

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА ИЗ МОЛИБДЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

**К.Г. Давитян, С.А. Арутюнян, А.К. Давидян, Т.Г. Паскевичян,
А.Р. Акопян**

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА

В промышленных условиях высокочистый триоксид молибдена получают гидрометаллургическим или испарительным методом. Технологический процесс испарения не является предпочтительным для больших объемов производства, поскольку это затратно из-за энергозатрат и необходимости использования сложного оборудования. В данной работе разработана технология получения высокочистого триоксида молибдена из молибденитового концентрата. После окислительного обжига молибденитовый концентрат промывали раствором $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$, что позволило очистить триоксид молибдена от нежелательных металлических примесей, доводя его содержание до $< 0,1\%$, а также снизить содержание примесей меди и железа на 90% и 60% соответственно. После этой стадии очистки триоксид молибдена выщелачивали в растворе аммиака. Для глубокой очистки полученного раствора молибдата аммония от примесей в качестве комплексообразователя использовали спиртовой раствор люмогаллиона. Смеси Fe, Cu, Co и Ni с люмогаллионом образуют прочные комплексы, которые были удалены активированным углем, затем из раствора молибдата аммония путем кристаллизации были получены кристаллы парамолибдата аммония высокой чистоты с последующим термическим разложением - триоксид молибдена высокой чистоты.

Дополнительное извлечение молибдена из маточного раствора проводилось также с использованием ионообменной смолы Purolite A-100 Mo, и можно сказать, что смола Purolite A-100 Mo обеспечивает высокую эффективность сорбции (90...95%).

На основании результатов химического и рентгенофазового анализов определены оптимизированные режимы на различных стадиях процесса.

Ключевые слова: молибденитовый концентрат, окислительный обжиг, выщелачивание, разложение, примесь, очистка, триоксид молибдена.

Введение. Молибден широко используется в производстве инструментальных нержавеющей сталей и высокотемпературных сплавов благодаря своим физико-химическим свойствам, высокой температуре плавления, высокой прочности и антифрикционным свойствам, электро- и

теплопроводности. Молибден считается незаменимым материалом в аэрокосмической и энергетической отраслях [1, 2].

Аммиачные и азотнокислотные методы переработки молибденового концентрата широко используются на различных металлургических заводах по всему миру. При переработке молибденового концентрата азотной кислотой, несмотря на использование концентрированной азотной кислоты, не обеспечивается полное разложение молибденита, что, в свою очередь, приводит к значительному расходу кислоты, а также возникает необходимость повторного использования газов, выбрасываемых в атмосферу [3, 4], а при аммиачной переработке триоксида молибдена в результате экзотермической реакции при высокой температуре выделяется плотный пар аммиака, и происходит потеря 5...6% молибдена в отходах [5-9].

В будущих разработках важно учитывать, что запасы металлов в рудниках истощаются с каждым днем, а цены на металлы резко растут. Поэтому одной из приоритетных задач является разработка современных экологически предпочтительных технологий получения чистых металлов и сплавов, а также сопутствующих им драгоценных и редких металлов.

Триоксид молибдена высокой чистоты (MoO_3) считается важным промежуточным продуктом для производства молибденовых сплавов и металлического молибдена. Поэтому металлургические предприятия в настоящее время уделяют большое внимание контролю содержания нежелательных примесей в триоксиде молибдена: Fe, Cu, Ca, K, Si, Al, Na [10].

Учитывая, что недра Республики Армения богаты запасами молибдена, а эффективная разработка молибденсодержащих руд может способствовать экономическому развитию страны и росту экспорта, задача данной работы заключалась в разработке технологии получения триоксида молибдена высокой чистоты с использованием местного сырья, которая также позволит решить вопросы, связанные с охраной окружающей среды.

Постановка задачи и обоснование методики. В данном контексте в качестве сырья для настоящего исследования был взят местный молибденитовый концентрат, средний состав которого составляет (% Mo=50,1, Cu=1,2, Fe=2,75, SiO_2 =5,0, Al_2O_3 =0,5, CaO=0,7, MgO=0,9, S=35,0, Re=0,025, ГОСТ 212-90). Молибденитовый концентрат подвергали окислительному прокаливанию при температуре 600°C в течение 3 часов в условиях непрерывного перемешивания. Перед выщелачиванием полученного триоксида молибдена с аммиаком огарок промывали для удаления нежелательных примесей. Промывку проводили растворами HCl (0,7 M) и NH_4Cl (0,6 M) + HCl (0,7 M), соотношение т:ж = 1:1, при 25°C в течение двух

часов. Эта стадия промывки позволяет очистить триоксид молибдена от нежелательных металлических примесей ($<0,1\%$), а также от примесей меди и железа, снизив содержание этих металлов на 90% и 60% соответственно. Потеря молибдена при промывке раствором NH_4Cl (0,6 М) + HCl (0,7 М) составляет около 0,5%. Для уменьшения потери молибдена был добавлен хлорид аммония. На рис. 1 показаны кинетические кривые растворимости Fe, Cu, Mo при промывке молибденовых огорок растворами HCl (0,7 М) и NH_4Cl (0,6 М) + HCl (0,7 М).

