

Ս.Գ.ԱՂԲԱԼՅԱՆ, Ա.Հ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ֆ.Հ. ԶԱՔԱՐՅԱՆ,
Մ.Ղ. ԶՈՒՌԱՉՅԱՆ

ՔԱԶԱՐԱՆԻ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻՏԱՅԻՆ ԽՏԱՆՅՈՒԹԻ ԹՐՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՅԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԵՎ ՕՊՏԻՄԱԼ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Հետազոտվել և որոշվել են տեղական մոլիբդենիտային խտանյութի օքսիդացնող թրծման օպտիմալ պարամետրերը: Ուսումնասիրվել է օդի թթվածնով և մոլիբդենի եռօքսիդով մոլիբդենիտի օքսիդացման ռեակցիաների արագությունը՝ կախված ջերմաստիճանից: Պարզաբանվել են ընթացող ռեակցիաների բնույթը, ընթացաշրջանները և խառնուրդների օքսիդացման պայմանները:

Առանցքային բառեր. մոլիբդենիտ, խտանյութ, թրծում, օքսիդ, ֆազ, անհիդրիդ, եռակալում, կորզում:

Մոլիբդենի սուլֆիդային խտանյութերի օքսիդացման ռեակցիաները բարդ հետերոգեն գործընթացներ են, որոնց ուսումնասիրումն ունի գիտական և գործնական մեծ նշանակություն: Այս տիպի ռեակցիաների արագությունը կախված է սուլֆիդի մակերևույթին առաջացող օքսիդի շերտի բնույթից: Եթե այդ շերտը ծակոտկեն է, ապա գործընթացի արագությունը վերահսկվում է քիմիական ռեակցիայով, իսկ եթե ծակոտկեն չէ՝ դիֆուզիայով [1]:

Մոլիբդենիտային խտանյութի թրծման գործընթացում ընթանում են մի շարք քիմիական ռեակցիաներ, որոնք բաժանվում են չորս խմբի [2].

- մոլիբդենիտի օքսիդացում թթվածնով մինչև մոլիբդենի եռօքսիդ;
- մոլիբդենիտի և մոլիբդենի եռօքսիդի երկրորդային փոխազդեցություն՝ մոլիբդենի երկօքսիդի առաջացումով;
- ուղեկցվող սուլֆիդային միներալների (պիրիտ, խալկոպիրիտ և այլն) օքսիդացում՝ օքսիդների և սուլֆատների ստացմամբ;
- մոլիբդենի եռօքսիդի և խառնուրդների օքսիդային միացությունների (օքսիդներ, սուլֆատներ, կարբոնատներ) միջև փոխազդեցություն՝ մոլիբդատների առաջացմամբ:

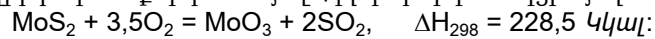
Կինետիկական հետազոտությունների համար օգտագործված սարքը հավաքված է հոսանուտ տարբերակով և հնարավորություն է տալիս որոշել հեռացող գազերի բաղադրությունը: Խտանյութը բարակ շերտով տեղադրվել է կվարցե նավակի մեջ: Տաքացման ժամանակ անջատվող SO_2 , SO_3 գազերի անալիզը կատարվել է ԼԽՄ-80 խրոմատոգրաֆի միջոցով՝ օգտագործելով □Պոլիսորբ-1□ սորբենտը: Պինդ փորձանմուշների բաղադրությունն ուսումնասիրվել է քիմիական վերլուծության և ռենտգենոգրաֆիկ մեթոդներով: Օդը, նախքան ռեակտոր մտնելը, չորացվել է:

Օգտագործվել է Քաջարանի մոլիբդենիտային խտանյութ՝ հետևյալ բաղադրությամբ. Mo - 51,8%; Cu - 0,44%; Fe - 1,8%; S - 35,67%; SiO_2 - 6,90%; Al_2O_3 - 0,82%; CaO - 0,75%; Re - 0,025%, այլ խառնուրդներ՝ 1,82 %: Խտանյութը նախապես ֆլոտոռեագենտներից մաքրվել է CCl_4 -ով լվանալով:

Պղինձը խտանյութի մեջ գտնվում է խալկոպիրիտի և երկրորդային սուլֆիդի ձևով, երկաթը՝ խալկոպիրիտի և պիրիտի, իսկ ռենիումը՝ իզոմորֆ խառնուրդ է մոլիբդենիտի մեջ:

Մոլիբդենիտի սկզբնական բոցավառման ջերմաստիճանը կախված է մասնիկի չափից. 2...7 մկմ չափերի դեպքում այն ամբողջությամբ օքսիդանում է 320° C – ում: Խոնավ օդում բոցավառման ջերմաստիճանն ավելի ցածր է:

Խտանյութի նկատելի օքսիդացում չոր օդի թթվածնով սկսվում է 360° C-ից, իսկ 500° C – ից բարձր ջերմաստիճանում մոլիբդենիտը ինտենսիվ կերպով օքսիդանում է առաջացնելով մոլիբդենի եռօքսիդ հետևյալ էկզոթերմիկ ռեակցիայով.



