

Ա.Հ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ս.Մ. ԻՄՐԱՅԵԼՅԱՆ

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻՏԱՅԻՆ ԽՏԱՆՑՈՒԹԵՐԻՑ ՄԱՔՈՒՐ ԵՎ ԴԻՍՊԵՐՍ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԴԻՍՈՒԼՖԻԴԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Մշակվել է մոլիբդենիտային խտանյութերից մաքուր և դիսպերս մոլիբդենի դիսուլֆիդի ստացման տեխնոլոգիա: Հետազոտվել են ֆլոտոռեագենտներից մաքրման և պարզվածքագատման եղանակով շլամագերծման, խառնուրդների ընտրողական տարրալուծման եղանակով մոլիբդենիտային խտանյութերի մաքրման գործընթացները: Ընտրված են տեխնոլոգիական գործընթացների օպտիմալ ռեժիմները:

Առանցքային բառեր. մոլիբդենիտային խտանյութ, ֆլոտոռեագենտ, պարզվածքագատում, տարրալուծում, մոլիբդենի դիսուլֆիդ:

Բնական մոլիբդենիտի բյուրեղն ունի հեքսագոնալ շերտավոր կառուցվածք [1]: Տարրական բջիջն ունի վեց ատոմ ծծումբ, որոնք տեղակայված են մոլիբդենի ատոմների շուրջը՝ եռանկյուն պրիզմայի գագաթներում: Շերտավոր կառուցվածքի շնորհիվ մոլիբդենի դիսուլֆիդը որոշակի պայմաններում տրոհվում է նանոչափերի բյուրեղների:

Պինդ մարմինների հպակում մոլիբդենի դիսուլֆիդն առաջացնում է սահմանային շերտեր և ձեռք է բերում յուղման հատկություններ: Տեխնիկայում այն օգտագործվում է որպես պինդ քսանյութ: Կիրառվում է պինդ թաղանթի տեսքով, երկարաժամկետ քսանյութ ճշգրիտ մեխանիկայում, փոշեձև քսանյութ գլոցման և գլանման գերծընթացներում, յուղերում և պլաստմասաներում որպես հավելանյութ, ինչպես նաև մետաղակերամիկական և պոլիմերային հակաշփական նյութերում և այլն [2]:

Հայտնի եղանակներով մաքուր $2H - MoS_2$ -ի ստացումը պահանջում է ռեագենտների մեծ ծախս և երկարաժամկետ մշակում [3-6]:

Աշխատանքի նպատակն է՝ մշակել տեղական մոլիբդենիտային խտանյութերի համալիր վերամշակմամբ նոր, բնապահպանական նորմերին բավարարող տեխնոլոգիա, որը թույլ կտա ստանալ բարձր մաքրության և դիսպերսության մոլիբդենի դիսուլֆիդ:

Մոլիբդենիտային խտանյութերից բարձր մաքրության և դիսպերսության մոլիբդենի դիսուլֆիդի ստացման տեխնոլոգիական սխեման բերված է նկ. 1-ում: Հետազոտությունների համար որպես ելանյութ է ընտրվել Քաջարանի պղնձամոլիբդենային կոմբինատի կողմից թողարկված մոլիբդենիտային խտանյութը: Խտանյութի օրինակելի քիմիական բաղադրությունը բերված է աղյուսակում:

Մոլիբդենիտային խտանյութը պարունակում է 2...4% ֆլոտոռեագենտներ, որոնք արդյունաբերական նավթայուղեր են, կերոսին, բուտիլային քսանթագենատ և այլն: Մրանք զգալի դժվարություններ են առաջացնում խտանյութերի, խառնուրդներից մաքրման հիդրոմետալուրգիական գործընթացում: Խառնուրդների մասնիկները պատված են յուղերի թաղանթով, և եթե այն չհեռացվի մասնիկի մակերևույթից, ապա ընտրողական տարրալուծման գործընթացում մասնիկները կմնան լուծիչի նկատմամբ մեկուսացված, բացի դրանից, դժվարանում է նաև մայրակ լուծույթներից մոլիբդենի կորզումը: Այդ իսկ պատճառով, առաջնային խնդիր է խտանյութերի մաքրումը այդ յուղերից:

Մոլիբդենիտային խտանյութերի օրինակելի քիմիական կազմը, %

Mo	Cu	Fe	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Re	H ₂ O+ֆլուորո- նեազենտ
48,4	0,87	2,75	33,1	6,14	1,06	1,02	0,47	0,025	8,0

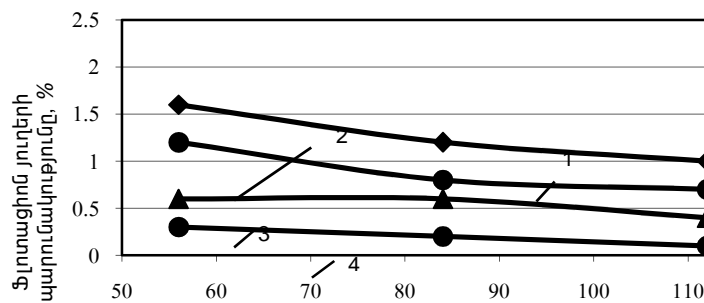
Ֆլուորոնեազենտներից խտանյութի մաքրումը կատարվել է էմուլսարարների ջրային լուծույթներով (նատրիումի մետասիլիկատ, ՕՊ - 7, ՕՊ - 10), որոնք օժտված են լվացող հատկություններով: Դրանք չեզոքացնում են ճարպաթթուները՝ առաջացնելով համապատասխան թթուների լուծվող աղեր, որոնք գտնվում են լուծույթում՝ կախված վիճակում: Փորձարկվել են Na₂SiO₃-ի և ՕՊ-7-ի օգտագործման մի քանի տարբերակներ:

1) խտանյութի նախնական մաքրումը կատարվել է նատրիումի մետասիլիկատի և ՕՊ-7-ի ջրային լուծույթով սենյակային ջերմաստիճանում և 80°C-ում,

2) խտանյութը մանրացվել է աղացում՝ նատրիումի մետասիլիկատի և ՕՊ-7-ի առկայությամբ՝ սենյակային ջերմաստիճանում,

3) այդ խառնուրդի խմորանման զանգվածի մանրացումը աղացում:

Արդյունքների գրաֆիկական պատկերը բերված է նկ. 2-ում: Փորձերի արդյունքները ցույց են տալիս, որ լավ արդյունքներ ստացվում են երկրորդ և երրորդ տարբերակների դեպքում:



Նատրիումի մետասիլիկատի քանակությունը, կգ/տ

Նկ. 2. Ֆլուորացիոն յուղերից խտանյութի մաքրման գործընթացի արդյունքները՝ կախված նատրիումի մետասիլիկատի պարունակությունից (1-սենյակային ջերմաստիճանում առանց մանրացման, 2- 80...85°C-ում առանց մանրացման, 3- սենյակային ջերմաստիճանում 15րոպե մանրացմամբ, 4- 75րոպե մանրացմամբ)

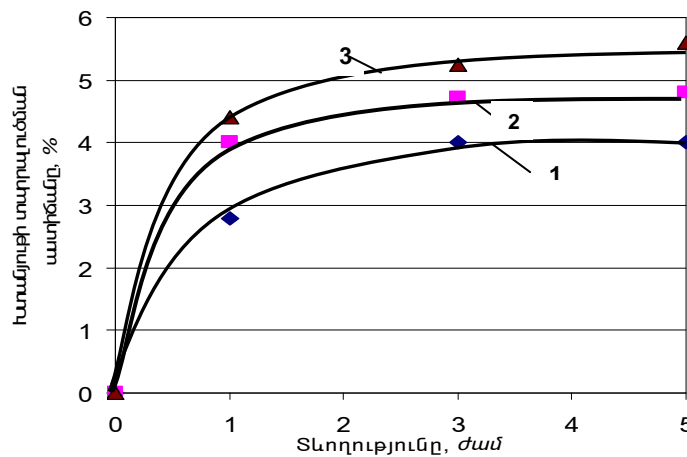
Ֆլուորոնեազենտների մաքրումից հետո հնարավորություն է ստեղծվում մանրացված խտանյութը պարզվածքազատման եղանակով մաքրել նաև շլամից՝ SiO₂-ից և ածխային մասնիկներից: Դրա համար լվացված խտանյութը խառնվում է ջրի հետ: Խառնուրդից երկու-երեք րոպե հետո, կախված տեսակարար կշիռների տարբերությունից (MoS₂ - 4,7...4,8 գ/սմ³, շլամը - 2,1...2,6 գ/սմ³), մոլիբդենի դիսուլֆիդը նստում է, իսկ շլամն այդ ընթացքում չի հասնում նստել և հեռացվում է:

Այնուհետև ուսումնասիրվել է մոլիբդենիտային խտանյութերի մաքրումը Ca, Mg, Bi և մասնակի Fe, Al խառնուրդներից՝ երեք տոկոսանոց ազոտական թթվով տարրալուծման միջոցով: Ուսումնասիրությունները կատարվել են խառնուրդների

ընտրողական տարրալուծումով, առանց մոլիբդենի դիսուլֆիդի զգալի քայքայման: Փորձերը կատարվել են 20°C, 40°C, 60°C ջերմաստիճաններում և 1, 3, 5 ժամ տևողությամբ:

Նախատեսված ժամանակամիջոցում խառնելուց հետո խյուսը ֆիլտրվում է և ֆիլտրի վրա ջրով լվացվում է մինչև pH = 6...6,5: Ստացված լուծույթը և լվացման ջրերը հավաքվել և ենթարկվել են վերլուծության: Խտանյութը չորացվել է և նույնպես ենթարկվել վերլուծության:

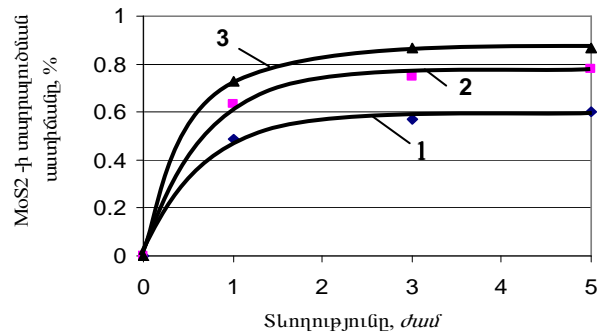
Հետազոտվել է ջերմաստիճանի և տևողության ազդեցությունը խտանյութի, մոլիբդենիտի և երկաթի տարրալուծման աստիճանի վրա: Նկ. 3-ում բերված գրաֆիկից երևում է, որ խտանյութի տարրալուծման գործընթացում ջերմաստիճանի ազդեցությունն ակնհայտ է և 1...2 ժամ տևողության դեպքում խտանյութի տարրալուծման աստիճանը զգալի աճում է: Ջերմաստիճանի հետագա բարձրացմամբ մինչև 60°C, ավելի քիչ տարբերություն է նկատվում: Տարրալուծման աստիճանը առաջին 1...1,5 ժամվա ընթացքում կտրուկ աճում է, իսկ այնուհետև՝ նվազում:



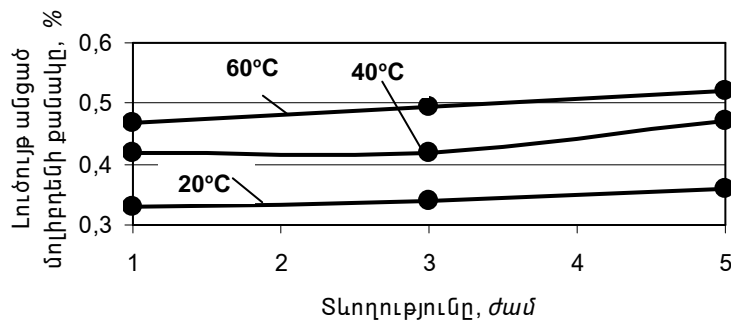
Նկ. 3. 3%- անոց ազոտական թթվով մոլիբդենիտային խտանյութի տարրալուծման կինետիկան (1-20°C-ում, 2-40°C-ում, 3-60°C-ում)