Триоксид молибдена подвергали выщелачиванию раствором аммония после промывания. Одного выщелачивания было недостаточно для извлечения всего молибдена, поэтому проводили двойное выщелачивание при температуре 40°C в течение 2 часов, при $\text{pH}=10$, в условиях постоянного перемешивания. Для более глубокой очистки раствора молибдата аммония от примесей в качестве комплексообразующего использовали 0,1%-ный спиртовой раствор люмогаллиона. Смеси Fe, Cu, Co, Ni с люмогаллионом образуют прочные комплексы при $\text{pH}=7$, к которым для адсорбции добавляли активированный уголь типа БАУ.

Для получения высокочистого парамолибдата аммония кристаллизацию проводили в течение 2,5 ч при скорости перемешивания 70 об/мин. Густой раствор ($1,5 \text{ г/см}^3$) подвергали кристаллизации с использованием кристаллизатора. Кристаллизацию проводили в условиях равномерного охлаждения от 70°C до 20°C . Полученные кристаллы парамолибдата аммония отделяли центрифугированием, промывали холодной дистиллированной водой и сушили. Высокочистый триоксид молибдена был получен из кристаллов парамолибдата аммония путем нагревания ($450\ldots 500^\circ\text{C}$), что соответствует данным ТУ 6-09-01-269-85.

На рис. 2 показана рентгенограмма парамолибдата аммония, а на рис. 3 - рентгенограмма высокочистого триоксида молибдена, полученного при переработке молибденитового концентрата.

Молибден можно извлекать из маточных растворов (с содержанием Mo 6 г/л) с помощью ионообменных смол, используя методы сорбции-десорбции. Одним из перспективных сорбентов в гидрометаллургических процессах получения молибдена являются ионообменные смолы производства компании Puorlite: Puorlite A-100 Mo.

Молибден адсорбируется как катионами, так и анионами. Сорбция молибдена на анионах имеет большое практическое значение. Ион MoO_4^{2-} существует только в сильноокислых растворах, в которых одновременно могут адсорбироваться многие другие ионы металлов. В щелочной среде молибден

присутствует в виде аниона MoO_4^{2-} . Анионообменная способность молибдена в сильнощелочной среде ниже, чем при более низком pH.