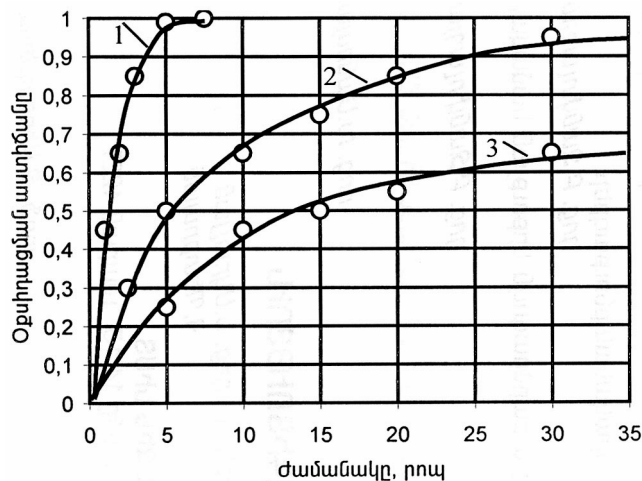
Այս ռեակցիան անդարձելի է և ընթանում է նույնիսկ թթվածնի փոքր կոնցենտրացիայի պայմաններում:

Օքսիդացման առաջին արգասիքները մոլիբդենի ցածր կարգի օքսիդներն են, որոնք թթվածնի ավելցուկի պայմաններում աննկատելի են:

Օքսիդացման գործընթացում մոլիբդենիտի մասնիկը պատվում է առաջացած մոլիբդենի եռօքսիդի թաղանթով: Այդ իսկ պատճառով ռեակցիայի արագությունը որոշվում է օքսիդացած թաղանթի կառուցվածքով, որի միջով թթվածինը և ծծմբային գազը դիֆուզվում են հակառակ ուղղություններով:

400 °C ջերմաստիճանում առաջանում է ամուր օքսիդային թաղանթ, և ռեակցիայի արագությունը որոշվում է պինդ թաղանթի միջով գազերի դիֆուզիայի արագությամբ:

Օքսիդային թաղանթը 550...600° C-ում ծակոտկեն է և չի արգելակում ռեակցիայի ընթացքին: Միներալի օքսիդացման արագությունը 600 °C-ում կազմում է մոտ 0,009 մմ/ր: Մոլիբդենիտի օքսիդացման ռեակցիայի բարձր ջերմային էֆեկտն ապահովում է մոլիբդենիտային խտանյութի թրծման գործընթացի իրականացումն ամբողջությամբ: Նկարում բերված են Քաջարանի մոլիբդենիտային խտանյութի օդի թթվածնով օքսիդացման կինետիկական կորերը 450...600 °C ջերմաստիճանային տիրույթում:

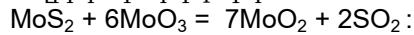


Նկ. Մոլիբդենիտային խտանյութի օքսիդացման արագությունը կախվածությունը ջերմաստիճանից. 1- 600 °C; 2 – 500 °C; 3 – 450 °C

Կորերը ցույց են տալիս, որ 600 °C –ում ռեակցիան ընթանում է մեծ արագությամբ:

Սուլֆիդներն օքսիդանում են իրենց բնական ջերմաստիճանից բարձր ջերմաստիճանում: Մոլիբդենիտն ունի համեմատաբար ցածր բնական ջերմաստիճան, որը մոտ է պիրիտի և խալկոզինի բնական ջերմաստիճաններին:

Օդի մուտքի բացակայության դեպքում՝ 550...600 °C ջերմաստիճանում կիսայրուքում առաջանում է մոլիբդենի երկօքսիդ՝

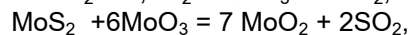
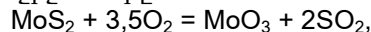


Ուսումնասիրվել է MoS_2 -ի և MoO_3 -ի փոխազդեցության ռեակցիայի արագությունը հելիումի միջավայրում, 500 °C, 600 °C և 700 °C ջերմաստիճաններում, խառնուրդի $\text{MoS}_2 + 6\text{MoO}_3$ հարաբերության պայմաններում: Արդյունքները բերված են աղյուսակում:

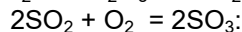
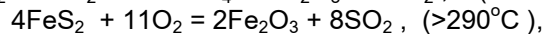
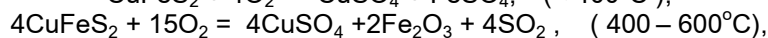
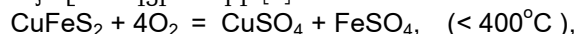
Ժամանակը, <i>t</i>	Փոխազդված MoS_2 -ի քանակը, %		
	500°C	600°C	700°C
50	9,0	35	85
100	10	55	90
150	13	65	92
200	15	68	93
250	18	70	97

Ինչպես տեսնում ենք, 50 րոպեում և 600°C – ում ռեակցիայի մեջ է մտնում 35% MoS_2 , իսկ 700°C – ում՝ մոտավորապես 85 %:

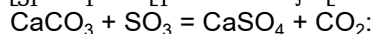
MoO_2 -ի առաջացումը նկատվում է սկզբնական շրջանում, երբ արտաքին շերտում առաջացած MoO_3 – ը փոխազդում է ներսի շերտում գտնվող MoS_2 -ի հետ: Երբ MoS_2 - ի հիմնական մասը փոխակերպվում է MoO_2 – ի, վերջինս օքսիդանում է օդի թթվածնով և փոխարկվում MoO_3 – ի: Հետևաբար՝ MoS_2 -ի օքսիդացման գործընթացն ընդգրկում է հետևյալ ընթացաշրջանները.



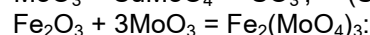
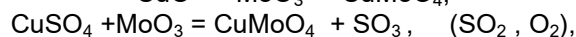
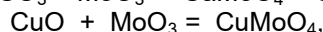
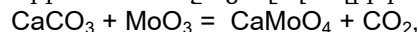
Մոլիբդենիտային խտանյութի օքսիդացնող թրծման ժամանակ 400...600°C - ում օքսիդանում են նաև պիրիտը և խալկոպիրիտը՝ առաջացնելով օքսիդներ և մասամբ սուլֆատներ, ըստ հետևյալ ռեակցիաների [3].



Առաջանում է նաև կալցիումի սուլֆատ՝ հետևյալ ռեակցիայով.



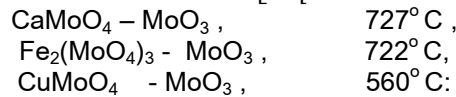
500...630 °C– ում մոլիբդենի եռօքսիդը փոխազդում է նաև օքսիդների, կարբոնատների և սուլֆատների հետ՝ առաջացնելով մոլիբդատներ.



Կալցիումի սուլֆատը պինդ ֆազում, 750°C-ից բարձր ջերմաստիճանում, փոխազդում է MoO_3 -ի հետ՝ առաջացնելով կալցիումի մոլիբդատ:

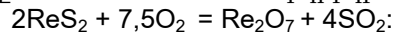
Թրծված խտանյութում մոլիբդատների առկայությունն այն դարձնում է ավելի դյուրահալ, նույնիսկ MoO_3 -ի հալման ջերմաստիճանից ցածր (795 °C), ինչը բացատրվում է մոլիբդենի եռօքսիդ - մոլիբդատ էվտեկտիկայի առաջացմամբ:

T- հալ. էվտ.



Խտանյութում գտնվող SiO_2 -ը չի փոխազդում մոլիբդենի օքսիդների հետ:

Ռենիումի սուլֆիդը օքսիդանում է՝ առաջացնելով Re_2O_7 , ReO_3 , ReO_2 օքսիդներ, որոնց եռման ջերմաստիճանները համապատասխանաբար հավասար են 359 °C, 620 °C, 2977 °C, հետևաբար ռենիումը հեռանում է Re_2O_7 անհիդրիդի ձևով.



Ռենիումի լրիվ հեռացման առաջին պայմանն է՝ բացառել խտանյութի եռակալումը, ցածր օքսիդների, պերոքսիդների՝ $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2$ և այլնի առաջացումը:

Մոլիբդենիտային խտանյութերի թրծումը, որը կիրառվում է անկախ նրանից, թե ինչ նյութ են ուզում ստանալ, պայմանավորված է ծծմբի հեռացումով: Առաջնային խնդիրն է՝ առանց մոլիբդենի մեծ կորստի ստանալ ծծմբի և գունավոր մետաղների կոնդիցիոն պարունակությամբ այրված խտանյութ, և միայն դրանից հետո ապահովել ռենիումի լրիվ կորզումը:

Հայտնի է, որ արտադրությունում մոլիբդենիտային խտանյութերի թրծումը բազմահատակ և պտտվող վառարաններում ապահովում է ռենիումի հեռացումը խտանյութից միայն 50...60% -ով, մնացած մասը մնում է թրծված խտանյութի մեջ [4]: Ջերմաստիճանի բարձրացման հետ ռենիումի հեռացումը գազային ֆազ ինտենսիվանում է, սակայն սկսվում է նաև խտանյութի եռակալումը:

Ռենիումի կորզման լավ պայմաններ կարելի է ստեղծել վառարանների վերջնամասի ծխազագերը առանձնացնելով, ինչը կապահովի մշակվող գազերի քանակի պակասեցում 4...5 անգամ և, միաժամանակ, կբարձրացնի ռենիումի կոնցենտրացիան հեռացող գազերում: Կցածրանա նաև գազերի փոշոտվածությունը և SO_2 - ի կոնցենտրացիան: Անհրաժեշտ է օգտագործել ցիկլոններ, պարկային ֆիլտր, ինչպես նաև էլեկտրոֆիլտր, թաց շերտափեղկային փոշեռսիչներ: Լուծույթներից Re -ը նպատակահարմար է կորզել լուծահանման տեխնոլոգիայով՝ էլեկտրոդիալիզային վերջավորությամբ:

Հետագա օգտագործումից կախված՝ թրծված խտանյութին ներկայացվում են տարբեր պահանջներ. եթե այն պետք է ենթարկվի հիդրոմետալուրգիական վերամշակման (NH_4OH), ապա չպետք է պարունակի MoO_2 , MoS_2 , CaMoO_4 , PbMoO_4 և FeMoO_4 , որոնք գործնականում անլուծելի են ամոնիակի ջրային լուծույթում: Թրծման գործընթացը պետք է ընթանա այնպիսի պայմաններում, որոնք կապահովեն MoS_2 -ի և MoO_2 -ի լրիվ օքսիդացումը MoO_3 -ի և նշված մոլիբդատների բացակայությունը: Այս դեպքում խտանյութի թրծումը պետք է կատարել 580...590 °C - ում, ինտենսիվ խառնումով, ինչը կապահովի նաև խտանյութի մանրահատիկայնությունը:

Պողպատների արտադրության համար օգտագործվելիք թրծված խտանյութերին ներկայացվում են հետևյալ պահանջները. գունավոր մետաղների ցածր պարունակություն, սուլֆիդային և սուլֆատային ծծմբի (MoS_2 , CaSO_4 , CuSO_4 , MgSO_4 և այլ) բացակայություն ($\sim 0,1\%$): Թրծված խտանյութը պետք է լինի հատիկավորված, հատիկների չափը՝ 5...50 մմ: Այն պետք է լինի 80 %-ից ոչ պակաս, հետևաբար, խտանյութի թրծումը նպատակահարմար է իրականացնել 620 °C - ում:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. **Habashi F.** Principles of EXTRACTIVE METALLURGY. V.1. General Principles. - New York, 1969. - 295 p.
2. **Зеликман А.Н.** Молибден. - М.: Металлургия, 1970. - 438 с.
3. Химия и технология редких и рассеянных элементов / Под ред. **К.А. Большакова.** - Ч.3 - М.: Высш. школа, 1976. - 320 с.
4. Металлургия рения // Труды III Всесоюзного совещания по проблеме рения. Ч.1. -М. : Наука, 1970. - 136 с.

ՀՊՃՀ: Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 07.10.2003:

С.Г. АГБАЛЯН, А.О. ОВСЕПЯН, **Ф.А. ЗАКАРЯН**, М.К. ЗУРНАЧЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ОБЖИГА КАДЖАРАНСКОГО МОЛИБДЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Исследованы и определены оптимальные параметры окислительного обжига молибденитового концентрата. Изучены скорости реакций окисления молибденита кислородом воздуха и триоксидом молибдена в зависимости от температуры. Пояснены характер и стадии протекающих реакций, условия окисления примесей.

S.G. AGHBALYAN, A.H. HOVSEPYAN, **F.H. ZAKARYAN**,
M. GH.ZURNACHYAN

OPTIMUM PARAMETER RESEARCH AND DEFINITION OF KAJARAN MOLYBDENITE CONCENTRATE ANNEALING PROCESSES

The optimum parameters of molybdenite concentrate oxididization annealing are examined and specified. The temperature dependence on reaction rates of molybdenite oxidization by air oxygen and molybdenum trioxide is investigated. The character proceeding reaction stages and impurity oxidation conditions are interpreted.