Մոլիբդենիտի տարրալուծման աստիճանը առաջին մեկ ժամվա ընթացքում աճում է, այնուհետև՝ կապված մոլիբդենաթթվի առաջացման հետ, մոլիբդենիտի տարրալուծման աստիճանը նվազում է, քանի որ մոլիբդենաթթուն արգելք է հանդիսանում՝ նստվածքաշերտ գոյացնելով MoS₂-ի հատիկների վրա (նկ. 4):

Նկ. 5-ից երևում է, որ տարրալուծման ջերմաստիճանի և ժամանակի բարձրացմանը զուգընթաց մոլիբդենի անցումը լուծույթ (ըստ սկզբնական բաղադրության) աննշան է:



Նկ. 4. Տարրալուծման գործընթացում մոլիբդենիտի լուծման աստիճանի կախվածությունը պահանան տևողությունից (1-20°C-ում, 2-40°C-ում, 3-60°C-ում)



Նկ. 5. Տարրալուծման գործընթացում մոլիբդենի լուծման աստիճանի (ըստ սկզբնական բաղադրության) կախումը գործընթացի տևողությունից

Նկ. 6-ում բերված է խտանյութից երկաթի տարրալուծման կինետիկական բնութագիրը: Խտանյութում երկաթի պարունակությունը 3,49%-ից նվազում է և 40°C-ում 5 ժամ տարրալուծելիս ստացվել է 2,98%, իսկ 60°C-ում՝ 2,86%: 40°C-ում 5 ժամ տարրալուծելիս երկաթի լուծելիությունը սկզբնականի համեմատ հասնում է 22,47%-ի, իսկ Ca, Mg, Bi լրիվ անցնում են լուծույթ: Օպտիմալ պայմաններն են՝ ջերմաստիճանը՝ 40°C, տևողությունը՝ 5 ժամ:

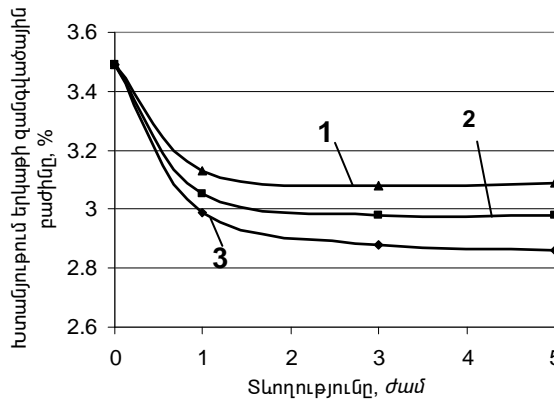
Քանի որ SiO₂-ը (քվարց) կցակապված է Fe-ի ու Cu-ի սուլֆիդների (FeS₂, CuFeS₂) հետ, նախապես ազատվում ենք SiO₂-ից: SiO₂-ից խտանյութի մաքրումը կատարվում է ֆտորաջրածնային թթվով տարրալուծմամբ: Ուսումնասիրվել է 20...22% ֆտորաջրածնային թթվով տարրալուծման գործընթացը 40 և 60°C ջերմաստիճաններում, 2...12 ժամ տևողության պայմաններում:

Տարրալուծումից հետո խյուսը ֆիլտրվել է և լվացվել մինչև pH=6,2...6,7 սահմաններում: Լվացված խտանյութը ենթարկվել է վերլուծության: Արդյունքները բերված են նկ. 7-ում: Գրաֆիկից երևում է, որ տվյալները լավանում են՝ ավելացնելով տարրալուծման ժամանակը և ջերմաստիճանը: Լավագույն տվյալները ստացվել են 60°C ջերմաստիճանում 12 ժամ տևողությամբ տարրալուծելիս: SiO₂-ը կազմել է 0,04...0,006%:

Միլիցիումից մաքրված խտանյութը ենթարկվում է երրորդ տարրալուծման 5...8%-անոց ազոտական թթվով, որի նպատակն է մնացած Al₂O₃ և Fe-ի ու Cu-ի սուլֆիդների (FeS₂, CuFeS₂) հեռացումը: Ուսումնասիրությունները կատարվել են հետևյալ ջերմաստիճաններում. 40 և 60°C, ժամանակամիջոցը՝ 6, 8, 12, 16 ժամ: Օպտիմալ

պայմաններն են. ջերմաստիճանը՝ 55...60°C, տարրալուծման ժամանակամիջոցը՝ 15...16 ժամ:

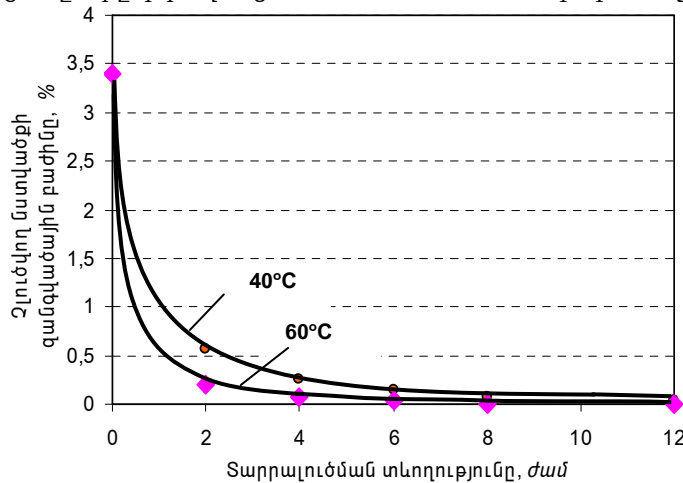
Առաջացած շատ փոքր քանակի մոլիբդենի եռօքսիդի և մոլիբդենաթթվի հեռացման համար խտանյութը լվացվում է 12% -անոց ամոնիակի լուծույթով: Խտանյութը ամոնիակի ջրային լուծույթով տարրալուծումից հետո լվացվել է թորած ջրով, էթիլ սպիրտով և չորացվել վակուումային չորանոցում՝ 120°C ջերմաստիճանում:



Նկ. 6. Խտանյութում երկաթի զանգվածային բաժնի կախվածությունը ժամանակից և ջերմաստիճանից (1-20°C-ում, 2-40°C-ում, 3-60°C-ում)

Խտանյութի հետագա մանրացումը կատարվել է օդա-շիթային ուղղահայաց խողովակային խցիկով աղացում: Նկ. 8-ում բերված է օդա-շիթային աղացում մանրացված մաքուր մոլիբդենի դիսուլֆիդի հատիկների ձևը, որը ստացվել է TS5130MM մակնիշի Tescan էլեկտրոնային մանրադիտակի միջոցով: Մանրալուսանկարում ներկայացված են փոշեհատիկների չափերը:

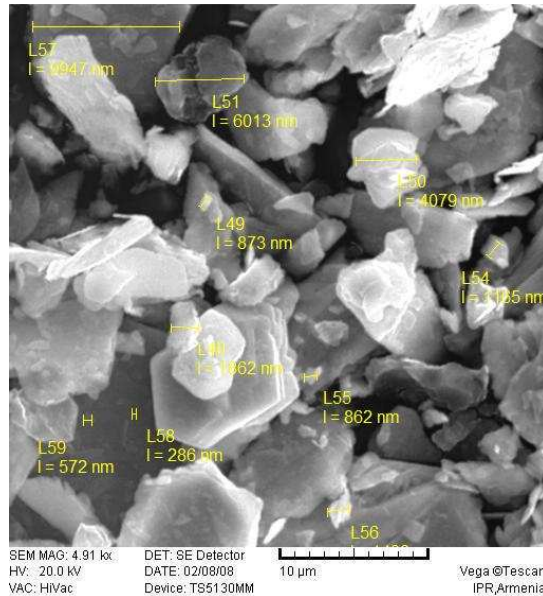
Խտանյութի այսպիսի մշակումն ապահովում է բարձր մաքրության մոլիբդենի դիսուլֆիդի ստացումը, որը գերազանցում է TY - 48-19-133-90 -ի պահանջները:



Նկ. 7. Խտանյութում SiO₂-ի զանգվածային բաժնի կախումը ժամանակամիջոցից և ջերմաստիճանից

Մոլիբդենիտային խտանյութերի համալիր վերամշակման նպատակով և շրջակա միջավայրի պաշտպանության առումով, ուսումնասիրվել է Mo և Fe պարունակող լուծույթներից երկաթի մոլիբդատի $Fe_2(MoO_4)_3$ ստացումը ամոնիակաջրով չեզոքացման եղանակով:

Գործընթացում օգտագործվող նատրիումի մետասիլիկատի, ազոտական թթվի, ֆտորաջրածնային թթվի, ամոնիումի հիդրօքսիդի վերաօգտագործման նպատակով թթու և հիմնային լուծույթները չեզոքացվում են:

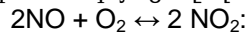


Նկ. 8. Մաքուր մոլիբդենի դիսուլֆիդի մանրալուսանկարը

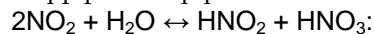
Ազոտական թթվով առաջին և երրորդ տարրալուծման մայրակ լուծույթները միացվել են իրար և չեզոքացվել NH_4OH -ով մինչև $pH \approx 7$, ստացվել է NH_4NO_3 (պարարտանյութ):

Ֆտորաջրածնային մայր լուծույթները վնասազերծելու համար լուծույթները չեզոքացվում են մաքուր կալցիումի օքսիդով (97,5%) մինչև $pH=7,5...8$: Նստվածքում առաջանում են CaF_2 և $CaSiO_3$, որոնք էլ ֆիլտրվում են: Նստվածքը ֆիլտրելուց հետո լուծույթը կարելի է լցնել ջրային ավազան: CaF_2 -ից հնարավոր է ստանալ ֆտորաջրածնային թթու և վերադարձնել տարրալուծման գործընթաց:

Ազոտական թթվով տարրալուծման գործընթացում առաջացած գազերը (NO , NO_2) խառնվում են օդի հետ և վերադարձվում գործընթաց՝ փոքրացնելով թթվի ծախսը: Ազոտի ենթօքսիդը փոխազդում է թթվածնի հետ՝ գոյացնելով ազոտի երկօքսիդ՝



Ազոտի երկօքսիդը օժտված է ջրի մեջ բարձր լուծելիությամբ՝ առաջացնելով ազոտային և ազոտական թթուների խառնուրդ.



Տեխնոլոգիական գործընթացը գրեթե անթափոն է, մթնոլորտ արտանետվող և ջրային ավազան լցվող վնասակար տարրերի կոնցենտրացիաները գտնվում են միջազգային բնապահպանական ընդունված նորմերի սահմաններում:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. **Зеликман А.Н.** Молибден. –М.: Металлургия, 1970. – 440 с.
2. **Сентюрихина Л. Н., Опарина Е. М.** Твердые дисульфид-молибденовые смазки.-М.: Химия, 1966.- 152с.
3. Технологическая инструкция по производству молибденита высокой чистоты. Скопинский ГМЗ, 1984.
4. United States Patent № 3991156, C01 G 39/00, 1976.
5. Патент России № 2030468. Способ получения дисульфида молибдена, C22 В 34/34, 1995.
6. **Скоров В.А., Кулешов В.А.** Практика получения молибденита высокой чистоты //Цветные металлы. - 1960.- №3. -С. 1-4.

ՀՊ&Հ. Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն՝ 14.05. 2009:

А.О. ОВСЕПЯН, С.М. ИСРАЕЛЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО И ДИСПЕРСНОГО ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА ИЗ МОЛИБДЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Разработана технология получения чистого и дисперсного дисульфида молибдена. Исследованы процессы очистки от флотореагентов и обесшламливания способом декантации, очистки молибденитового концентрата от примесей методом выборочного выщелачивания. Выбран оптимальный режим технологического процесса.

Ключевые слова: молибденитовый концентрат, флотореагент, декантация, выщелачивание, дисульфид молибдена.

A.H. HOVSEPYAN, S.M. ISRAYELIAN

RESEARCH OF THE TECHNOLOGY OF OBTAINING PURE AND DISPERSE MOLYBDENUM DISULFIDE FROM MOLYBDENUM CONCENTRATE

The technology of obtaining pure and disperse molybdenum disulfide is worked out. The processes of refinement from the flotoreagents and deslimation by means of decantation, refinement of molybdenite concentrate from impurities by selective leaching methods are studied. The optimal regime of technological process is chosen.

Keywords: molybdenum concentrate, flotoreagent, decantation, leaching, molybdenum disulfide.