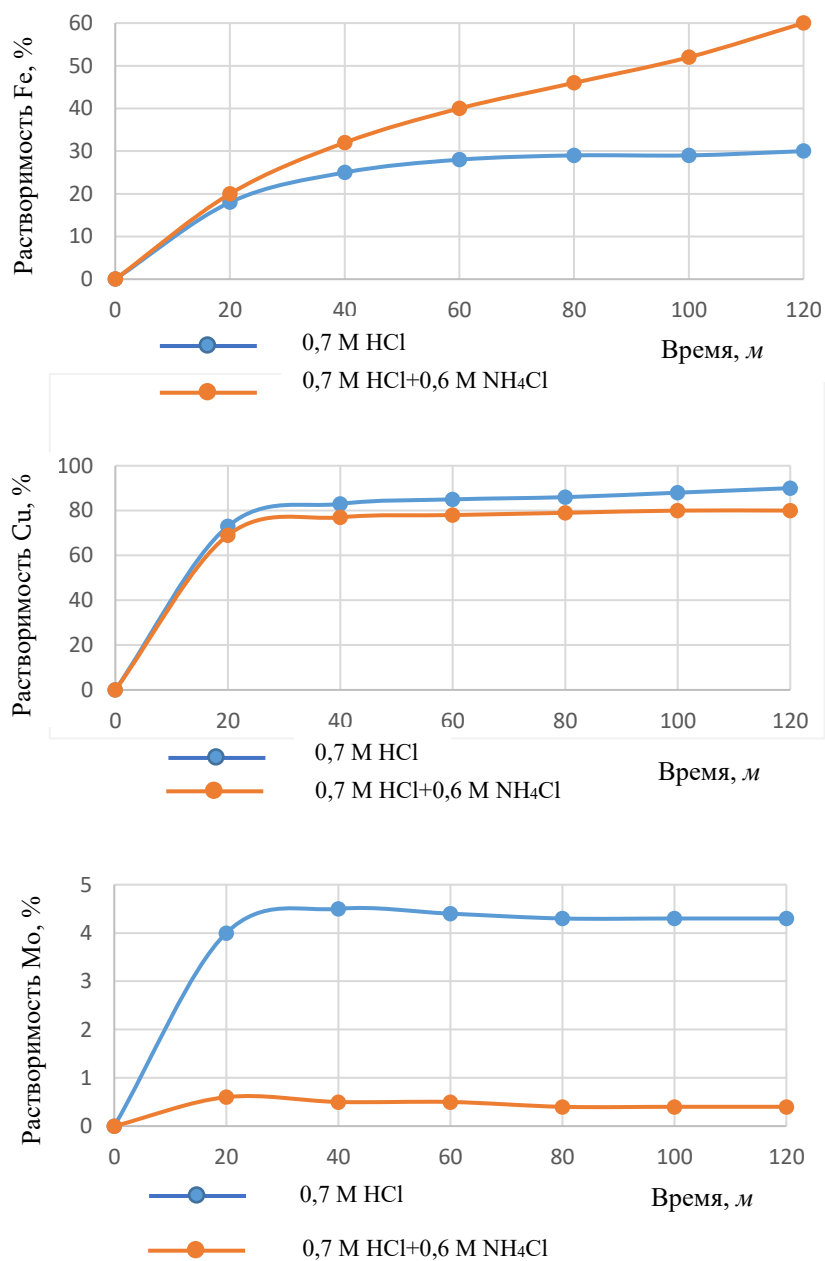


Рис. 1. Кинетические кривые растворимости Fe, Si, Mo при промывке обожженного молибденового концентрата растворами HCl (0,7 M) и NH₄Cl (0,6 M) + HCl (0,7 M)

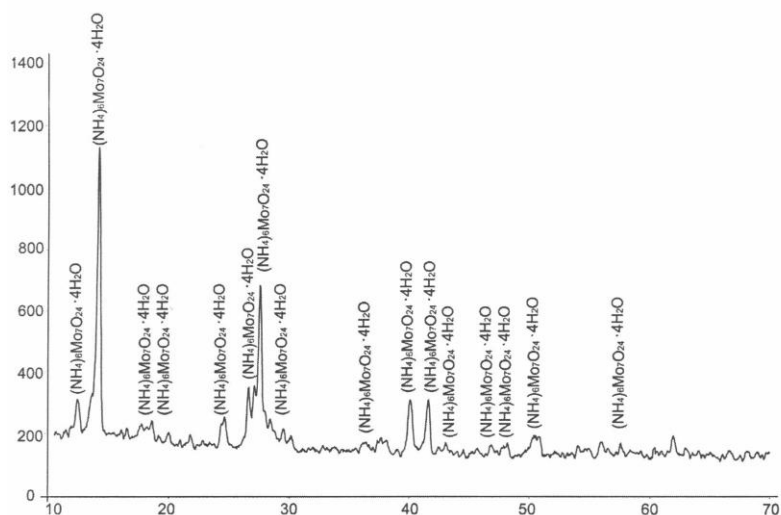


Рис. 2. Рентгенограмма парамolibдата аммония

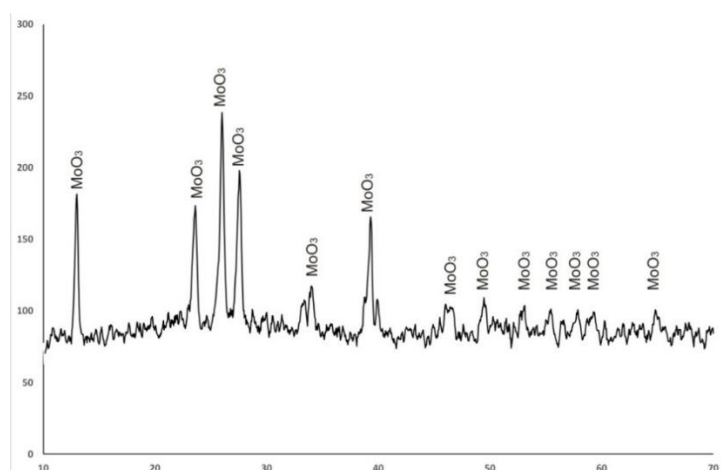


Рис. 3. Рентгенограмма высокочистого триоксида молибдена, полученного при переработке молибденитового концентрата

Ниже описаны процедуры извлечения молибдена методом анионного обмена с обеспечением высокой степени чистоты: для сорбции молибдена был выбран материал Purolite A-100 Мо (25...35 г, с учетом соотношения Мо/г смолы 0,2...0,25 г), скорость потока раствора - 2...4 мл/мин, время сорбции - 75 мин, температура - 25°C, десорбент - 1...2% NH₄OH, время десорбции - 45 мин.

