

УДК 543.215.4

## ОСАЖДЕНИЕ МОЛИБДЕНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

*П.А. Осипов, Р.А. Шаяхметова, А.А. Мухаметжанова, А.С. Степаненко*

Исследован процесс осаждения молибденовых кислот из солянокислых растворов аммиаком. Показано, что максимум осаждения находится в области pH от 0,2 до 0,7, составляет 99–99,5 % и слабо зависит от исходной концентрации молибдена в растворе. Часть добавляемого аммиака используется на образование парамolibдатов.

*Ключевые слова:* молибденовая кислота; солянокислые растворы; процесс осаждения; промывка кека и парамolibдаты.

---

## КЫЧКЫЛ ТУЗ ЭРИТИНДИСИНДЕГИ МОЛИБДЕН КИСЛОТАСЫНЫН ТУНМАСЫ

*П.А. Осипов, Р.А. Шаяхметова, А.А. Мухаметжанова, А.С. Степаненко*

Бул макалада аммиак менен кычкыл туз эритиндисинде молибден кислотасынын тунуу процессин изилденген. Тунманын эң жогорку чеги 0,2 ден 0,7 ге чейин болуп, 99–99,5 %ды түзгөн жана эритиндисиндеги молибдендин баштапкы концентрациясына көз каранды эмес. Кошулган аммиактын бөлүгү парамolibдаттарды уюштуруу үчүн колдонулат.

*Түйүндүү сөздөр:* молибден кислотасы; кычкыл туз эритиндиси; тунуу процесси; кекти жана парамolibдаты жууп алуу.

---

## SEDIMENTATION OF MOLYBDENIC ACIDS FROM MURIATIC SOLUTIONS

*P.A. Osipov, R.A. Shayakhmetova, A.A. Mukhametzhanova, A.S. Stepanenko*

The process of deposition of molybdic acids from hydrochloric acid solutions with ammonia was studied. It is shown that the maximum deposition is in the pH range from 0,2 to 0,7, is 99-99,5% and weakly depends on the initial concentration of molybdenum in the solution. Part of the added ammonia is used for the formation of paramolybdates.

*Keywords:* molybdic acid; muriatic solutions; sedimentation process; washing of a kek and paramolybdates.

Уникальные свойства молибдена и его соединений находят широкое применение, как в традиционных, так и в новых отраслях электронной, авиакосмической и атомной промышленности, а также материалов с особыми свойствами [1, 2]. Возрастающие требования к чистоте молибдена требуют изучения особенностей его выделения из различных растворов и очищения их от сопутствующих примесей [3]. Почти все промышленные методы получения чистого молибдена основаны на выделении его из аммиачных растворов путём их нейтрализации [4–6]. Данных о получении молибденовых соединений из кислых растворов путём их нейтрализации сравнительно мало.

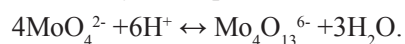
В данной работе рассматривается выделение соединений молибдена из солянокислых растворов при нейтрализации их аммиаком. Молибденовая кислота способна присоединять различное число  $\text{MoO}$  с образованием поликислот, производными которых являются полимolibдаты. В отличие от нормальных мolibдатов, у полимolibдатов молярное отношение  $\text{Me}_2\text{O}:\text{MoO}_3$  (где  $\text{Me} - \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ ) меньше единицы и изменяется в широких пределах. Большей частью они выделяются из растворов в виде кристаллогидратов с различным числом молекул воды [4].

Полимolibдаты получают при нейтрализации кислых растворов полимolibденовых кислот ионами щелочных металлов или ammo-

Таблица 1 – Влияние расхода аммиака на осаждение молибденовой кислоты из раствора

Опыт	Расход NH <sub>4</sub> OH, мл	Фильтрат					Кек		
		pH	V, мл	ρ, г/см <sup>3</sup>	Mo, г/л	HCl, г/л	масса возд./сух., г	t <sub>суш</sub> 105 °С, масса, г	степень осаждения Mo, %
1	24	-0,25	111	1,025	26,65	17,13	13,5	12,1	
2	27	-0,07	111	1,025	6,65	7,13	15,0	13,1	92
3	30	0,05	115	1,022	2,0	5,44	15,2	13,2	95
4	33	0,20	118	1,017	0,65	0,95	15,4	13,4	99
5	37	0,9	119	1,031	9,7	0,35	11,9	10,5	89
6	40	2,37	125	1,043	34,0	0,27	9,2	8,3	60

