

Ա.Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

ԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ՊԵՐՌԵՆԱՏԻ ԿՈՐԶՈՒՄԸ ՄՈԼԻԲԴԵՆԱՅԻՆ ԽՏԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՏԱՐԲԱԼՈՒԾՄԱՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ԵՎ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ԴԻՍՈՅՈՒՄԸ

Հետազոտված է տեղական մոլիբդենային խտանյութերի ուղղակի էլեկտրաքիմիական տարրալուծման մոլիբդատ-ռենատ լուծույթներից ամոնիումի պերռենատի կորզման և հետագա ջերմային դիսոցման գործընթացը ռենիումի մաքուր երկօքսիդի ստացման նպատակով: Ջերմաձանրաչափական և դիֆերենցիալ-թերմիկական վերլուծության մեթոդով բացահայտված է պերռենատ(երկօքսիդ փոխակերպման մեխանիզմը:

Առանցքային բառեր. խտանյութ, տարրալուծում, ամոնիումի պերռենատ, դիֆերենցիալ-թերմիկական վերլուծություն, ռենիումի երկօքսիդ:

Չանգեզուրի և Ագարակի ՊՄԿ-ներում թողարկվող մոլիբդենային խտանյութերն աչքի են ընկնում թանկարժեք ռենիումի բարձր պարունակությամբ (համապատասխանաբար 250 և 400 գ/տ): Ընդ որում՝ ռենիումի մշտական ուղեկցությունը մոլիբդենին պայմանավորված է ReS_2 -ի իզոմորֆ լուծելիությամբ MoS_2 -ի բյուրեղային ցանցում (մոլիբդենի քառավալենտ իոնի շառավիղը $0,68 \cdot 10^{-10}$ մ է, իսկ ռենիում-իոնինը՝ $0,56 \cdot 10^{-10}$ մ [1]):

Ռենիումի բարձր կոնցենտրացիան խտանյութերում պայմանավորում է դրանց ուղղակի հիդրոմետալուրգիական վերամշակման գործընթացների կիրառման խիստ անհրաժեշտությունը, քանի որ ավանդական տեխնոլոգիաների դեպքում բովման ընթացքում ռենիումը 363°C -ից սկսած օքսիդանում է մինչև Re_2O_7 և հեռանում գոյացող SO_2 գազերի հետ [2,3] (փոշեռսման համակարգերի օգնությամբ լավագույն դեպքում կորզվում է ամբողջ ռենիումի միայն 60...70%-ը): Մյուս կողմից, ներկայումս, երկրագնդի կլիմայի գլոբալ տաքացման պայմաններում ջերմոցային գազերի (տվյալ դեպքում SO_2 -ի) արտանետման դեմ պայքարի մեթոդների խստացումն ընդհանրապես նորովի մոտեցումներ է պահանջում խտանյութերի վերամշակման համար:

Այդ տեսակետից տեղական մոլիբդենիտային խտանյութերի լիազումար հիդրոմետալուրգիական վերամշակման գործընթացներում ուղղակի էլեկտրաքիմիական տարրալուծման մեթոդի կիրառումը [4] հնարավորություն է ընձեռում ինչպես մոլիբդենին համընթաց ռենիումի կորզումը նվազագույն կորուստներով, այնպես էլ շրջակա միջավայրի պահպանության առավելագույնս ապահովումը:

Աշխատանքի նպատակն է՝ հետազոտել Ագարակի խտանյութի էլեկտրաքիմիական տարրալուծման մոլիբդատ-ռենատային մայրակ-լուծույթից էքստրակցի-այի եղանակով մոլիբդենի ընտրողաբար տարանջատումից մնացած ռենիումով հարուստ լուծույթից (հաշվարկային 20 մգ/լ Re) ամոնիումի պերռենատի կորզման գործընթացը և վերջինիս ջերմային քայքայումը (ռենիումի մաքուր երկօքսիդի ստացման համար)՝ կիրառելով ջերմաձանրաչափական և դիֆերենցիալ-թերմիկական վերլուծության մեթոդը:

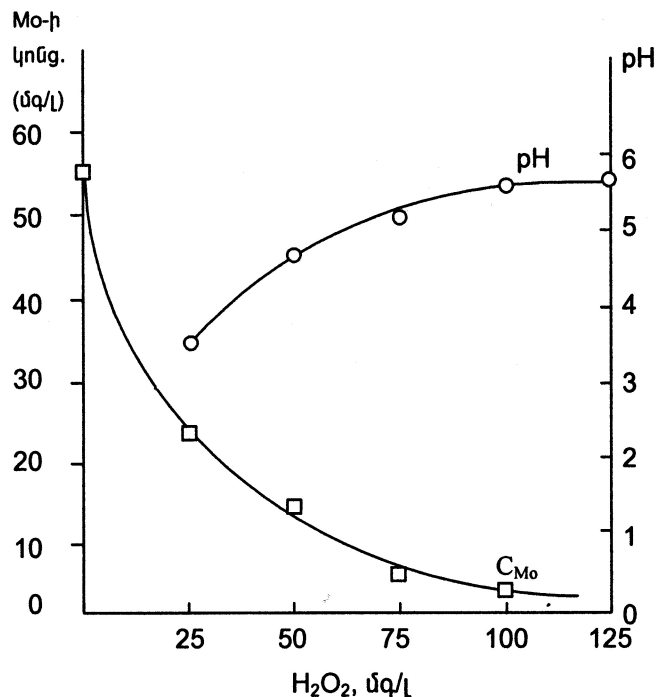
Հետազոտվող էլային լուծույթում ($\text{pH}=1,5$) ռենիումը հանդես է գալիս նատրիումի պերռենատի տեսքով (NaReO_4): Ատոմա-աբսորբցիոն վերլուծության տվյալներով դրանում հայտնաբերվել է նաև միջև 55 մգ/լ մոլիբդեն: Վերջինիս հեռացումը ամբողջովին

մոլիբդենագուրկ լուծույթ ունենալու նպատակով կատարվել է ջրածնի պերօքսիդի միջոցով, որը մոլիբդենի նստվածք է գոյացնում և անջատվում լուծույթից: Իսկ հիդրօքսիլ-իոնները, մասամբ կլանելով ուժեղ թթվային լուծույթից ջրածնային կատիոններ, գոյացնում են ջրի մոլեկուլներ՝



ու մեծացնում լուծույթի թթվայնության ցուցչի արժեքը:

Հավելվող օքսիդիչի կոնցենտրացիայից կախված՝ լուծույթի՝ մոլիբդենից մաքրման աստիճանը զուգահեռաբար գնահատվել է նաև համադրելով pH-ի մեծության փոփոխության հետ (նկ.1):