При pH=6,5 молибден находится в форме ионов молибдената (MoO₄²⁻) и полимолибдената (Mo₇O₂₄⁶⁻), что способствует высокой селективности

смолы. Смола Purolite A-100 Мо обеспечивает высокую эффективность сорбции (90-95%).

На рис. 4 показана технологическая схема получения высокочистого триоксида молибдена из молибденитового концентрата.

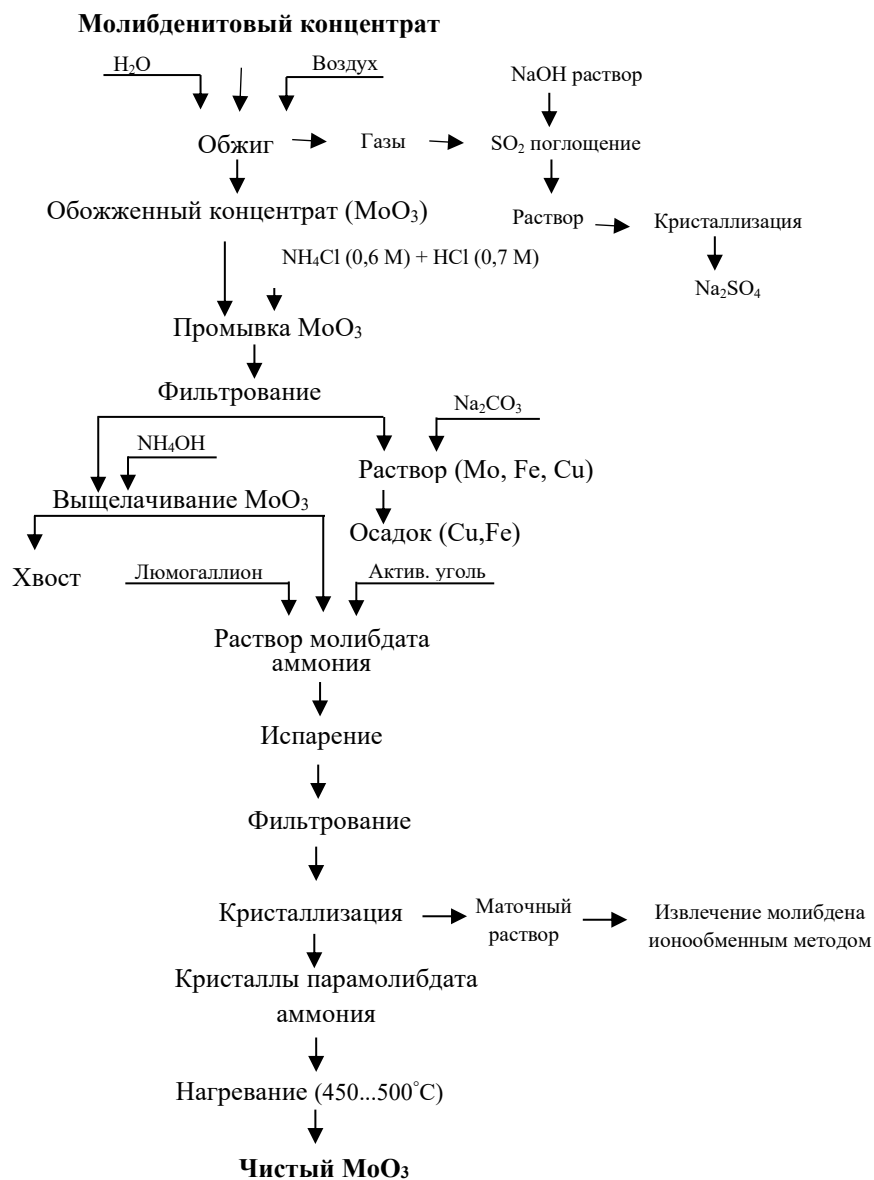


Рис. 4. Технологическая схема получения триоксида молибдена высокой чистоты из молибденитового концентрата