ния в определенном интервале значений pH. При этом ионы MoO<sup>-</sup> переходят в полимерные анионы путем присоединения протонов к полиионам с образованием молекул воды. Так, например, образование парамолибдат-иона Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub><sup>6-</sup> можно представить следующей реакцией [7]:



В равновесии с этими полианионами в растворе могут быть анионы типа HMo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>-</sup> и другие, образующиеся в результате присоединения протонов к полиионам. Область существования различных полимерных форм, находящихся в равновесии, меняются в широких пределах, и зависит от значения pH и концентрации молибдена в растворе [8].

Для определения оптимальных параметров осаждения молибденовой и полимолибденовых кислоты из солянокислых растворов, полученных в результате растворения оксихлоридного молибденового продукта, были проведены различные серии опытов. Продуктивный раствор с содержанием молибдена 100 г/л имеет синий цвет, обусловленный наличием в растворе полимолибденовых кислот, образующихся при гидролиза различных оксихлоридных соединений молибдена [9].

**Методика эксперимента.** К 100 мл раствора с содержанием Mo 100 г/л добавляли различное количество раствора аммиака с концентрацией NH<sub>3</sub> 10 %, при этом почти сразу, за исключением опыта 6, образовывался густой белый сметанообразный осадок, который не менялся с течением времени. После перемешивания пульпу фильтровали. Скорость фильтрации во всех экспериментах этой серии была хорошая, образующийся фильтрат имел белый прозрач-

ный цвет. Замеряли pH и плотность фильтрата. Кек вначале сушили на воздухе, а затем в сушильном шкафу 10 часов при 105 °С. Полученные результаты этой серии опытов представлены в таблице 1.

Анализ данных таблицы 1 показывает, что оптимальное количество аммиака для осаждения молибденовой кислоты из 100 мл раствора с содержанием молибдена 100 г/л составляет 30–33 мл, что превышает стехиометрическое количество, необходимое для нейтрализации образовавшейся соляной кислоты. При этом извлечение молибдена в кек составляет 99 % (по остаточному молибдену в растворе – 0,65 г/л), pH пульпы и фильтрата соответственно равны +0,25 и +0,46.

Вид частиц осадка молибденовой кислоты, осажденной при 20 °С, полученный с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ) при различном увеличении, приведен на рисунке 1.

Видно, что частицы осадка молибденовой кислоты имеют игольчатое строение и очень рыхлую структуру. При фильтрации в порах таких осадков остается довольно большое количество маточного раствора, содержащего примесные элементы, а также хлорид аммония – крайне нежелательная примесь. Поэтому для уменьшения количества примесей, которые присутствуют в маточном растворе, полученные кеки необходимо промывать водой, данная операция приведет к значительному очищению получаемого молибденового продукта.

В нашем случае применяли две промывки. После каждой промывки влажный кек взвешивали. При этом можно отметить существенную

