

УДК 546.05;54.055;546.41;546.776

DOI: 10.15372/ChUR20150307

## Мягкий механохимический синтез молибдата кальция

Р. Н. РУМЯНЦЕВ, И. В. БАБИЧЕВ, А. А. ИЛЬИН

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
проспект Шереметевский, 7, Иваново 15300 (Россия)**E-mail: rrn@isuct.ru*

(Поступила 02.09.14)

### Аннотация

Исследованы процессы механохимического и керамического синтеза молибдата кальция из гидроксида кальция и гептамолибдата аммония. Установлено, что в процессе механохимического синтеза образуется  $\text{CaMoO}_4$ , который не требует дальнейшей термической обработки. При использовании керамического способа необходимо прокаливание при температуре 650 °С.

**Ключевые слова:** молибдат кальция, твердофазный синтез, механохимический синтез, механическая активация

### ВВЕДЕНИЕ

Молибдат кальция,  $\text{CaMoO}_4$ , широко используется в металлургии для введения молибдена в сталь и выплавки ферромolibдена и служит более дешевым сырьем по сравнению с ферромolibденом. В процессе выплавки стали  $\text{CaMoO}_4$  восстанавливается железом, в то время как молибден сплавляется со сталью в форме твердого раствора, причем оксид кальция остается в шлаке [1–3]. Молибдат кальция также используется при получении металлического молибдена металлотермией [4] и в качестве модифицирующей добавки железомolibденовых катализаторов для окисления метанола [5].

Получению молибдата кальция посвящено множество работ [1, 6–9], однако в них, как правило, исследуется твердофазное взаимодействие оксида молибдена (VI) с карбонатом или оксидом кальция. Авторы работы [10] предлагают получать молибдат кальция осаждением его из раствора молибдата натрия при избытке раствора хлорида кальция, однако при этом образуются растворы хлоридов каль-

ция и натрия, которые необходимо утилизировать. В патенте [11] предложен способ получения  $\text{CaMoO}_4$  путем обработки раствора молибдата калия раствором нитрата кальция. Попутно образующийся при этом нитрат калия авторы предполагают использовать в качестве удобрения.

Большой интерес представляет метод механохимического синтеза (МХС), который может стать альтернативой традиционным керамическим и осадительным способам. Известно, что его применение для получения молибдатов позволяет существенно снизить температуру и длительность отжига, а также минимизировать образование газовых выбросов и сточных вод [12]. В последнее время наметились некоторые новые тенденции в развитии МХС, направленные на более эффективное использование дорогой механической энергии для ускорения химических реакций. Речь идет о химических реакциях с низкой энергией активации [13]: реакциях твердых кислот и оснований, гидратированных соединений, солей и других веществ, которые протекают при относительно слабых

механических воздействиях. Метод, основанный на этих реакциях, получил название “мягкий МХС” [13, 14]. Преимущество его заключается в более высоких скоростях протекания реакций по сравнению с реакциями безводных соединений, что обеспечивает экономии энергии и позволяет получать продукты с меньшим загрязнением материалом мелющих тел [13–15].

Обзор литературы показывает, что данных по процессам, сопровождающим твердофазное взаимодействие гидроксида кальция и гептамолибдата аммония, нет, как и сведений по влиянию МА на процесс синтеза  $\text{CaMoO}_4$ . Цель данной работы – изучение условий образования молибдата кальция при твердофазном взаимодействии гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и гептамолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в процессе механохимического и керамического синтеза.