Заключение. Триоксид молибдена высокой чистоты считается важным промежуточным продуктом для производства молибденовых сплавов и металлического молибдена. Для получения триоксида молибдена, свободного от нежелательных примесей (Fe, Cu, Ca, K, Si, Al, Na и др.), молибденитовый концентрат подвергали выщелачиванию после окислительного прокаливания. Были выбраны оптимальные режимы выщелачивания. В результате экспериментальных исследований было установлено, что в случае промывки раствором ($\text{HCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$) содержание нежелательных металлических примесей в триоксиде молибдена составляет менее 0,1%.

Дальнейшая очистка от примесей проводилась с использованием спиртового раствора люмогаллиона; было подтверждено, что при $\text{pH}=7$ люмогаллион образует прочные комплексы с примесями, которые могут быть отделены активированным углем. Высокочистый триоксид молибден был получен путем термического разложения кристаллов парамолибдата аммония. Дополнительное извлечение молибдена из маточного раствора проводилось с использованием ионообменной смолы Purolite A-100 Mo.

Литература

1. Research progress and prospect of strengthening and toughening of molybdenum alloys / **W. Miao, S.P. Yang, H.J. Liu, et al** // Rare Met Mater Eng.- 2021.- Vol 31.- P. 58–68.
2. Research status and progress of preparation technology of ultrafine molybdenum powder / **S.M. Du, Q.X. Wang, S.M. Zhang, R.F. Wang, et al** // Rare Met Mater Eng.- 2024.- 53.- P. 70–80.
3. **Dorfler R.R., Laferty J.M.** Review of Molybdenum Recovery Processes // JOM 33.- 1981.- P. 48–55.
4. Separation of Rhenium from Lead-Rich Molybdenite Concentrate via Hydrochloric Acid Leaching Followed by Oxidative Roasting / **Li Guanghui, Zhixiong You, Hu Sun, Rong Sun, et al** // Metals.- 16 November.- 2016.- 6, 282.
5. **Negmatov S.S., Bozorov A.N., Rakhimov F.N., Sharipov H.T.** Research and development of technologies of obtaining the composite metal materials from powder poor and off-balanced ores // The Proceedings of the 1st International “Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition” PPM 2013, 3-6 September 2013.- Turkey, 2013.- 889p.
6. **Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Харин Е.И., Зеленин Е.А.** Краткий обзор способов переработки молибденовых концентратов и поиск экологически чистой технологии // Горный информационно-аналитический бюллетень (Научно-технический журнал).- 2011.- С. 170-175.
7. Hydrometallurgical processing of molybdenum middlings from Shatyrkul-Zhaysan cluster ore / **L. Karimova, Y. Kairalapov, T. Tussupbekova, et al** // Journal of Mining and Metallurgy Section B: Metallurgy.- 2024.- Vol. 60 (1).- P. 71-83.

8. Optimized Hydrometallurgical Extraction of Molybdenum via Mechanoactivation and Nitric-Sulfuric Leaching / **B. Kenzhaliyev, A. Ultarakova, N. Lokhova, Mukangaliyeva A., et al** // Processes.- 2025.- Vol. 13 (5).- P. 1-19.
9. Patent Ru 2441084 C2, C22B 34/34. Method of molybdenum concentrate processing / **V.G. Lobanov, F.G. Sitdikov, I.N. Mavrin, B.D. Khalezov, E.A. Zelenin**.- 2012.
10. **Jin-Young Lee, Jyothi Rajesh Kumar, Ho-Seok Jeon, Joon-Soo Kim**. Up-gradation of MoO₃ and separation of copper, iron, zinc from roasted molybdenum ore by a leaching process // Brazilian Journal of Chemical Engineering, Eng.- Apr./June 2013.- Vol.30, no. 2.- P. 391 – 397.

Поступила в редакцию 23.04.2026.

Принята к опубликованию 26.05.2026.

