофазового анализа CaMoO_4 (рис. 2, а).

Состав продуктов синтеза в зависимости от состава шихты и условий спекания при получении молибдата магния приведен в табл. 2. Полученный продукт по данным РФА представляет собой смесь молибдатов близкого состава. Шихтовка в шаровой мельнице при отношении $t : ж = 1$ позволила уже после повторного спекания при 800 °C получить однофазный продукт MgMoO_4 . Аналогичный результат достигнут при смешивании шихты мешалкой и использовании в качестве молибденсодержащего соединения парамолибдата аммония (опыт 7, табл. 2). При этом удельная поверхность продуктов синтеза с использованием в качестве прекурсора парамолибдата аммония на порядок больше. Аналогично синтезу молибдата кальция, увеличение температуры второго спекания до 1000 °C также позволило получить однофазный продукт MgMoO_4 (рис. 2, б).

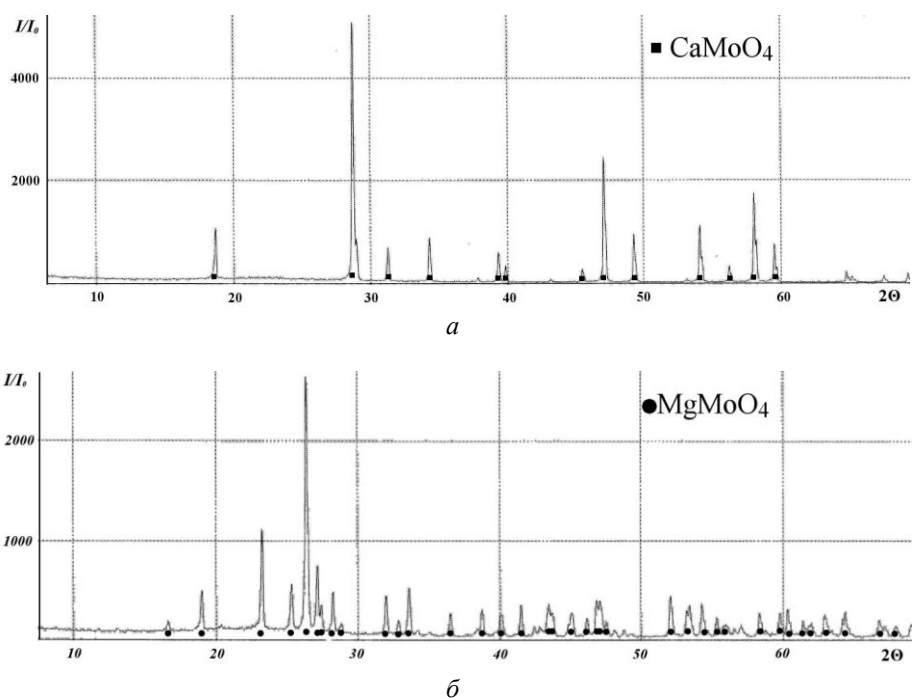


Рис. 2. Рентгенограммы молибдатов кальция и магния:
 а — CaMoO_4 ($(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \text{CaO}$, $T_{\text{сп}} = 1000^\circ\text{C}$, $t = 3$ ч, насыпью);
 б — MgMoO_4 ($(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $T = 900^\circ\text{C}$, $t = 4$ ч, насыпью)

Таблица 2

Результаты синтеза молибдатов магния

№ п/п	Условия смешивания	Спекание			Состав по РФА, %		γ, г·см ⁻³
		№	T, °C	t, ч	MgMoO ₄	Mg ₂ Mo ₃ O ₁₁	
Шихта MoO ₃ + Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂							
1	ШМ*	1	600	4	50	50	0,8
2	ШМ	1	600	4	60	40	—
		2	600	4	75	25	1,0
3	ШМ	1	600	5	60	40**	0,9
		2	800	4	100	—	1,3
4	Мешалка	1	600	5	85	15	0,8
		2	1000	4	100	—	1,7
Шихта (NH ₄) ₂ Mo ₂ O ₇ + Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂							
5	Мешалка	1	500	2	70	—	—
		2	500	5	80	20	0,9
6	Мешалка	1	500	3	60	40	0,8
7	Мешалка	1	600	5	70	30**	0,6
		2	800	4	100	—	0,7
8	Мешалка***	1	600	5	90	10**	—
		2	1000	2	100	—	1,5

* ШМ — шаровая мельница.