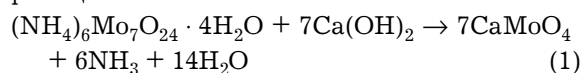
#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов для синтеза молибдата кальция использованы гидроксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и гептамолибдат аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  квалификации “х. ч.”. Образцы готовились двумя способами: 1) путем механического смешения в агатовой ступке смеси  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , взятой в стехиометрическом соотношении 7 : 1, в течение 15 мин и дальнейшей термообработки при температуре 650 °С в атмосфере воздуха с использованием керамических тиглей; 2) механохимической обработкой в ролико-кольцевой вибрационной мельнице ВМ-4 с частотой колебания 930 мин<sup>-1</sup>, ускорение 3g. Мелющие тела и рабочие органы мельницы изготовлены из стали ШХ-15, диаметр размольной камеры 110 мм, масса мелющих тел 1100 г, масса измельчаемого материала 100 г. Идентификацию кристаллических фаз проводили по данным рентгенографического анализа, полученным с помощью дифрактометра ДРОН-ЗМ ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение), путем сравнения с данными базы ASTM. Размер вторичных частиц определяли с помощью лазерного анализатора Analysette-22 и ситового анализа. Удельную поверхность измеряли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции

аргона. Термогравиметрический анализ проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F Jupiter в атмосфере  $\text{Ar}-\text{O}_2$  со скоростью нагрева 5 °С/мин, совмещенным с анализатором газообразных продуктов на масс-спектрометре QMS-403C Aeolos фирмы Netzsch. ИК-спектры образцов получены на ИК-Фурье спектрометре Bruker Optics. Определение субструктурных параметров образцов проводили по программе, реализующей метод ГАФРЛ.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа (РФА) установлено (рис. 1), что в процессе МА смеси  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  кристаллический молибдат кальция образуется уже в начальный момент времени МА (0–5 мин) по реакции



Расчет параметров кристаллической структуры показал, что с увеличением времени МА возрастают размеры областей когерентного рассеяния (ОКР)  $\text{CaMoO}_4$  со 146 Å после 5 мин МА до 172 Å после 60 мин МА. Из данных ОКР следует, что кристаллиты, из которых состоит агломерат молибдата кальция, имеют средний размер. Однако необходимо учи-

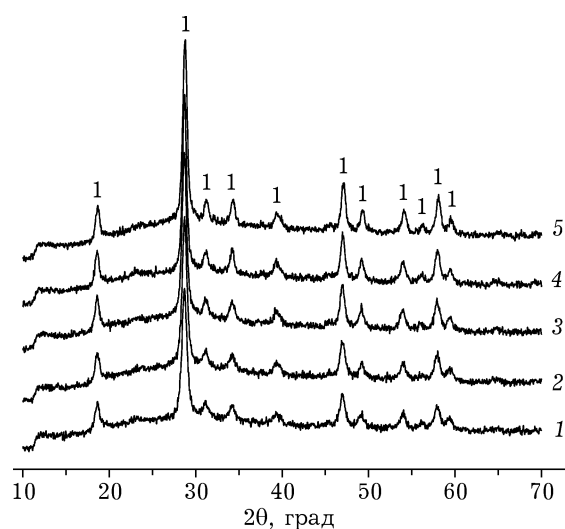


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов МА  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Время МА, мин: 1 (1), 15 (2), 30 (3), 45 (4), 60 (5); 1 –  $\text{CaMoO}_4$ .

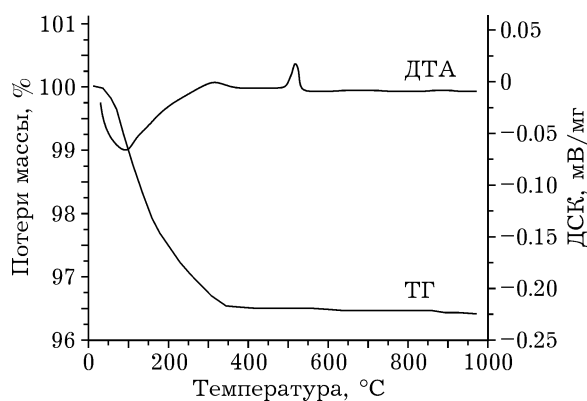


Рис. 2 Результаты синхронного термического анализа смеси  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , подвергнутой механической обработке в течение 5 мин.