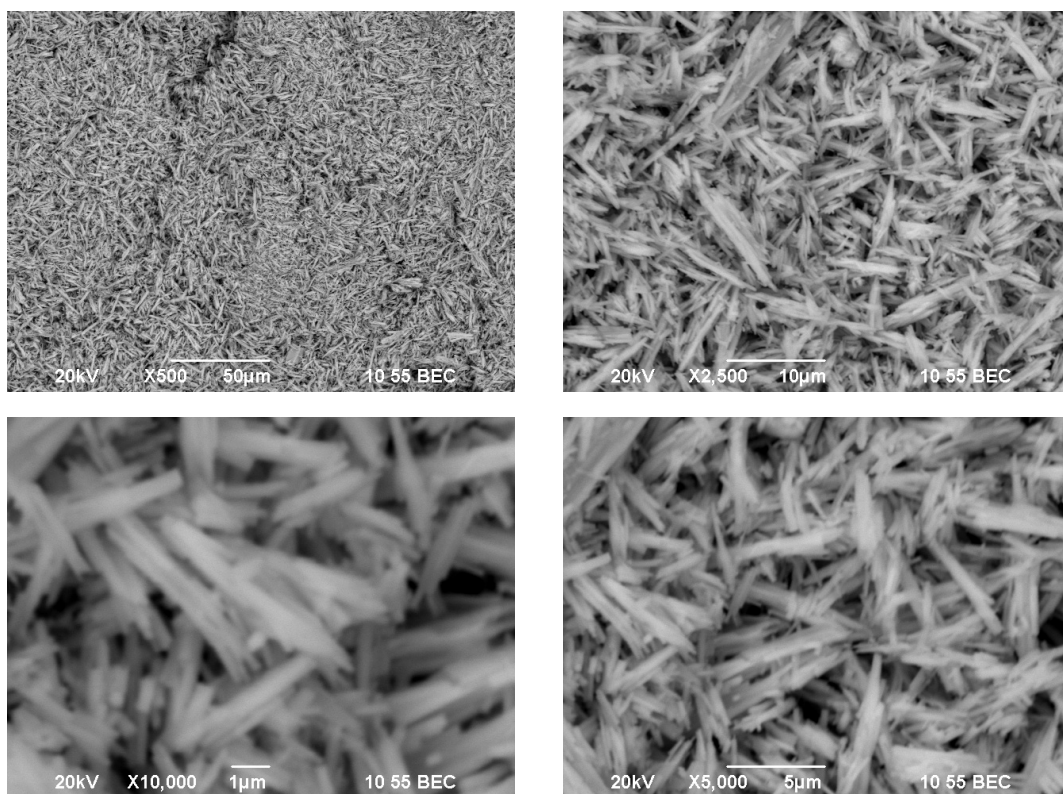


Рисунок 1 – Вид частиц осадка молибденовой кислоты, полученный на РЭМ при различном увеличении

потерю его массы. Причём, если после первой промывки потеря массы целевого продукта составляет около 10 %, то после второй промывки потеря массы приближается к 50 %. Результаты анализа состава осажденной и промытой молибденовой кислоты, полученные методом индукционно связанной плазмы ISP, приведены в таблице 2.

Анализ результатов таблицы 2 позволил отметить следующее: промывки способствуют существенному уменьшению примесей в целевом продукте. После первой промывки происходит уменьшение содержания основных примесей в полтора–два раза, а после второй в четыре–семь раз. Причем, в производственных условиях, с первой промывкой и потерей 10 % продукции ещё можно согласиться, пустив фильтрат в оборот. Однако потеря практически половины получаемого продукта, даже с его очищением, уже вряд ли будет оправдана. Поэтому при использовании данной технологии в производстве рекомендуется одна промывка.

Вопрос влияния концентрации целевого металла на полноту его осаждения имеет существенное значение. В приведённой ниже серии экспериментов рассмотрено влияние концентрации молибденовой кислоты на степень ее извлечения из раствора оптимальным количеством аммиака.

Объемы растворов варьировались так, чтобы в итоге получалось одинаковое общее содержание молибдена в растворе во всех опытах данной серии. Поэтому, для нейтрализации использовали одинаковое количество раствора аммиака с концентрацией  $\text{NH}_3$  10 %. Опыты проводили аналогично описанным выше.

Полученные результаты серии опытов, влияния концентрации молибденовой кислоты на ее осаждение из раствора оптимальным количеством аммиака, сведены в таблицу 3.

Анализ данных таблицы 3 показывает, что при осаждении молибденовой кислоты из растворов с различной ее концентрацией оптимальным количеством аммиака, извлечение молибдена в кек находится в пределах 98–99 %,

Таблица 2 – Поэлементный состав осажденной и промытой молибденовой кислоты

Продукт	Содержание, ppm							
	Li	Na	Mg	Al	Si	P	S	K
Осажденный	0,81	413,55	266,54	68,24	661,21	2,89	3,15	150,79
1-промывка	0,49	218,52	158,38	36,18	245,81	0	0	88,96
2-промывка	0,26	10,91	88,77	21,25	162,12	0	0	43,21
	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
Осажденный	735,49	0,97	17,27	30,24	3,74	6,09	101,38	12,13
1-промывка	578,26	0,50	7,10	8,39	0,17	2,33	53,58	5,34
2-промывка	305,52	0,17	6,78	2,31	0	1,14	31,14	2,8
	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Rb
Осажденный	7,77	14,60	27,99	0,54	0,2	9,60	6,02	0,82
1-промывка	5,22	5,07	2,13	0,15	0	2,81	3,10	0,06
2-промывка	3,92	1,74	0,82	0,12	0	0	0	0,01
	Sr	Zr	Nb	Ag	Cd	Sn	Sb	Te
Осажденный	15,29	18,78	0,34	58,63	16,94	1,80	8,40	0,12
1-промывка	14,20	8,12	0,19	16,30	7,13	1,09	2,62	0,047
2-промывка	10,35	5,75	0,18	12,61	4,58	0,74	2,45	0,023
	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Pb
Осажденный	0,03	45,85	2,95	4,71	1,82	7,00	0,58	8,03
1-промывка	0,001	14,16	0,81	2,14	0,53	1,85	0,45	5,18
2-промывка	0,0005	7,21	0,41	1,10	0,02	0,12	0,28	3,04

