

Ս.Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ, Ա.Հ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ս.Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

## ՑԱՕՐ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐՈՒՄ ԿԱՊԱՐԻ ՄՈԼԻԲԴԱՏԻ ՄՈՆՈԲՑՈՒՐԵՂԻ ԱՃԵՑՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ ՄԻԼԻԿԱԺԵԼԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Մոլիբդենիտային խտանյութերի վերամշակմամբ ստացված ամոնիումի մոլիբդատի և կապարի ացետատի լուծույթներից մշակվել է կապարի մոլիբդատի մոնոբյուրեղի ստացման նոր տեխնոլոգիա: Մինթեզված արգասիքի ռենտգենաֆազային և քիմիական վերլուծության արդյունքների հիման վրա հիմնավորվել են գործընթացի լավարկված տեխնոլոգիական ռեժիմները:

**Առանցքային բառեր.** մոլիբդենիտային խտանյութ, կապարի մոլիբդատ, մոնոբյուրեղ, սիլիկատել, դիսլուկացիա, ներխառնուկներ, օքսիդ:

Հայաստանի Հանրապետության ընդերքը, ի թիվս մի շարք կարևոր օգտակար հանածոների, հարուստ է նաև մոլիբդենի պաշարներով: Հանրապետության հանքահարստացուցիչ ձեռնարկությունները տարեկան արտադրում են մոտավորապես 11000 տ մոլիբդենիտային խտանյութեր, որոնց համալիր վերամշակումը և դրա հիման վրա բարձր հատկություններով օժտված կոմպոզիցիոն և մաքուր նյութերի արտադրությունը հանդիսանում է հանրապետության արդյունաբերության զարգացման կարևոր ուղղություններից մեկը:

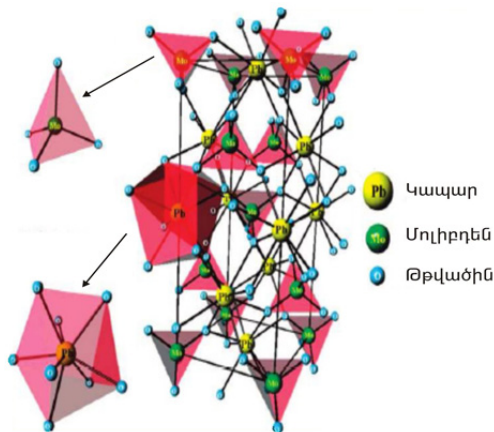
Մոլիբդենի արժեքավոր միացություններից է կապարի մոլիբդատը, որը բնության մեջ հանդիպում է օքսիդացած կապարային հանքանյութերում քիչ տարածված վոլֆենիտ ( $\text{PbMoO}_4$ ) միներալի տեսքով: Վոլֆենիտի վերամշակումը բավականաչափ դժվար է, բացի այդ Հայաստանի տարածքում մոլիբդենի ամենատարածված միներալը մոլիբդենիտն ( $\text{MoS}_2$ ) է, որի վերամշակմամբ նախատեսվում է ստանալ կապարի մոլիբդատի բյուրեղներ:

Կապարի մոլիբդատի մոնոբյուրեղը, շնորհիվ իր բարձր օպտիկական և ֆիզիկական հատկությունների, մեծ պահանջարկ ունեցող նյութ է հատուկ տեխնիկայում, հատկապես ակուստաօպտիկական մոդուլյատորներում, դեֆլեկտորներում, իոնային հաղորդիչներում, միջուկային ու լազերային սարքերում և այլուր:

Ներկայումս առավել տարածված են բարձր ջերմաստիճաններում հեղուկ մետաղից (1373 K) կապարի մոլիբդատի մոնոբյուրեղների աճեցման Չոխրալսկու և Բրիջմանի եղանակները [1,2]: Մակայն աճեցված մոնոբյուրեղները հաճախ ունենում են դեղին գունավորում, որը սահմանափակում է այս նյութի կիրառումն օպտիկական սարքերում: Մոնոբյուրեղների գունավորումը, արատները և անհամասեռությունը հիմնականում պայմանավորված են տարբեր ներխառնուկներով, ինչպիսիք