тывать, что размер ОКР меньше размера кристаллита, так как не включает в себя внешние аморфизированные слои кристаллита. Увеличение размера ОКР сопровождается уменьшением величины микродеформаций с 0.89 до 0.75 % соответственно. Можно предположить, что на начальных этапах МА происходит интенсивное взаимодействие между  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с участием образовавшихся на поверхности активных центров. Следует отметить, что величина микродеформаций включает в себя все искажения кристаллической решетки, которые вызваны точечными (дефекты Френкеля и Шоттки), линейными (краевые и винтовые дислокации) и другими видами дефектов.

Исследования образца после 5 мин механической обработки методом синхронного термического анализа (рис. 2) показывают, что процесс прокаливания сопровождается незначительными потерями массы и двумя тепловыми эффектами в области температур 35–180 и 480–530 °С. С помощью данных масс-спектрометрического анализа газов, выделяющихся в процессе прокаливания, установлено, что первый эндотермический тепловой эффект обусловлен удалением влаги и адсорбированного из воздуха диоксида углерода. На масс-спектрах выделяющихся газов также зафиксировано выделение аммиака в области температур 200–400 °С. Очевидно, что в процессе МА аммиак адсорбируется на поверхности молибдата кальция, который затем выделяется в процессе термической обработки.

Второй экзотермический тепловой эффект вызван совершенствованием кристаллической структуры  $\text{CaMoO}_4$ .

ИК-спектры образцов, полученных с применением метода МХС, характеризуются широкой полосой в области 2800–3700  $\text{cm}^{-1}$ , принадлежащей валентным колебаниям групп О–Н кристаллизационной воды. Полоса поглощения 1631  $\text{cm}^{-1}$  относится к колебаниям связи Н–О–Н и характерна для вибраций физически адсорбированной из воздуха воды. Широкая полоса поглощения в области 1580–1680  $\text{cm}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям N–H-групп аммиака, а полоса 1440  $\text{cm}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям связи N–H [16]. Интенсивная полоса 940  $\text{cm}^{-1}$  относится к колебаниями связи О–Mo–O в тетраэдре  $\text{MoO}_4$  [17]. Следует отметить, что во всех спектрах активированных образцов присутствуют полосы поглощения, характерные для аммиака, что дополнительно доказывает его присутствие на поверхности молибдата кальция.

Методом лазерного анализа (рис. 3) установлено, что во время МА протекают процессы измельчения и агрегирования. Так, например, размер частиц образцов, активированных в течение 5–15 мин, не превышает

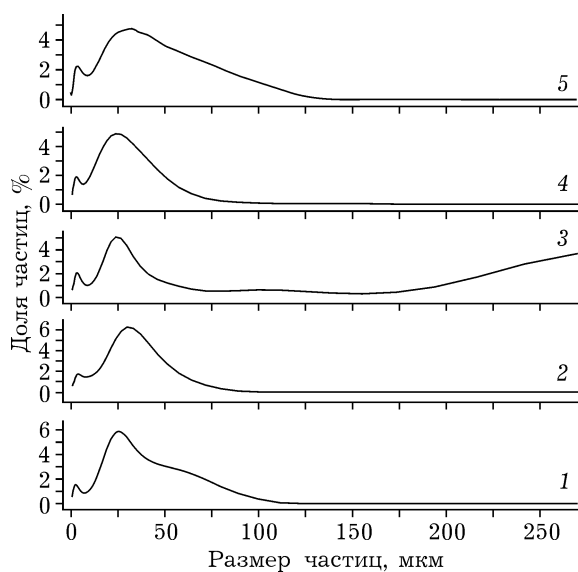


Рис. 3 Результаты лазерного анализа распределения частиц образцов  $\text{CaMoO}_4$  по размерам. Время активации, мин: 5 (1), 15 (2), 30 (3), 45 (4); 5 – образец, механически смешанный в ступке и прокаленный при 650 °С.