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻՏԱՅԻՆ ԽՏԱՆՅՈՒԹԻՑ ՄԱՔՐՈՒՐ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԵՌՕՔՍԻԴԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ՀԻՄՈՒՆՔՆԵՐԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ

**Կ.Հ. Դավիթյան, Ս.Ա. Հարությունյան, Ա.Կ. Դավիդյան, Տ.Գ. Պասկևիչյան,
Ա.Ռ. Հակոբյան**

Արտադրական պայմաններում բարձր մաքրությամբ մոլիբդենի եռօքսիդ ստանում են հիդրոմետալուրգիական կամ գոլորշիացման մեթոդներով: Գոլորշիացման տեխնոլոգիական գործընթացը նախընտրելի չէ արտադրական մեծ ծավալների դեպքում, քանի որ այն ծախսատար է՝ կապված էներգածախսի և բարդ սարքավորումների ընտրության հետ: Այս աշխատանքում մշակվել է մոլիբդենիտային խտանյութից բարձր մաքրությամբ մոլիբդենի եռօքսիդի ստացման տեխնոլոգիա: Մոլիբդենիտային խտանյութը օքսիդացնող թրծումից հետո լվացվել է HCl + NH₄Cl լուծույթով. այն թույլ է տալիս մաքրել մոլիբդենի եռօքսիդը անցանկալի մետաղական խառնուրդներից՝ պարունակությունը հասցնելով մինչև <0,1%, իսկ պղնձի և երկաթի խառնուրդների պարունակությունը նվազեցնել համապատասխանաբար 90%-ով և 60%-ով: Մոլիբդենի եռօքսիդը մաքրման այս փուլից հետո տարրալուծվել է ամոնիումի լուծույթով: Ստացված ամոնիումի մոլիբդատի լուծույթը խառնուրդներից ավելի խոր մաքրելու համար, որպես կոմպլեքս առաջացնող նյութ, օգտագործվել է լյունգալիոնի սպիրտային լուծույթ: Fe-ի, Cu-ի, Co-ի, Ni-ի խառնուրդները լյունգալիոնի հետ առաջացնում են ամուր կոմպլեքսներ, որոնք հեռացվել են ակտիվացված ածխով, այնուհետև ամոնիումի մոլիբդատի լուծույթից բյուրեղացմամբ ստացվել են բարձր մաքրությամբ ամոնիումի պարամոլիբդատի բյուրեղներ, որից հետո ջերմային քայքայմամբ՝ բարձր մաքրությամբ մոլիբդենի եռօքսիդ:

Purolite A-100 Mo իոնափոխանակիչ խեժով իրականացվել է նաև մալթակ լուծույթից մոլիբդենի լրացուցիչ կորզում և կարող ենք ասել, որ Purolite A-100 Mo խեժը ապահովում է բարձր սորբման արդյունավետություն (90-95 %):

Քիմիական և ռենտգենաֆազային վերլուծության արդյունքների հիման վրա որոշվել են գործընթացի տարբեր փուլերում լավարկված ռեժիմները:

Առանցքային բառեր. մոլիբդենիտային խտանյութ, օքսիդացուցիչ թրծում, տաքրալուծում, խառնուրդ, մաքրում, մոլիբդենի եռօքսիդ:

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGICAL PRINCIPLES FOR OBTAINING PURE MOLYBDENUM TRIOXIDE FROM MOLYBDENUM CONCENTRATES

**K.H. Davityan, S.A. Harutyunyan, A.K. Davidyan, T.G. Paskevichyan,
A.R. Hakobyan**

Under industrial conditions, high-purity molybdenum trioxide is obtained by hydrometallurgical or evaporation methods. The technological process of evaporation is not preferable for large production volumes, as it is costly due to energy consumption and the need for complex equipment. This paper describes a technology for producing high-purity molybdenum trioxide from molybdenite concentrate. After oxidative roasting, the molybdenite concentrate was washed with a solution of $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$, which allowed the molybdenum trioxide to be purified of undesirable metal impurities, reducing their content to $<0.1\%$, and also reducing the content of copper and iron impurities by 90% and 60%, respectively. Following this purification stage, the molybdenum trioxide was dissolved in an ammonia solution. For further purification of the obtained ammonium molybdate solution from impurities, an alcohol solution of lumogallion was used as a complexing agent. Mixtures of Fe, Cu, Co, and Ni with lumogallion form stable complexes, which were removed with activated carbon, then, high-purity ammonium paramolybdate crystals were obtained by crystallisation from an ammonium molybdate solution followed by thermal decomposition to obtain high-purity molybdenum trioxide.

Additional extraction of molybdenum from the mother liquor was also carried out using Purolite A-100 Mo ion exchange resin, and it can be said that Purolite A-100 Mo resin provides high sorption efficiency (90-95%).

Based on the results of chemical and X-ray phase analysis, optimal regimes were determined for various stages of the process.

Keywords: molybdenite concentrate, oxidative roasting, decomposition, impurity, purification, molybdenum trioxide.