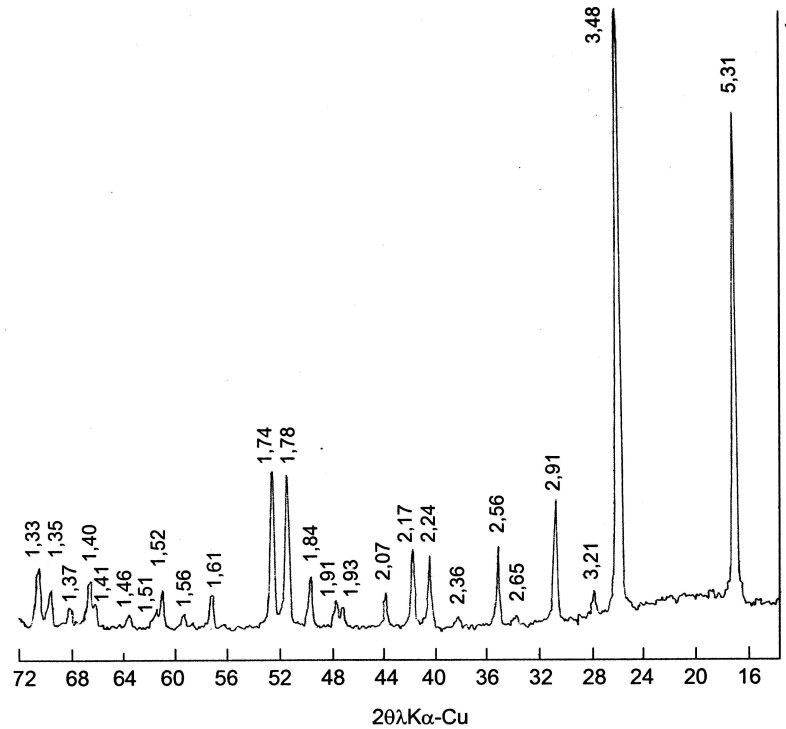


Նկ.1. Ելային լուծույթում մոլիբդենի կոնցենտրացիայի և pH-ի կախումը օքսիդիչի հավելման քանակությունից

Ինչպես երևում է նկ.1-ում բերված գրաֆիկներից, ջրածնի պերօքսիդի մինչև 125 մգ/լ ավելացումով ձեռք է բերվում մոլիբդատ իոնների գրեթե ամբողջովին նստեցում, ինչը հաստատվում է լուծույթի pH-ի մեծացմամբ՝ մինչև 5,5 արժեքի: Ընդ որում՝ մաքրման գործընթացը սկզբնական շրջանում ընթանում է կինետիկական ռեժիմում բարձր արագությամբ, որն աստիճանաբար պակասում է մոլիբդենի կոնցենտրացիայի նվազմանը զուգընթաց:

Մաքրված լուծույթից ամոնիումի պերտենատի նստեցումը կատարվել է ամոնիումի քլորիդի օգնությամբ՝ հավելելով այն ստեխիոմետրիկ քանակության 10 %-ի ավելցուկով: Ստացված ամոնիումի պերտենատը այնուհետև ենթարկվել է ռենտգենաֆազային վերլուծության (ԺՀԿՑ-2,0, Cu K_α-ճառագայթմամբ): Դիֆրակտոգրի

(նկ.2) վրա հստակորեն երևակվում են պերոենատի (NH_4ReO_4) բնորոշ դիֆրակցիոն արտացոլումները $d_\alpha = 5,31 \cdot 10^{-10}$ մ; $3,48 \cdot 10^{-10}$ մ; $2,91 \cdot 10^{-10}$ մ; $2,56 \cdot 10^{-10}$ մ; $2,24 \cdot 10^{-10}$ մ և $1,78 \cdot 10^{-10}$ մ միջհարթությունային հեռավորություններով: Քիմիական վերլուծությամբ նույնպես պարզված է, որ ստացված նյութը ամոնիումի պերոենատն է:

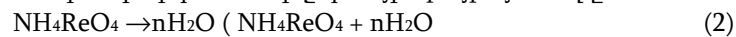


Նկ.2. Տարրալուծման լուծույթից սինթեզված ամոնիումի պերոենատի ռենտգենագիտական պատկերը

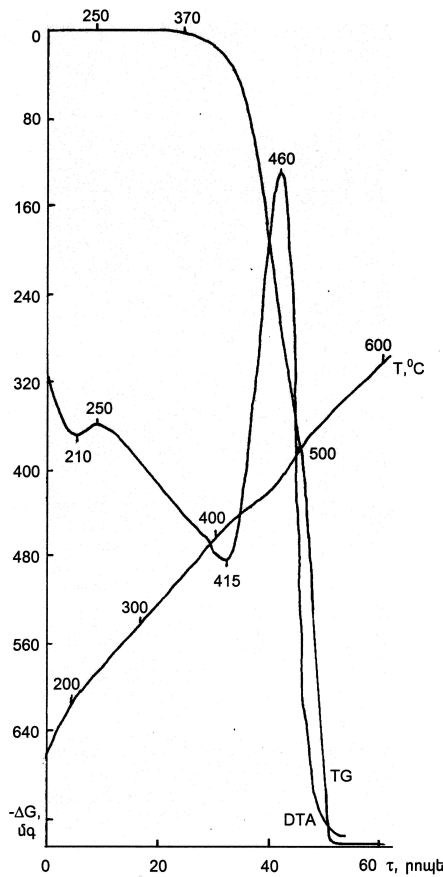
Ամոնիումի պերոենատի (NH_4ReO_4) ջերմային դիսոլյուզիայի կինետիկան և մեխանիզմը հետազոտվել են ջերմաձանրաչափական և դիֆերենցիալ-թերմիկական վերլուծության եղանակով «Պատուիկ, Պատուիկ, Էրդել» համակարգի Q-1500D դերիվատոգրաֆի (Հունգարիա) օգնությամբ: Փորձանմուշը տաքացվել է կերամիկական հալքանոթում, օդի միջավայրում, ջերմաստիճանի աճի $10^\circ\text{C}/\text{րոպե}$ անփոփոխ արագությամբ: Որպես էտալոն է ծառայել 1200°C -ում թրծված ալյումինի օքսիդը (Al_2O_3):

