

Ա. Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ժ. Հ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Լ. Ե. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԻԴԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ՍՈՒԲԴԵՆԱՅԻՆ ԽՏԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ԲՈՎՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՅՈՒՄ ԳՈՅԱՅՈՂ ԾՕՄԲԱՅԻՆ ԳԱԶԵՐԻՑ

Բերված են սուլֆիդային մոլիբդենային խտանյութերի հրամետալուրգիական վերամշակման ժամանակ գոյացող բովման գազերից դեֆիցիտ հարստացուցիչ ազդանյութի՝ նատրիումի սուլֆիդի ստացման տեխնոլոգիական գործընթացի առանձնահատկությունները: Ցույց է տրված ծծումբ պարունակող գազային արտանետումների վնասազերծման և ծծմբի օգտագործման հնարավորությունը որպես ոչ պակաս կարևոր հանքանյութի բաղադրիչ:

Առանցքային բառեր: մոլիբդենային խտանյութ, հրամետալուրգիական վերամշակություն, բովման գազեր, ծծմբի օգտագործում, նատրիումի սուլֆիդ:

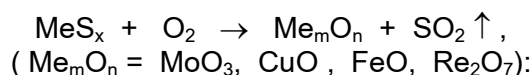
Սուլֆիդային հանքանյութերի (ինչպիսին մոլիբդենային խտանյութերն են) հրամետալուրգիական վերամշակման պրակտիկայում ամենապրոբլեմային խնդիրը բովման գործընթացի գազային արգասիքների վնասազերծումն է:

Սուլֆիդենային խտանյութերը, բացի ծծումբ պարունակող հիմնական բաղադրիչից՝ մոլիբդենիտից (MoS_2), պարունակում են նաև խալկոպիրիտ (CuFeS_2), պիրիտ (FeS_2), ռենիումի դիսուլֆիդ (ReS_2) և այլն: Ծծմբի ընդհանուր պարունակությունը Քաջարանի հանքահարստացուցիչ ֆաբրիկայի կողմից թողարկվող մոլիբդենային խտանյութում կազմում է 35,0...36,0 %, իսկ Ագարակի կոմբինատի խտանյութում՝ 33,6...34,0 %:

Արդյունաբերական պրակտիկայում մոլիբդենային խտանյութերի վերամշակումը մեծ մասամբ սկսվում է օքսիդացնող բովումից, որի ընթացքում խտանյութից գրեթե ամբողջությամբ հեռանում է ծծումբը՝ գազերի տեսքով: Բովված խտանյութում մնացորդային ծծումբը կազմում է 0,1...2,5 %՝ կախված գործընթացի իրականացնող վառարաններից:

Հետազոտությունների համար որպես ելանյութ օգտագործվել է Քաջարանի պղնձամոլիբդենային կոմբինատում թողարկվող ապրանքային մոլիբդենային խտանյութը: Օքսիդացնող բովման գործընթացի ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ մոլիբդենի դիսուլֆիդի և թթվածնի փոխազդման ռեակցիան սկսվում է 385 °C-ից, այնուհետև 425 °C-ից ինտենսիվորեն ընթանալով, ավարտվում է 580 °C-ում [1]:

Խտանյութում առկա ծծմբային միացությունները, փոխազդեցության մեջ մտնելով թթվածնի հետ, առաջացնում են համապատասխան մետաղների օքսիդներ և ծծմբային գազ՝



Օքսիդային միացություններից ամենադյուրահալը՝ Re_2O_7 -ը ($t_{\text{հալմ.}} = 297^\circ\text{C}$ և $t_{\text{եռմ.}} = 363^\circ\text{C}$) տաքացման ընթացքում ինտենսիվորեն անցնում է գազային ֆազ և ծխագազերի ու փոշու հետ միասին հեռանում բովման ագրեգատից: Ճանապարհին, նախքան ծծմբային գազի վնասազերծումը,

գազային արգասիքներից նախ որսվում է փոշին ու հետ ուղարկվում դեպի բովման ագրեգատ, այնուհետև առանձին սխեմայով կորզվում է ռենիումի օքսիդը: Մնացած գազային արգասիքները, SO_2 -ից բացի, կարող են մասամբ պարունակել նաև SO_3 , որի գոյացման համար որպես կատալիզատոր կարող են հանդես գալ պղնձի ու երկաթի օքսիդները և հատկապես մոլիբդենի եռօքսիդը [2]:

Ծծմբային գազերի օգտագործման առավել ձեռնտու տարբերակ է ընտրվել նրանց կլանումը NaOH -ի ջրային լուծույթով՝ նպատակ ունենալով ստանալ նատրիումի սուլֆատ, իսկ վերջինիս հետագա ածխաթերմիկ վերականգնումով՝ հանքահարստացման պրակտիկայում լայն պահանջարկ վայելող ու ներկայումս մեծ քանակությամբ Հանրապետություն ներկրվող նատրիումի սուլֆիդ (Na_2S) ազդանյութը:

Փոշեռսումից և ռենիումի օքսիդի կորզումից հետո գազերը վակուումային պոմպի օգնությամբ ուղղվում են դեպի NaOH -ի լուծույթով լի սարքը՝ հաջորդաբար միացված աշտարակներից, որոնց մեջ նախապես տեղադրվում են 20...25 մմ երկարությամբ և 4...6 մմ տրամագծով ապակյա խողովակներ՝ գազ-լուծույթ շփման մակերեսի մեծացման նպատակով: Աշտարակներում լուծույթի միջավայրը (pH) պարբերաբար ստուգվում է համապիտանի ինդիկատորային թղթի օգնությամբ: Լուծույթի չեզոքանալը նշանակում է, որ այն արդեն հագեցել է SO_2 գազով: Այդ դեպքում տվյալ աշտարակն անջատվում է հաջորդական շղթայից, և գործընթացը շարունակվում է հաջորդ աշտարակներում: Տեխնոլոգիայի լիարժեքությունն ապահովելու նպատակով հետազոտվել է ծծմբային գազի լուծելիության աստիճանը՝ կախված NaOH -ի կոնցենտրացիայից: Պարզվել է, որ ծծմբային գազերի արդյունավետ կլանման համար բավարար է NaOH -ի 5 %-անոց լուծույթը:

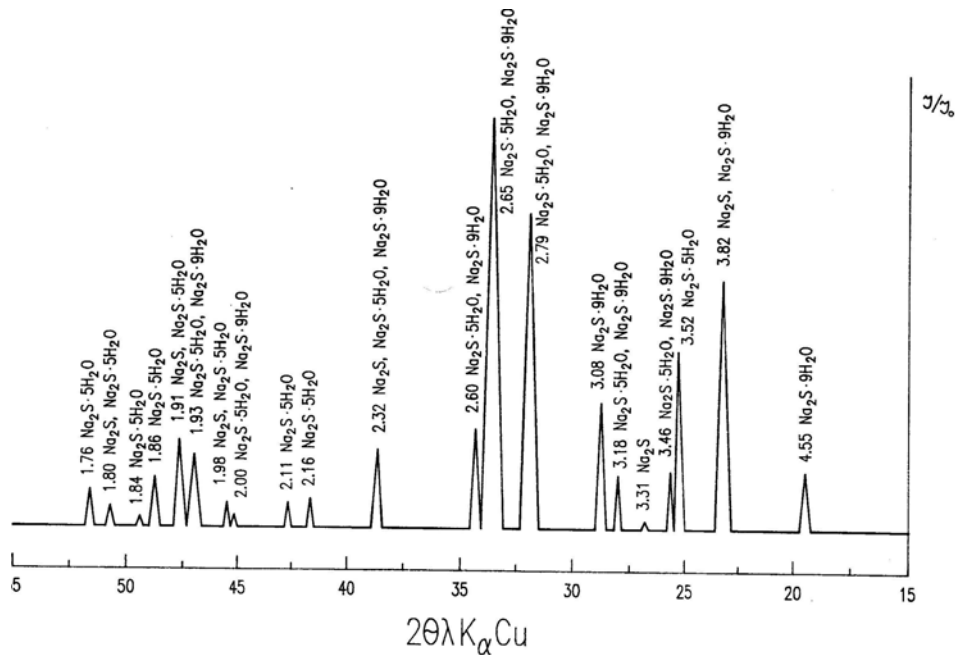
Ստացված չեզոք լուծույթները բյուրեղացման են ենթարկվել սենյակային ջերմաստիճանում, լայն ապակյա բյուրեղացուցիչում, 48 ժամվա ընթացքում: Ստացված թափանցիկ բյուրեղները ենթարկվել են ռենտգենակառուցվածքային հետազոտության (DPOH-2,0): Նմուշի նկարահանումն իրականացվել է $\text{Cu K}\alpha$ - ճառագայթմամբ՝ Հեյկեր-Մյուլլերի իոնիզացիոն հաշվիչով: Վերլուծությամբ պարզվել է, որ այն գլաուբերյան աղ է (Na_2SO_4 և $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$):