Таблица 3 – Влияние концентрации молибденовой кислоты на осаждение ее из раствора оптимальным количеством аммиака,  $t_{\text{осаж.}} = 20^\circ\text{C}$

Опыт	Раствор			Фильтрат					Кек		
	V, мл	Mo, г/л	расход $\text{NH}_4\text{OH}$ , мл	pH	V, мл	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Mo, г/л	HCl, г/л	масса возд/сух, г	$t_{\text{суш.}} 105^\circ\text{C}$ , масса, г	степень осаждения Mo, %
1	65	150	33	0,16	88	1,025	1,76	1,35	14,8	13,9	98
2	80	125	33	0,21	97	1,023	1,45	1,75	15,0	13,8	98,5
3	100	100	33	0,20	115	1,020	0,65	0,95	15,6	14,1	99
4	135	75	33	0,32	158	1,016	0,6	1,26	15,5	13,9	99
5	200	50	33	0,42	205	1,011	1,15	1,05	15,3	13,8	98,5

т. е. практически не зависит от содержания молибдена в растворе в исследуемой области концентрации. При этом pH фильтрата меняется от +0,16 до +0,42. Можно отметить незначительное снижение извлечения молибденовой кислоты при содержании молибдена в растворе 50 и 150 г/л. Поэтому в технологическом процессе получения молибденовой кислоты не рекомен-

дуется добиваться высоких концентраций молибдена в продуктивном растворе.

В опытах по определению оптимального количества аммиака, необходимого для нейтрализации соляной кислоты, было отмечено ее превышение над стехиометрическим, которое вероятно вызвано тем, что часть аммиака расходуется на образование других соединений.

Таблица 4 – Осаждение молибденовой кислоты дробным добавлением аммиака к раствору

Опыт	Расход NH <sub>4</sub> OH, мл	Фильтрат		Кек, г		Выход Мо, %
		pH	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	возд /сух	t <sub>суш</sub> 105оС	
1	+3	-0,53	Осадок не образовался			
2	+3	-0,46				
3	+3	-0,32				
4	+3	-0,17	1,074	10,1	7,8	54,2
5	+3	-0,04	1,056	5,7	3,2	22,2
6	+3	0,05	1,040	2,0	1,6	11,1
7	+3	0,15	1,025	1,5	1,2	8,3
8	+3	0,67	1,022	0,8	0,5	3,5
9	+3	1,22	1,021	Осадок не образовался		
10	+1,5	2,10	1,020			

Для изучения особенностей химизма процесса осаждения молибденовой кислоты из раствора, рассмотрено ее осаждение при постепенном изменении pH. Для этой цели к раствору с содержанием молибдена 100 г/л добавляли дробно по 3 мл раствор аммиака, пульпу отфильтровывали и определяли pH, объем и плотность фильтрата. В полученный фильтрат вновь добавляли аммиак и т. д. Результаты дробного осаждения молибденовой кислоты раствором аммиака приведены в таблице 4.

После суммарного добавления 9 мл аммиака, цвет раствора начинает только слегка меняться, без образования осадка. Введение в раствор очередных 3 мл раствора аммиака (опыт 4) вначале не вызывает особых изменений цвета, однако по прошествии 3 мин раствор начинает мутнеть и через 5 мин формируется густой осадок серого цвета. Полученную пульпу отфильтровали, pH фильтрата –0,17. Последующее добавление к получаемому фильтрату по 3 мл аммиака, приводило к образованию осадка, уменьшающегося с каждым разом (опыты 5–8) и увеличению pH фильтрата. В опыте 9 после добавления 3 мл аммиака образовался незначительный, расслаивающийся и плохо оседающий белый осадок, pH фильтрата 0,67. Дальнейшее добавление аммиака к фильтрату не приводило к образованию осадка.

