

Ս.Գ. ԱՐԲԱԼՅԱՆ, Ա.Հ. ՀՈՎՍԵԹՅԱՆ, Ս.Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻՍՑԻՆ ԽՏԱՆՑՈՒԹԵՐԻՑ ՀԻԴՐՈՄԵՏԱԼՈՒՐԳԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ
ԿԱՊԱՐԻ ՄՈԼԻԲԴԱՏԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ

Մոլիբդենիտային խտանյութերի վերամշակմամբ ստացված ամոնիումի մոլիբդատի նկապարի ագետատի լուծույթներից հիդրոմետալուրգիական եղանակով մշակվել է բարձր մաքրությամբ և ստեխիոմետրական բաղադրությամբ կապարի մոլիբդատի ստացման ժամանակակից տեխնոլոգիա: Կատարվել է կապարի մոլիբդատի ստացման թերմոդինամիկական վերլուծություն: Հիմնավորվել են գործընթացի լավարկված տեխնոլոգիական ռեժիմները:

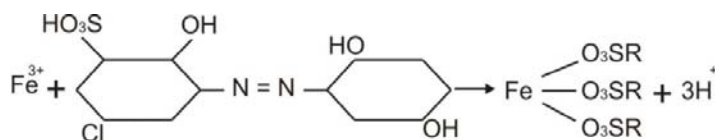
Առանցքային բառեր. հիդրոմետալուրգիա, մոլիբդենիտային խտանյութ, կապարի մոլիբդատ, մոնոքլուրեդ, ստեխիոմետրական բաղադրություն:

Կապարի մոլիբդատի մոնոքլուրեդները մեծ կիրառություն են գտել ակուստիկա-օպտիկական մոդուլատորներում և դեֆլեկտորներում, իոնային հաղորդիչներում, միջուկային սարքերում, որպես ցածր ջերմաստիճանային սցինտիլյատոր և այլն [1]:

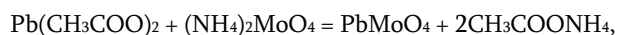
Կապարի մոլիբդատի մոնոքլուրեդի աճեցման մեթոդները բազմաթիվ են, սակայն առավել կիրառելի են Չոխրալսկու և Բրիջմանի մեթոդները, որոնք իրականացվում են բարձր ջերմաստիճանային (1100...1200°C) պայմաններում: Հաճախ կապարի մոլիբդատի մոնոքլուրեդներն ունենում են դեղին գունավորում, որը հիմնականում պայմանավորված է տարբեր ներխառնուկների (Co, Cr, Mn, Ni, Fe) առկայությամբ [2-4]: Նշված ներխառնուկները կարող են ներդրվել կապարի մոլիբդատի բյուրեղային ցանցում ելանյութերից: Բյուրեղի դեղին գունավորումը կապված է նաև կոմպոնենտների ստեխիոմետրական բաղադրության խախտման հետ, որն առաջանում է բաղադրիչ օքսիդների գոլորշիացման հետևանքով:

Աշխատանքի նպատակն է տեղական մոլիբդենիտային խտանյութերից մշակել բարձր մաքրությամբ ստեխիոմետրական բաղադրությամբ կապարի մոլիբդատի ստացման տեխնոլոգիա:

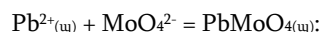
Նշված նպատակին հասնելու համար որպես ելանյութ օգտագործվել է կապարի ագետատը, որի սկզբնական մաքրումը խառնուրդ տարրերից իրականացվել է 30%-ոց ջրածնի գերօքսիդով, ինչին հաջորդել են լյումոգալիոնի ազդեցությամբ ակտիվացված ածխի վրա անցանկալի խառնուրդների կոմպլեքսների սորբցիան և որպես արդյունք՝ բարձր մաքրությամբ ամոնիումի մոլիբդատը, որը ստացվել է մոլիբդենիտային խտանյութի վերամշակմամբ: Ամոնիումի մոլիբդատի լուծույթը խառնուրդներից ավելի խոր մաքրելու համար օգտագործվել է լյումոգալիոնի սպիրտային լուծույթ: Խառնուրդները լյումոգալիոնի հետ առաջացնում են ամուր կոմպլեքսներ հետևյալ ռեակցիայով.