** MgCO_3 .

*** $T : \text{ж} = 1 : 3$.

Дифференциально-термический анализ подготовленной шихты $\text{MoO}_3 + \text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ не выявил тепловых эффектов, соответствующих образованию синтезируемых соединений (рис. 3, а). Эндоэффекты при 115, 278 и 454 °C, сопровождающиеся ступенчатой убылью массы, относятся к дегидратации как кристаллогидратной воды, так и координационной воды, а также к частичному разложению основного карбоната с образованием MgO и MgCO_3 (экзотермический пик при 513 °C).

На термограммах шихты АПМ + $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (рис. 3, б) эндоэффекты при 224 и 395 °C, сопровождающиеся убылью массы, имеют отношение к разложению парамолибдата аммония. Экзопик при 364

°C относится, вероятно, к окислению азота. Поскольку на рентгенограммах образцов, полученных после проведения термического анализа (рис. 4), рефлексы соответствуют молибдатам, то можно предположить, что реакция синтеза начинается с момента образования MgO при частичном разложении основного карбоната, а далее идет диффузионный процесс, обусловленный разложением MgCO_3 [9].

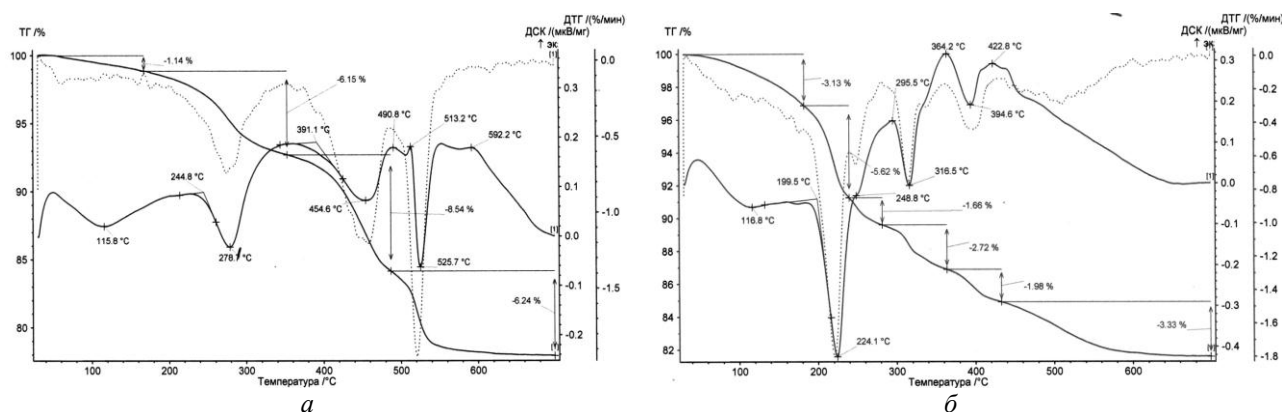


Рис. 3. Кривые ДТА–ТГА шихты для получения молибдата магния:
 а — $\text{MoO}_3 + \text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$; б — $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$

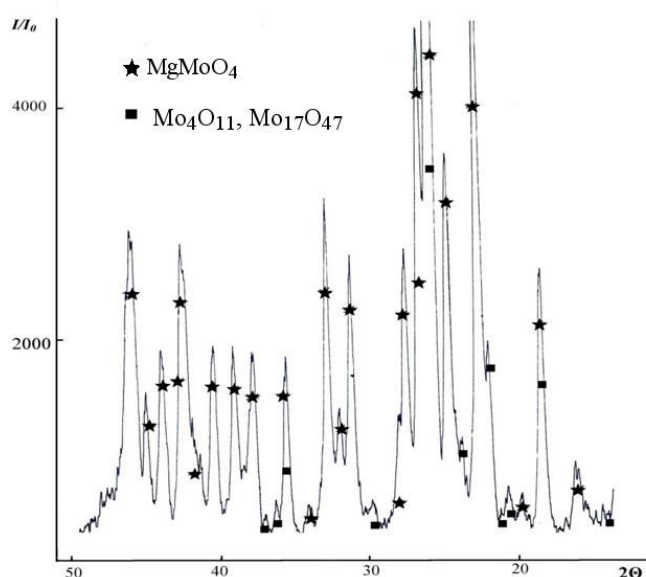


Рис. 4. Дифрактограмма шихты $\text{MoO}_3 + \text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ после дифференциально-термического анализа с нагревом до 800 °C