Ինչպես երևում է նկ.3-ից, ամոնիումի պերոենատի ջերմային դիսոլյուզիան ընթանում է երկփուլ ռեժիմով:

Գործընթացի առաջին փուլում, մինչև 250°C տաքացումը, տեղի է ունենում չնչին քանակությամբ խոնավության հեռացում նմուշից, որն առաջ է բերում համապատասխան ջերմակլանիչ էֆեկտ՝ DTA կորի վրա: $250 \dots 460^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային տիրույթը, որն ուղեկցվում է խորը ջերմակլանիչ էֆեկտով (մաքսիմում 415°C -ում), ակնհայտորեն պայմանավորված է ամոնիումի պերոենատի ջերմային քայքայումով ըստ



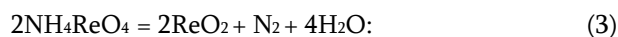
ռեակցիայի, իսկ նմուշի զանգվածի կորուստն արդյունք է այդ ջերմաստիճանային տիրույթում գոլորշու տեսքով անջատված ջրի հեռացման:



Նկ.3. Փորձարարական ամոնիումի պերռենատի ջերմային դիսոցման դերիվատոգիքը. T - նմուշի ջերմաստիճանը, TG - նմուշի զանգվածի փոփոխությունը, DTA - դիֆերենցիալ-թերմիկական վերլուծության կորը

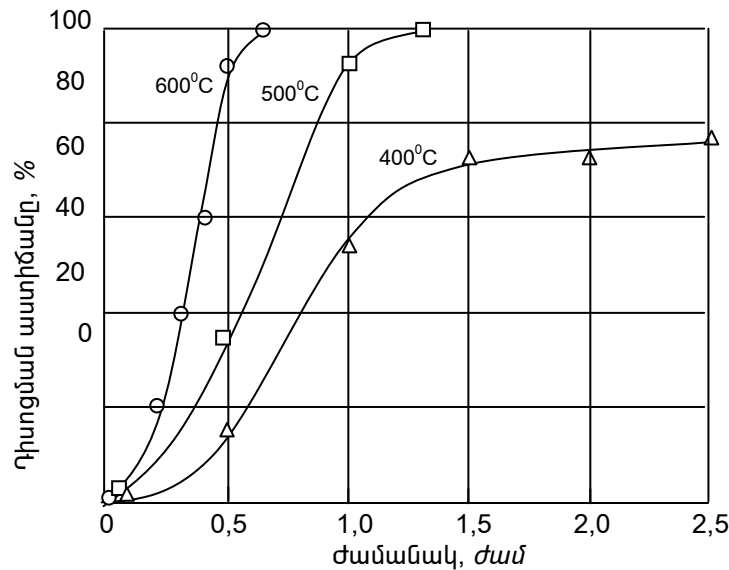
Ընդ որում, նմուշի զանգվածի դանդաղ փոփոխությունը սկզբնական ինկուբացիոն շրջանում (տես TG կորի 250...370 հատվածը), ուղեկցված բավականին մեծ ջերմակլանիչ էֆեկտով, բացատրվում է հին բյուրեղային կառուցվածքի փլուզման և նորի գոյացման համար անհրաժեշտ ակտիվացման էներգիայի արգելագծի հաղթահարման համար կլանվող ջերմության քանակով:

TG և DTA կորերի կտրուկ փոփոխությունները 460°C -ից բարձր ջերմաստիճաններում, հավանաբար, պայմանավորված են ամոնիումի պերռենատի ջերմային դիսոցմամբ՝



Նմուշի զանգվածի ընդհանուր կորուստը 725 $^{\circ}\text{C}$ -ով մեծ ճշտությամբ համապատասխանում է (3) ռեակցիայով անջատված գազային արգասիքների հաշվարկային քանակությանը:

Ըստ [5]-ի՝ ամոնիումի պերոենատը փոխակերպվում է երկօքսիդի մոտ 480°C -ում: Կինետիկական տեսակետից քայքայման պրոցեսն ավտոկատալիտիկ բնույթ ունի, բնորոշ ինկուբացիոն շրջանով, որն առավել հստակորեն է արտահայտված համեմատաբար ցածր ջերմաստիճաններում (նկ. 4):



Նկ. 4. Ամոնիումի պերոենատի դիսոցման կինետիկական կորերը

Ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգընթաց դիսոցման արագությունն աճում է, իսկ ինկուբացիոն շրջանի տևողությունը՝ նվազում:

Այսպիսով, ռենիումի բարձր պարունակությամբ տեղական մոլիբդենային խտանյութի ուղղակի էլեկտրաքիմիական տարրալուծման մոլիբդենով մաքրված լուծույթից ամոնիումի քլորիդով ռենիումն արդյունավետորեն կորզվում է պերոենատի տեսքով: Ամոնիումի պերոենատից ռենիումի երկօքսիդ ստանալու համար ջերմային քայքայման ջերմաստիճանը չպետք է լինի 480°C -ից ավելի բարձր:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. **Зеликман А.Н., Крейн О.Е., Самсонов Г.В.** Металлургия редких металлов.-М.: Металлургия, 1978.-560 с.
2. **Коленкова М.А., Крейн О.Е.** Металлургия рассеянных и легких редких металлов.-М.: Металлургия, 1977.-360 с.
3. **Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М.** Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Кн.3.-М.: МИСИС, 2003.-440 с.
4. **Սարգսյան Լ.Ե., Մինասյան Ա.Գ., Հովհաննիսյան Ա.Մ., Ղուկասյան Ժ.Հ.** Մոլիբդենի և ռենիումի կորզումը թթվային լուծույթներից սոդիում-դետոնիտի եղանակով // Հայաստանի ճարտարագիտական ակադեմիայի լրագրեր. – 2007. – Հ. 4, N 1. – էջ 81 - 84:
5. **Гузеева Т.И., Красильников В.А. и др.** Восстановление перрената аммония водородом из электролизера для производства фтора // Цветные металлы. – 2006. - N7. - С.71-76.

ՀՊՃՀ: Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 03.03.2009:

А.М. ОГАНЕСЯН

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРРЕНАТА АММОНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МОЛИБДЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И ЕГО ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ

Исследованы процессы извлечения перрената аммония из растворов прямого электрохимического выщелачивания местных молибденовых концентратов и его разложения с целью получения двуоксида рения. Методом термогравиметрического и дифференциально-термического анализов выявлен механизм перехода перренат → двуоксид.

Ключевые слова: концентрат, выщелачивание, перренат аммония, дифференциально-термический анализ, двуоксид рения.

A.M. HOVHANNISYAN

RECOVERY OF AMMONIUM PERRHENAT FROM MOLYBDENITE CONCENTRATE LEACHING SOLUTIONS AND ITS THERMIC DISSOCIATION

The recovery of ammonium perrenat from domestic molybdenite concentrate of direct electrochemical leaching molybdat-rhenat solutions and its dissociation process is investigated in order to obtain pure rhenium trioxide. By the method of thermogravimetric and differential-thermic analysis mechanism for perrenat → bioxide passage is discovered.

Keywords: concentrate, leaching, ammonium perrhenat, differential-thermic analysis, rhenium dioxide.