Մաքրումից հետո ամոնիումի մոլիբդատում և կապարի ացետատում անցանկալի խառնուրդների՝ Fe, Co, Ni, Mn, Cr պարունակությունը, համաձայն ատոմային աբսորբման սպեկտրաչափի (PE Aanalyst 800) վերլուծության արդյունքների, չի գերազանցել 0,0001%-ը: Կատարվել է կապարի մոլիբդատի ստացման թերմոդինամիկական հաշվարկ, համաձայն որի կապարի մոլիբդատի ստացումը լուծույթներից՝ քիմիական նստեցման ճանապարհով, ուղեկցվում է հետևյալ ռեակցիայով.



իոնային տեսքով այն կլինի՝



Էնթալպիայի (ΔH_{298}^0) և էնտրոպիայի (S_{298}^0) արժեքները վերցված են [5] գրականությունից և բերված են աղ. 1-ում:

Աղյուսակ 1

Ելանյութերի էնթալպիայի և էնտրոպիայի արժեքները

Նյութը	$-\Delta H_{298}^0$, կՋ/մոլ	S_{298}^0 , Ջ/մոլ	$T_{\text{հալ}}$, K
PbMoO ₄	1112,4	166,2	1213
Pb ²⁺	0	64,9	600,6
MoO ₄ ²⁻	997	38	-

$$\Delta H = -\Delta H_{298}^0(\text{Pb}^{2+}) - \Delta H_{298}^0(\text{MoO}_4^{2-}) + \Delta H_{298}^0(\text{PbMoO}_4),$$

$$\Delta H = 997 - 1112,4 = -115,4 \text{ կՋ/մոլ},$$

$$\Delta S^0 = -S_{298}^0(\text{Pb}^{2+}) - S_{298}^0(\text{MoO}_4^{2-}) + S_{298}^0(\text{PbMoO}_4),$$

$$\Delta S^0 = -64,9 - 38 + 166,2 = 63,3 \text{ Ջ/մոլ},$$

$$\Delta G = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0,$$

$$\Delta G_T = -115,4 - 0,0633T \text{ կՋ/մոլ}:$$

Այսպիսով, թերմոդինամիկական հաշվարկները ցույց են տալիս, որ կապարի մոլիբդատի ստացման այս մեթոդի դեպքում փոխազդեցությունն ընթանում է ΔG_T -ի բավականին մեծ բացասական արժեքով, որը և հաստատում է կապարի մոլիբդատի ստացման հնարավորությունը: Ջերմաստիճանի բարձրացման հետ կապարի մոլիբդատի առաջացման հավանականությունը մեծանում է:

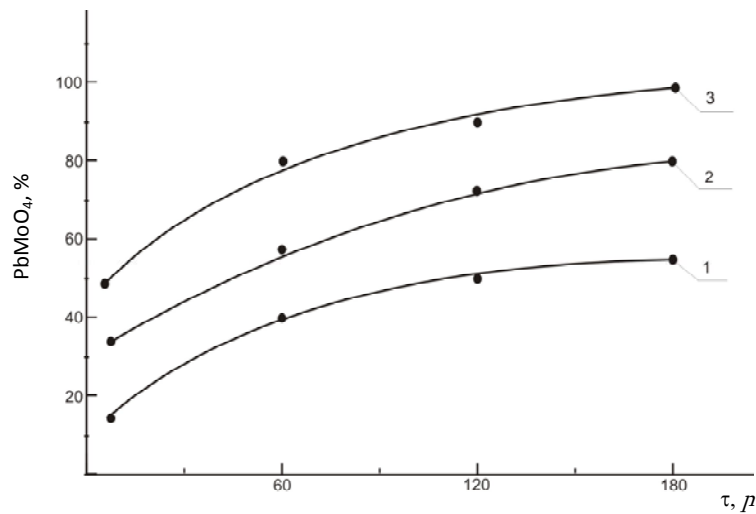
Կապարի մոլիբդատը նպատակահարմար է ստանալ տաք լուծույթներից՝ նստեցմամբ: Նստեցման լավարկված ռեժիմի ընտրության համար փոխազդեցությունն իրականացվել է տարբեր ջերմաստիճանային պայմաններում և $pH=5$ արժեքի դեպքում: pH -ի արժեքի ընտրությունը կատարվել է՝ ելնելով այն հանգամանքից, որ pH -ի ավելի ցածր արժեքների դեպքում ամոնիումի մոլիբդատն ունակ է առաջացնելու պոլիմիացություններ, իսկ կապարի ագետատի pH -ի արժեքը չի կարելի բարձրացնել, քանի որ նստում է կապարի հիդրօքսիդը:

Ստեխիոմետրական բաղադրությամբ կապարի մոլիբդատի նստեցման համար օգտագործվել են նախօրոք մաքրված ամոնիումի մոլիբդատի և կապարի ագետատի լուծույթներ: Կապարի մոլիբդատի սինթեզը կատարվել է $40...85^{\circ}C$ ջերմաստիճանային պայմաններում. տաքացված կապարի ագետատի լուծույթին դանդաղ ավելացվել է նույն ջերմաստիճանի ամոնիումի մոլիբդատի լուծույթը: Ստացված լուծույթը ջերմաստիճանային պայմաններում անընդհատ խառնումով պահվել է $10...180$ ժ տևողությամբ, որպեսզի ստացվի բյուրեղային նստվածք: Նկ. 1-ում բերված են ամոնիումի մոլիբդատի և կապարի ագետատի լուծույթներից տարբեր ջերմաստիճաններում կապարի մոլիբդատի ստացման կինետիկական կորերը:

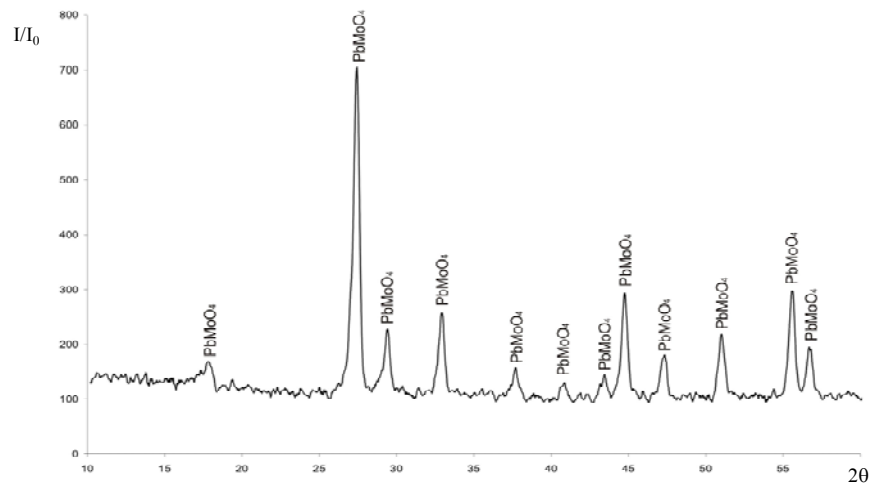
Փորձնական արդյունքներից հետևում է, որ ամոնիումի մոլիբդատի և կապարի ագետատի լուծույթներից կապարի մոլիբդատի փոխազդման լավարկված ջերմաստիճան կարելի է համարել $85\pm 5^{\circ}C$ ջերմաստիճանը, իսկ պահման տևողությունը՝ 180 ժ: Այս պայմաններում փոխազդեցության մեջ է մտել կապարի մոլիբդատի 97% -ը:

Հետազոտվել է նաև ստեխիոմետրիայից կապարի ագետատի ավելցուկի ազդեցությունը կապարի մոլիբդատի ստացման կինետիկական կորերի վրա: Ստեխիոմետրիայից կապարի ագետատի 1% ավելցուկի դեպքում պահանջվող արգասիքի ելքը կազմում է 99% : Փորձերի արդյունքում պարզվել է, որ կապարի ագետատի և ամոնիումի մոլիբդատի լուծույթների կոնցենտրացիայի փոփոխությունը չի ազդում կապարի մոլիբդատի ստեխիոմետրական բաղադրության վրա:

Նկ.2-ում բերված է ամոնիումի մոլիբդատից և կապարի ագետատից քիմիական նստեցման ճանապարհով ստացված ստեխիոմետրական բաղադրությամբ կապարի մոլիբդատի ռենտգենագիրը, իսկ աղ. 2-ում՝ ռենտգենագրի դիֆրակցիոն մաքսիմումների համադրումը:



Նկ.1. Ստեխիոմետրական բաղադրությամբ ամոնիումի մոլիբդատի և կապարի ագետատի լուծույթներից կապարի մոլիբդատի ստացման կինետիկական կորերը՝ տարբեր ջերմաստիճանային պայմաններում՝ 1-40°C, 2-60°C, 3-85°C



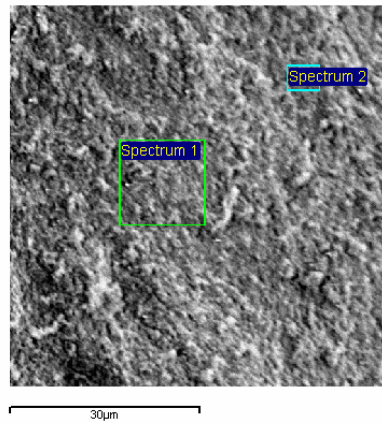
Նկ.2. Ամոնիումի մոլիբդատի և կապարի ագետատի լուծույթներից քիմիական նստեցման մեթոդով ստացված ստեխիոմետրական բաղադրությամբ կապարի մոլիբդատի ռենտգենագիրը

Աղյուսակ 2

Կապարի մոլիբդատի ռենտգենազրի դիֆրակցիոն մաքսիմումների համադրումը

$\theta, ^\circ$	Փորձական նմուշ		PbMoO ₄	
	d	I/I ₀	d	I/I ₀
17,740	4,9997	8	4,96	12
27,347	3,2614	100	3,244	100
29,332	3,0450	19	3,028	20
32,848	2,7267	24,5	2,718	25
37,612	2,3915	8,7	2,383	8
40,515	2,2266	4,3	2,212	6
40,734	2,2151	5,3	2,082	8
44,682	2,0281	31,5	2,021	30
47,215	1,9251	13,6	1,920	14
50,938	1,7928	20,2	1,787	18
55,507	1,6556	31,5	1,653	25
56,636	1,6252	12,8	1,622	12

Նկ. 3-ում բերված է ստացված արգասիքի միկրոկառուցվածքը՝ նկարահանված (SEM) VEGA TS 5130MM էլեկտրոնային մանրադիտակով, իսկ աղ. 3-ում՝ տարբեր տեղամասերում կապարի մոլիբդատի բաղադրիչ տարրերի կոնցենտրացիան:



Նկ.3. Ստեխիոմետրական բաղադրությամբ ամոնիումի մոլիբդատի և կապարի ագեոտատի լուծույթներից հիդրոմետալուրգիական եղանակով ստացված արգասիքի միկրոկառուցվածքը

Աղյուսակ 3

Նկ.3-ում բերված միկրոկլառուցվածքների նշված տեղամասերում(Spectrum 1, Spectrum 2)
նմուշի բաղադրությունը

Spectrum 1			Spectrum 2		
Էլեմենտը	Կշռ.%	Ատ.%	Էլեմենտը	Կշռ.%	Ատ.%
O	17,43	66,66	O	17,86	67,32
Mo	26,13	16,67	Mo	26,00	16,34
Pb	56,44	16,67	Pb	56,14	16,34
Գումարը	100		Գումարը	100	