Մնացորդային H_2O խմբի հեռացման նպատակով ստացված աղը չորացվել է 230°C - ում և անմիջապես ենթարկվել ռենտգենակառուցվածքային վերլուծության [3], որից պարզվել է, որ այն միայն անջուր Na_2SO_4 է՝ $d_\alpha = 3,92 \cdot 10^{-10}$ մ; $3,75 \cdot 10^{-10}$ մ; $3,47 \cdot 10^{-10}$ մ; $2,79 \cdot 10^{-10}$ մ; $2,62 \cdot 10^{-10}$ մ միջհարթությունային հեռավորության բնորոշ գծերով:

Նատրիումի սուլֆիդի (Na_2S) ստացման համար անջուր աղը ենթարկվել է ածխաթերմիկ վերականգնման ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2$): Որպես վերականգնիչ օգտագործվել է լամպային մուրը: Նատրիումի սուլֆատի և լամպային մրի համապատասխան բաղադրությամբ խառնուրդը գրաֆիտե տիգելի մեջ տաքացվել է էլեկտրական վառարանում 950°C - ում 1 ժամ տևողությամբ, որից հետո ջերմաստիճանը իջեցվել է մինչև 150°C և տիգելը դուրս է բերվել վառարանից: Վերականգնված աղը, բացի նատրիումի սուլֆիդից, պարունակում է նաև գործընթացի ընթացքում երկրորդական ռեակցիաների հետևանքով գոյացող այլ խառնուրդներ ($0,5...2,5\%$ Na_2SO_3 , $1...3\%$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $5...13\%$ Na_2CO_3 , մինչև 15% չլուծվող նյութեր և մինչև 8% ավելցուկային ածուխ [4]): Այդ խառնուրդներից մաքրելու նպատակով, վերականգնված արգասիքը մշակվել է ջրով ($\sim 60^\circ\text{C}$),

այնուհետև գտելուց հետո լուծույթը նորից է ենթարկվել բյուրեղացման փակ խոնավագերծիչի մեջ, սենյակային ջերմաստիճանում ($20...25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

Ռենտգենակառուցվածքային վերլուծության արդյունքների համադրումը նատրիումի սուլֆիդի ստանդարտ տվյալների հետ (նկ., աղ.) ցույց է տալիս, որ սինթեզված նյութը փոփոխական բաղադրության տեխնիկական ծծմբային նատրիում է (նատրիումի սուլֆիդ) $\text{Na}_2\text{S} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1...9$):



Նկ. Սինթեզված նատրիումի սուլֆիդի դիֆրակտոգրամը

Այդ մասին է վկայում դիֆրակտոգրամի վրա արտահայտված բազմապիսի առավելագույնների համակարգի գոյությունը, որոնցից խումբ առ խումբ նմանեցված են ինչպես անջուր նատրիումի սուլֆիդի, այնպես էլ 5 ու 9 բաժին կապակցված ջրով սուլֆիդների ստանդարտ ռենտգենաչափական տվյալների հետ: Դա նույնպես համաձայնեցվում է [4] գրականության տվյալների և ԳՕՍՏ 596 - 89 - ի հետ [5]:

Այսպիսով, փորձարարական ճանապարհով գտնված է մոլիբդենային խտանյութերի բովման գործընթացում գոյացող ծծմբային գազերի օգտագործումով նատրիումի սուլֆիդի հանքահարստացման ֆաբրիկաների կողմից լայն պահանջարկ ունեցող հարստացուցիչ ազդանյութի ստացման եղանակը:

Փորձարարական նատրիումի սուլֆիդի ռենտգենակառուցվածքային վերլուծության տվյալների համադրումը ստանդարտ տվյալների հետ 2(= 15°...55° միջակայքում (λ K_α Cu)

Միներալաձև արգասիք		Ստանդարտ միացությունների տվյալները								
		Na ₂ S [3]			Na ₂ S · 5 H ₂ O [3]			Na ₂ S · 9 H ₂ O [3]		
$d_{\alpha}, 10^{-10}\text{Å}$	J/J ₀	$d_{\alpha}, 10^{-10}\text{Å}$	J/J ₀	hKI	$d_{\alpha}, 10^{-10}\text{Å}$	J/J ₀	hKI	$d_{\alpha}, 10^{-10}\text{Å}$	J/J ₀	hKI
4,55	14							4,39	40	201
3,82	60	3,776	62	111				3,77	50	202
3,52	44				3,50	80	130			
3,46	14				3,46	5	112	3,50	10	212
3,31	2	3,269	5	200						
3,18	13				3,25	60	131;200	3,21	90	004;221
3,08	31							3,11	40	300
2,79	77				2,73	50	221;132	2,80	100	302
2,65	100				2,62	100	023	2,64	60	204
2,60	24				2,59	100	202;113	2,61	30	223;320
2,32	19	2,312	100	220	2,25	60	151;240	2,33	20	400
2,16	7				2,18	30	241;004			
2,11	6				2,13	5	310;043			
2,00	3				2,06	40	311;152	2,00	10	413
1,98	6	1,971	16	311	2,03	10	223;061			
1,93	18				1,998	29	242	1,945	50	206;315
1,91	21	1,888	1	222	1,911	20	330;312			
1,86	12				1,872	10	062;331			
1,84	2				1,845	5	134			
1,80	5	1,635	12	400	1,802	20	204			
1,76	9				1,778	10	044;243			

Առաջարկվող գործընթացի հետագա ներդրումը արտադրության մեջ հնարավորություն կընձեռի միաժամանակ լուծել ծծմբային գազերի վնասագերծման, դեֆիցիտ Na₂S-ի ստացման և այդպիսով, խտանյութում պարունակող ծծմբի լիակատար օգտագործման հարցը:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. Սարգսյան Լ.Ե., Հովհաննիսյան Ա.Մ., Ղուկասյան Ժ.Հ. Քաջարանի մոլիբդենային խտանյութի բովման պրոցեսի ուսումնասիրությունը դիֆերենցիալ թերմիկ եղանակով // ՀՀ ԳԱԱ Տեղեկագիր, գիտ. երկրի մասին.- 1995. - Հ. XLVIII, 2- 3.- Էջ 126-127.
2. Зеликман А. Н. Молибден. – М.: Металлургия, 1970.- 440 с.
3. Американская рентгенометрическая картотека. – ASTM (США).

4. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений и солей. – Л.: Гос.хим.изд., 1956. – 352 с.
5. ГОСТ 596 - 89. Натрий сернистый технический (натрия сульфид). Технические условия.

ՀղձՀ. Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 17.02.1999:

А. М. ОГАНЕСЯН, Ж. Г. ГУКАСЯН, Л. Е. САРКИСЯН

**ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФИДА НАТРИЯ ИЗ СЕРНИСТЫХ
ГАЗОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ОБЖИГА
МОЛИБДЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**

Приводятся технологические особенности процесса получения дефицитного флотореагента – сульфида натрия из обжиговых газов, образующихся при пирометаллургической переработке сульфидных молибденовых концентратов. Показана возможность обезвреживания серосодержащих газовых выбросов и утилизации серы, как немаловажного компонента рудного сырья.

**A. M. HOVHANNISSYAN, Zh. H. GHUKASSYAN,
L.E. SARKISSYAN**

**OBTAINING OF SODIUM SULPHIDE FROM SULPHURIC DIOXIDE FORMING IN THE
PROCESS OF MOLYBDENUM
CONCENTRATE ROASTING**

Technological properties of such a deficit flotation reagent as sodium sulphide obtaining from the roaster gases formed at the pyrometallurgical processing of sulphide molybdenum concentrates have been adduced. The possibility of sulphur bearing gaseous effluents and sulphur utilization as the necessary component for ore raw materials has been reflected.