Таким образом, в качестве исходного компонента для получения молибдатов магния и кальция рекомендуется использовать как оксид молибдена (VI), так и парамолибдат аммония. Для получения молибдата кальция использование карбоната кальция нежелательно, так как температура его разложения выше температуры плавления MoO_3 . Насыпная плотность молибдатов повышается с 0,8 до 1,7 г·см⁻³ при увеличении температуры синтеза до 1000 °C. Синтезированные молибдаты кальция и магния использованы в качестве прекурсоров при восстановлении парами магния. Получены порошки молибдена с величиной удельной поверхности до 19 м²·г⁻¹ и мезопористой структурой частиц. Это в 4 раз превышает удельную поверхность порошка, полученного восстановлением MoO_3 .

Литература

1. Колосов В. Н., Мирошниченко М. Н., Орлов В. М. Влияние состава прекурсора и условий восстановления на свойства магниетермических порошков молибдена // Неорганические материалы. 2017. Т. 53, № 10. С. 1081–1086.
2. О молибдатах и вольфраматах элементов II группы Периодической системы Д. И. Менделеева / В. И. Кривобок [и др.] // Химия соединений Мо (VI) и W (VI): сб. науч. тр. Новосибирск: Наука, 1979. С. 119–158.

3. Мохосоев М. В., Базарова Ж. Г. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I–IV групп. М.: Наука, 1990. 256 с.
4. Казенас Е. К. Термодинамика испарения двойных оксидов. М.: Наука, 2004. 551 с.
5. Пат. 2049068 Рос. Федерация, МПК⁶ C01G39/00, C01F11/00 (2006.01). Способ получения молибдата кальция / Патрушев В. А.; Патрушев В. А. № 92015883/26; заявл. 31.12.1992; опубл. 27.11.1995.
6. Синтез сложных оксидов редких элементов IV и V групп (обзор) / Э. П. Локшин и др. // Стекло и керамика. 2005. № 8. С. 14–18.
7. Пат. 2113408 Рос. Федерация, МПК⁶ C 01 G 41/00, C 01 F 11/00 (2006.01). Способ получения вольфраматов щелочноземельных элементов / Гаркушин И. К., Мифтахов Т. Т., Величко А. А. и др.; Самарский государственный технический университет. № 95111946/25; заявл. 11.09.1995; опубл. 20.06.1998, Бюл. № 17.
8. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие для вузов. М.: Химия, 2000. 480 с.
9. Термический анализ минералов и горных пород / В. П. Иванова и др. Л.: Недра, 1974. 400 с.

Сведения об авторах

Орлов Вениамин Моисеевич

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
orlov@chemy.kolasc.net.ru

Мирошниченко Марина Николаевна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
tantal@chemy.kolasc.net.ru

Макарова Татьяна Иосифовна

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН,
г. Апатиты, Россия

Orlov Veniamin Moiseevich

Dr. Sc (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
orlov@chemy.kolasc.net.ru

Miroshnichenko Marina Nikolaevna

PhD.(Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
tantal@chemy.kolasc.net.ru

Makarova Tatiana Iosifovna

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.345-349

УДК 542.61 : 546.98

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭКСТРАКЦИИ ПАЛЛАДИЯ ЭКСТРАГЕНТОМ ОКСИМНОГО ТИПА

А. М. Петрова, А. Г. Касиков

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

Аннотация

Кратко рассмотрено современное состояние в области технологии жидкостной экстракции Pd, показана перспективность использования экстрагентов оксимного типа для этих целей. Получены данные по кинетике экстракции Pd из солянокислых растворов β-гидроксиоксимом типа LIX 84I марки “Mextral 84H” как чистым, так и модифицированным третичным амином Alamine 336. Установлено, что эффективная экстракция палладия возможна при применении 20–30 об. %-х растворов Mextral 84H, при этом экстракционное равновесие достигается за 60 мин. Использование третичных аминов в качестве кинетического акселератора не достаточно эффективно, однако кислотная резэкстракция палладия 6 моль/л HCl из модифицированного третичным амином оксима протекает легче, что позволяет не использовать комплексообразующие реагенты и облегчить переработку резэкстрактов.

Ключевые слова:

жидкостная экстракция, палладий, β-гидроксиоксим, Mextral 84H, третичные амины, Alamine 336.