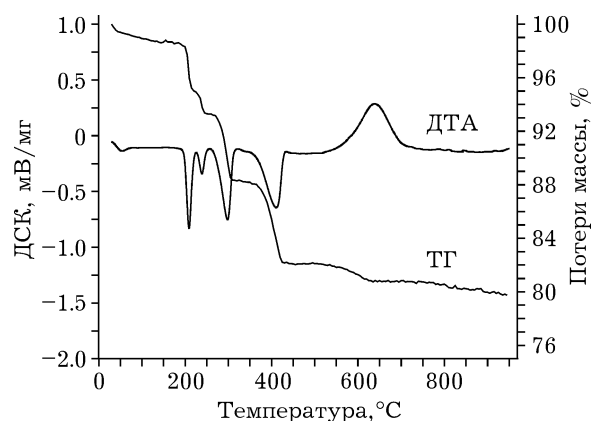


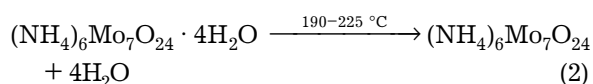
Рис. 4. Результаты синхронного термического анализа смеси  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , перетертой в ступке.

100 мкм. Увеличение времени МА до 30 мин приводит к появлению довольно крупных агрегатов размером более 200 мкм, которые разрушаются при дальнейшей механической обработке. Эти изменения вызваны тем, что при диспергировании с применением механического воздействия быстро достигается минимальный размер частиц, процесс измельчения практически прекращается и начинает превалировать вторичное агрегирование, которое обусловлено стремлением системы к понижению избыточной свободной энергии. Таким образом, микроструктура продукта обработки образцов в измельчающем аппарате формируется при реализации двух противоположных процессов: уменьшения размеров индивидуальных частиц при их разрушении и образования из этих частиц достаточно крупных агрегатов.

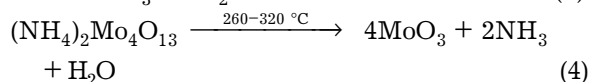
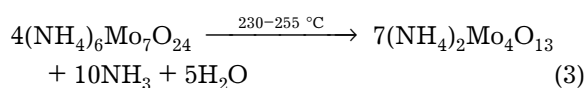
На ИК-спектре образца, приготовленного путем механического смешения в ступке стехиометрической смеси  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в течение 15 мин, отчетливо выражена полоса  $3640 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям групп О–Н в  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , и полоса  $1440 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям связей N–H ам-

миака. Полосы поглощения, лежащие в области  $670\text{--}980 \text{ см}^{-1}$ , соответствуют валентным колебаниям связи металл – кислород, веерному колебанию координационно связанной воды и деформационным колебаниям свободного аммиака. На ИК-спектре образца, прокаленного при температуре  $650 \text{ °C}$ , исчезают полосы колебаний, характерные для аммиака и воды, и появляется полоса, которая соответствует колебаниям О–Мо–О, что свидетельствует об образовании молибдата кальция.

Кривые синхронного термического анализа данного образца (рис. 4) имеют более сложный вид. Установлено, что процесс прокаливания сопровождается ступенчатыми потерями массы и шестью тепловыми эффектами. Первый, эндотермический, тепловой эффект ( $35\text{--}75 \text{ °C}$ ), обусловлен удалением влаги и  $\text{CO}_2$ , адсорбированных из воздуха. Второй, третий и четвертый тепловые эффекты, наблюдаемые в интервалах температур  $190\text{--}225$ ,  $230\text{--}255$  и  $260\text{--}320 \text{ °C}$  соответственно, вызваны ступенчатым разложением гептамолибдата аммония. Очевидно, что на первом этапе разложения происходит выделение кристаллизационной воды:



Затем происходит ступенчатое разложение гептамолибдата аммония с выделением аммиака и воды:



Пятый, эндотермический, тепловой эффект ( $350\text{--}430 \text{ °C}$ ), обусловлен разложением гидроксида кальция до оксида кальция  $\text{CaO}$ . Шестой, экзотермический, тепловой эффект ( $530\text{--}700 \text{ °C}$ ) связан с взаимодействием образовавшихся оксидов кальция и молибдена по реакции

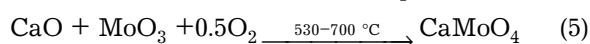


ТАБЛИЦА 1

Характеристики образцов молибдата кальция

Способы получения	$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Максимальный размер частиц, мкм	Размер кристаллитов, Å	Микродеформации, %
Керамический	3	120	210	0.15
Механохимический синтез	15	100	146	0.89

Дисперсность образца, полученного путем керамического синтеза, не превышает 120 мкм, но доля частиц размером <50 мкм в нем меньше по сравнению с образцом, приготовленным методом МХС. Удельная поверхность образца равна 3 м<sup>2</sup>/г.