Анализ данных таблицы 4 показывает, что осаждение начинается при pH –0,17 и расходе 12 мл аммиака, при этом наблюдается максимум осаждения (опыт 4), а после добавления 24 мл аммиака и pH 0,67 (опыт 9) вообще не проис-

ходит осаждения, хотя для разового осаждения требуется 30–33 мл аммиака. Это говорит о том, что вероятно, часть добавляемого аммиака используется на изменение состояния осаждаемой молибденовой кислоты, возможно с образованием парамолибдатов.

Таким образом, проведенными исследованиями показано, что молибденовая кислота осаждается в интервале pH от –0,2 до +2,5. При этом максимальная степень ее осаждения находится в области pH от +0,4 до +0,7, и составляет 99–99,5 % по остаточному молибдену. Изменение концентрации молибдена в растворе от 50 до 150 г/л также незначительно влияет на характер осаждения молибденовой кислоты из раствора. При этих параметрах извлечение молибдена в кек находится в пределах 98,5–99 %.

Оставшийся после фильтрации на кеке маточный раствор, содержащий примеси и хлорид аммония, вымывается промывными водами. Установлено, что после первой промывки потеря веса кека составляет около 10 %, а после второй промывки потеря веса уже превышает 50 %. Вероятно, здесь срабатывает уменьшение эффекта высаливания ее со стороны более растворимого хлорида аммония. Без существенной потери целевого продукта возможна только одна промывка кека молибденовой кислоты.

Установлено, что при дробном процессе осаждения молибденовой кислоты аммиаком из раствора максимум осаждения наблюдается при pH –0,17, а после достижения в раствора pH 0,72 вообще не происходит осаждения. Следует отметить, что при этом требуется значительно

меньшее количество аммиака, чем при обычном разовом осаждении. Это говорит о том, что часть аммиака используется на образование комплексов с молибденовой кислотой, которые не успевают образовываться при дробном осаждении ввиду низких значений рН.

#### Литература

1. Ramona C.V. Electrochemical properties of sputter-deposited MoO<sub>3</sub> films in lithium microbatteries / C.V. Ramona, V.V. Atuchin, U.B. Grou, C.M. Julien // J. Vac. Sci. and Technol. A. 2012. 30. № 4. P. 040105/1–040105/5.
2. Effect of Mo content on porous Ni<sub>3</sub>Al-Mo electrodes of hydrogen evolution reaction: Тез. Euro PM2014 Congress, Salzburg, 21–24 Sept., 2014 / L. Wu, Y. Zeng, Y.F. Xiao, Y.H. He // Powder Met. 2014. 57, № 5. P. 387–393.
3. Separation of macro amounts of tungsten and molybdenum by ion exchange with D309 resin / Lu Xiao-ying, Huo Guang-sheng, Liao Chun-hua // Trans. Nonferrous Metals Soc. China. 2014. 24. N 29. P. 3008–3013.
4. Каров З.Г. Растворимость и свойства растворов соединений молибдена и вольфрама: справочник, З.Г. Каров, М.В. Мохосоев. Новосибирск: ВО Наука, 1993. 504 с.
5. Холмогоров А.Г. Модифицированные иониты в технологии молибдена и вольфрама / А.Г. Холмогоров, М.В. Мохосоев, Е.В. Зонхоева. Новосибирск: Наука, 1985. 184 с.
6. Занавескин К.Л. Основы технологии получения перрената аммония и молибдата аммония из вулканической породы вулкана Кудрявского / К.Л. Занавескин, И.Е. Колпаков // Полифункциональные химические материалы и технологии: материалы межд. научн. конф. Т. 3. 21–22 мая 2015 г. Томск, 2015. С. 59–62.
7. Зеликман А.Н. Молибден / А.Н. Зеликман. М.: Металлургия, 1970. 439 с.
8. Силлен Л.Г. О полианионах в растворах / Л.Г. Силлен // Вестник ЛГУ. Сер. физики и химии. 1964. Вып 1. № 4. С. 82–86.
9. Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Белявская. М.: Металлургия, 1983. 424 с.