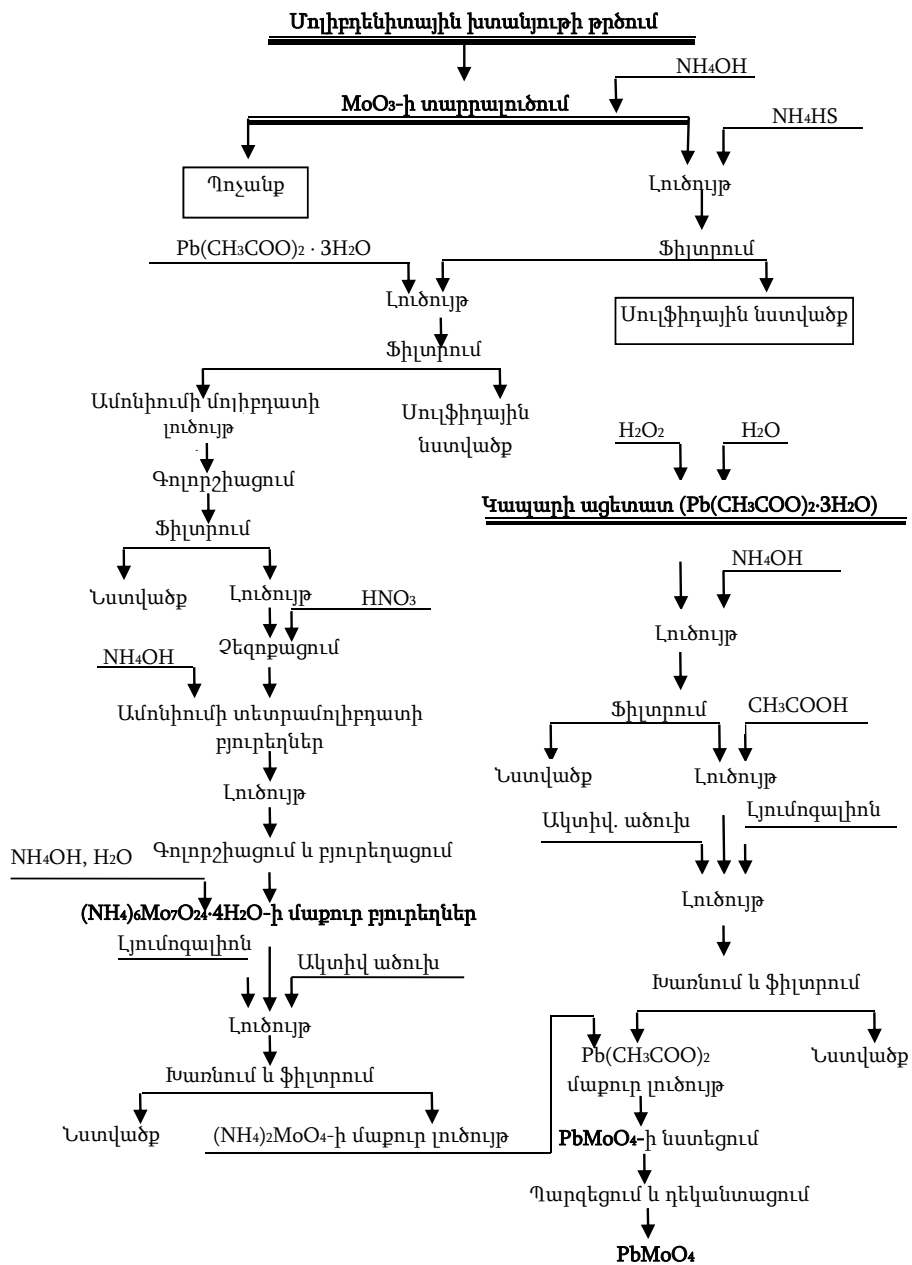
Աղ. 3-ի և նկ. 2-ի ռենտգենագրի վերլուծությունից հետևում է, որ ստացվել է ստեխիոմետրական բաղադրությամբ միաֆազ կապարի մոլիբդատ, իսկ նրանում վնասակար խառնուրդների պարունակությունը, որը բերված է աղ. 4-ում, համապատասխանում է TY 6-09-20-98-76 տվյալներին:

Համալիր հետազոտությունների հիման վրա մշակվել է մոլիբդենիտային խտանյութերից հիդրոմետալուրգիական եղանակով գերմաքուր կապարի մոլիբդատի ստացման տեխնոլոգիական սխեմա, որը բերված է նկ. 4-ում:

Աղյուսակ 4

Կապարի մոլիբդատում վնասակար խառնուրդների պարունակությունը

Հիմնական բաղադրիչը	Խառնուրդների պարունակությունը, %				
PbMoO ₄	Fe	Co	Ni	Mn	Cr
≥ 99 %	1·10 ⁻⁴	3 ·10 ⁻⁴	3 ·10 ⁻⁵	<1·10 ⁻⁴	3 ·10 ⁻⁵



Նկ. 4. Մոլիբդենիտային խտանյութից հիդրոմետալուրգիական եղանակով գերմաքուր կապարի մոլիբդատի ստացման տեխնոլոգիական սխեմա

Այսպիսով, քիմիական և ռենտգենաֆազային վերլուծության արդյունքների հիման վրա որոշվել են ստեխիոմետրական բաղադրությամբ կապարի մոլիբդատի ստացման լավարկված ռեժիմները: pH=5, ջերմաստիճանը՝ $85\pm 5^\circ\text{C}$, փոխազդման տևողությունը՝ 180 ր: Հաստատվել է, որ ստեխիոմետրիայից կապարի ագեոտատի 1% ավելցուկի դեպքում պահանջվող արգասիքի ելքը կազմում է 99 %:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆՑԱՆԿ

1. **Coquin G. A., Pinnow D. A., Wamer A. W.** Physical properties of lead molybdate relevant to acousto-optic device applications // Journal of Applied Physics.- 1971.- Vol. 42, issue 6.- P. 2162-2168.
2. **Tyagi M., Singh S. G., Singh A. K., Gadkari S. C.** Understanding colorations in PbMoO_4 crystals through stoichiometric variations and annealing studies // Physica Status Solidi (a).- 2010.- Vol. 207, issue 8.- P.1802-1806.
3. Structural defects in PbMoO_4 single crystals doped with Co^{2+} ions /**D. Piwowska, S. M. Kaczmarek, P. Potera et al** // Optical Materials.- 2009.- Vol. 31, issue 12.- P. 1798-1801.
4. Influence of chromium content on the coloration of PbMoO_4 crystals / **J. P. Parant, G. Villela, D. Gourier et al** // Journal of Crystal Growth.- 1981.- Vol. 52, part 2.- P. 576-579.
5. **Phillips S. L., Phillips C. A., Skeen J.** Hydrolysis, formation and ionization constants at 25°C , and at high temperature – high ionic strength.- Berkeley, California.- LBL- 14996.- 1985.

ՀղձՀ (ՊՈԼԻՏԵԽՆԻԿ). Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 11.04.2012:

С.Г. АГБАЛЯН, А.О. ОВСЕПЯН, С.А. АРУТЮНЯН

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОЛИБДАТА СВИНЦА ИЗ МОЛИБДЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Разработана современная технология получения молибдата свинца высокой чистоты и стехиометрического состава из уксуснокислого раствора свинца и молибдата аммония, полученного в результате переработки молибденитовых концентратов гидрометаллургическим методом. Исследована термодинамика реакции получения молибдата свинца. Установлены оптимальные технологические режимы процесса.

Ключевые слова: гидрометаллургия, концентрат молибдена, молибдат свинца, монокристалл, стехиометрический состав.

S.G. AGHBALYAN, A.H. HOVSEPYAN, S.A. HARUTYUNYAN

TECHNOLOGY OF OBTAINING LEAD MOLYBDATE FROM MOLYBDENUM CONCENTRATES BY HYDROMETALLURGICAL METHOD

A modern technology of obtaining high purity and stoichiometric composition of lead molybdate by hydrometallurgical method from acetic lead solutions and ammonium molybdate obtained from treatment molybdenum concentrates has been developed. The thermodynamics reaction of obtaining lead molybdate has been investigated. Optimal technological regimes of the process have been determined.

Keywords: hydrometallurgy, molybdenum concentrate, lead molybdate, single crystal, stoichiometric composition.