В табл. 1 приведены характеристики полученных молибдатов кальция.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияние метода синтеза на условия образования молибдата кальция при твердофазном взаимодействии гептамолибдата аммония и гидроксида кальция. Установлено, что СаМоО<sub>4</sub> образуется в процессе МХС в начальный момент времени (0–5 мин) и не требует дальнейшей термообработки. При увеличении времени МА наблюдаются процессы измельчения и вторичного агрегирования, возрастают размеры кристаллитов и уменьшается величина микродеформаций. При керамическом способе синтеза молибдат кальция образуется при температуре 650 °С, а его удельная поверхность в 5 раз меньше по сравнению с образцом, полученным с применением метода МХС. Полученный молибдат кальция с развитой удельной поверхностью может применяться в качестве модифицирующей добавки для железомолибденовых катализаторов окисления метанола в формальдегид.

Исследование условий образования молибдата кальция при термическом взаимодействии гидроксида кальция и гептамолибдата аммония выполнено в соответствии с Программой государственного задания Министерства образования и науки

РФ. Исследование условий образования молибдата кальция в процессе МХС проведено при поддержке ФСР грант “Умник-2014” (договор № 2887ГУ1/2014).

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Abdel-Rehim A. M. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 1999. Vol.57. P. 415–431.
- 2 Abdel-Rehim A. M. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 1997. Vol. 48. P. 177–202.
- 3 Abdel-Rehim A. M. // Thermal Analysis in the Geosciences. Lecture Notes in Earth Sciences. 1991. Vol. 38. P. 187–222.
- 4 Пат. 2049068 РФ, 1995.
- 5 Румянцев Р. Н. Механохимический синтез активного оксида железа и катализаторов на его основе: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Иваново, 2012. 16 с.
- 6 Зеликман А. Н. // Журн. неорган. химии. 1956. Т. 1, № 12. С. 2778–2791.
- 7 Жуковский В. М., Векслер С. Ф. // Кинетика и катализ. 1973. Вып. 1. С. 248–252.
- 8 Зеликман А. Н., Беляевская Л. В. // Журн. прикл. химии. 1954. Т. 27, № 11. С. 1151–1162.
- 9 Жуковский В. М., Ткаченко Е. В., Петров А. Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 9. С. 1670–1674.
- 10 А. с. 109461 СССР, 1957.
- 11 Пат. 2291110 РФ, 2007.
- 12 Румянцев Р. Н., Ильин А. А., Ильин А. П., Жуков А. Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55, Вып. 7. С. 54–57.
- 13 Аввакумов Е. Г., Косова Н. В., Чайкина М. В. // Сб. докл. междунар. науч. семинара “Механохимия и механическая активация”. СПб., 1995. С. 82–83.
- 14 Аввакумов Е. Г., Каракчиев Л. Г., Гусев А. А. // Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / отв. ред. Е. Г. Аввакумов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. С. 148–173.
- 15 Аввакумов Е. Г., Каракчиев Л. Г. // Химия уст. разв. 2004. Т. 12, № 3. С. 287–292.
- 16 Гузеева Т. И., Красильников В. А., Андреев Г. Г., Левшанов А. С., Ворошилов Ф. А., Макаров Ф. В. // Изв. Том. политехн. ун-та. 2004. Т. 307, № 2. С. 108–113.
- 17 Marques V. S., Cavalcante L. S., Sczancoski J. C. // Crystal Growth & Design. 2010 Vol. 10, No. 11. P. 4752–4769.