են՝ կոբալտը, նիկելը, քրոմը, երկաթը, մանգանը, որոնք բյուրեղի կառուցվածքում կարող են առաջացնել նաև արատներ՝ դիսլոկացիաների տեսքով: Նշված եղանակների դեպքում հարկավոր է ճշգրիտ ընտրել բյուրեղացման ռեժիմները, քանի որ բյուրեղացման մեծ արագությունը կարող է պատճառ դառնալ բյուրեղում ճաքերի առաջացման, մյուս կողմից՝ բյուրեղացման մեծ տևողությունը բարձր ջերմաստիճաններում առաջացնում է բաղադրիչ օքսիդների ( $\text{MoO}_3$ -ի և  $\text{PbO}$ -ի) գոլորշիացում [3]: Բրիջմանի եղանակի դեպքում, երբ բարձր ջերմաստիճաններում բյուրեղանում է տիգելում լցված հալույթի ամբողջ զանգվածը, առաձգական փոխազդեցության հետևանքով առաջանում են լարվածություններ, որի վերացման համար հարկավոր է իրականացնել լրացուցիչ ջերմային մշակում (թրծում  $1173\text{ K}$  ջերմաստիճանում և  $20\text{ }^\circ\text{C}$  տևողությամբ), ինչի պատճառով բյուրեղը հաճախ գունավորվում է:

Կապարի մոլիբդատը բյուրեղանում է շեելիտի կառուցվածքով և ունի տետրագոնալ կառուցվածք: Նկ. 1-ում ցույց է տրված կապարի մոլիբդատի տարրական բջջի ընդհանուր տեսքը: Ցանցի պարամետրերն են՝  $a=0,5432\text{ նմ}$ ,  $c=1,2107\text{ նմ}$ ,  $z=0,4\text{ նմ}$ :



Նկ. 1. Կապարի մոլիբդատի տարրական բջջի ընդհանուր տեսքը

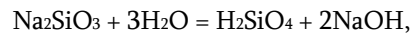
Հայտնի է նաև, որ շեելիտանման կառուցվածքով միացությունները կարող են ունենալ վականսիոն աղավաղում՝ ստեխիոմետրական բաղադրության խախտման պատճառով (բարձր ջերմաստիճաններում բաղադրիչ օքսիդների գոլորշիացման հետ կապված):

Ելնելով վերոհիշյալից, աշխատանքի նպատակն է մշակել ցածրջերմաստիճանային պայմաններում՝ սիլիկաժելի միջավայրում, կապարի մոլիբդատի մոնոբյուրեղի աճեցման նոր տեխնոլոգիա:

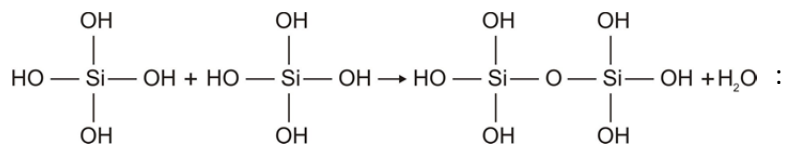
Նշված նպատակին հասնելու համար, որպես ելանյութ, օգտագործվել են բարձր մաքրությամբ կապարի ացետատ և տեղական մոլիբդենիտային խտանյութի վերամշակմամբ ստացված ամոնիումի մոլիբդատ [4]:

Սիլիկաթելի միջավայրում բյուրեղները ձևավորվում են դիֆուզիոն ճանապարհով՝ սնուցող լուծույթներից: Այս եղանակով հնարավոր է աճեցնել բաղադրությամբ և կառուցվածքով բարդ, դժվարահալ միացությունների բյուրեղներ, ինչպիսիք են՝ ցելոլիթը, սուրմայի սուլֆոդոլիտը, գալենիտը, սֆալերիտը, շեելիտը: Բյուրեղացման գործընթացում նույնիսկ կարելի է իրականացնել բյուրեղի լեզիրում: Այս եղանակի դեպքում օգտագործված սարքավորումները բավականաչափ պարզ են, և հնարավոր է հետևել բյուրեղի ձևավորման գործընթացին:

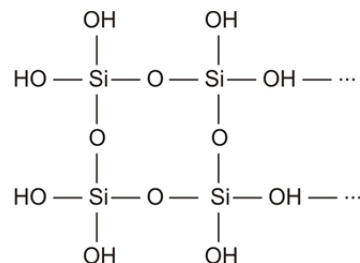
Կապարի մոլիբդատի մոնոբյուրեղի աճեցման համար նախընտրելի միջավայր է սիլիկաթելը: Նատրիումի մետասիլիկատը ջրի հետ առաջացնում է օրթոսիլիկատային թթու.



ինչը կարող է ենթարկվել պոլիմերացման ջրի անջատմամբ.



Այս գործընթացը կարող է կրկնվել բազմաթիվ անգամ, քանի դեռ չի առաջացել Si-O եռաչափ կապ, ինչպես սիլիցիումի երկօքսիդում.



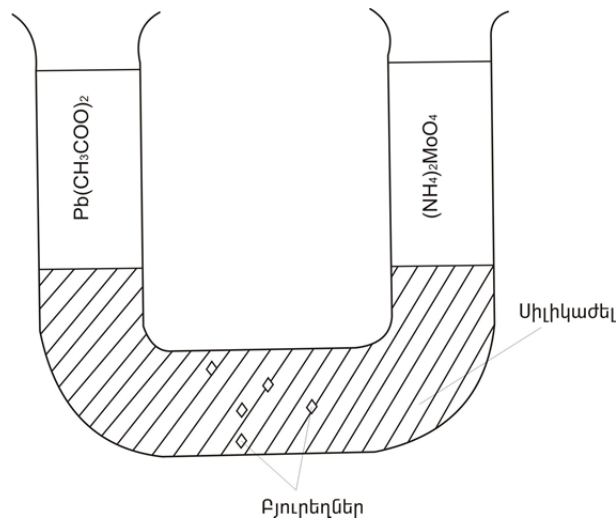
Պոլիմերացման հետևանքով սիլիկաթելի մակերևույթին հավաքվում է ջուր: Այս երևույթը կոչվում է սիներեզիս: Սիլիկաթելը ներկայացնում է ոչ միայն եռաչափ սիլիկատային կարկաս, այլ իրականում կազմված է տարբեր մակերևույթային անհարթություններով և ծակոտկենությամբ շերտավոր տարրերից՝ առաջացնելով փոխկապված բջիջներ: Խիտ սիլիկաթելի դեպքում պատերում անցքերի տրամագիծը տատանվում է 0,1...0,5 մկմ/և նաև կարող է լինել փոքր 0,1 մկմ-ից, իսկ ավելի փոքր խտությամբ սիլիկաթելում՝ 0,1...4 մկմ: Հաճախ սիլիկաթելի մեծ խտությունը խոչընդոտում է բյուրեղացման կենտրոնների առաջացմանը և սնուցող լուծույթի դիֆուզիային մի բջջից դեպի մյուսը՝ կապված անցքերի փոքրացման հետ: Որքան խիտ է սիլիկաթելը, այնքան ցածր է աճեցված բյուրեղների որակը, մյուս կողմից՝ ցածր

խտությամբ սիլիկաժելում բյուրեղներն աճում են շատ դանդաղ, և բացի այդ նման սիլիկաժելներն անկայուն են: 1,02 գ/սմ<sup>3</sup>-ից ցածր խտությամբ սիլիկաժելում անհնար է դառնում բյուրեղացման գործընթացի իրականացումը:

Այսպիսով, սիլիկաժելի կառուցվածքը մեծ ազդեցություն ունի բյուրեղի աճեցման գործընթացի, ինչպես նաև բյուրեղացման արագության և աճեցված բյուրեղի չափերի վրա:

Երկկողմանի դիֆուզիա ապահովելու նպատակով կապարի մոլիբդատի բյուրեղների աճն իրականացվել է Ս-աձև հաղորդակից անոթում (նկ. 2):

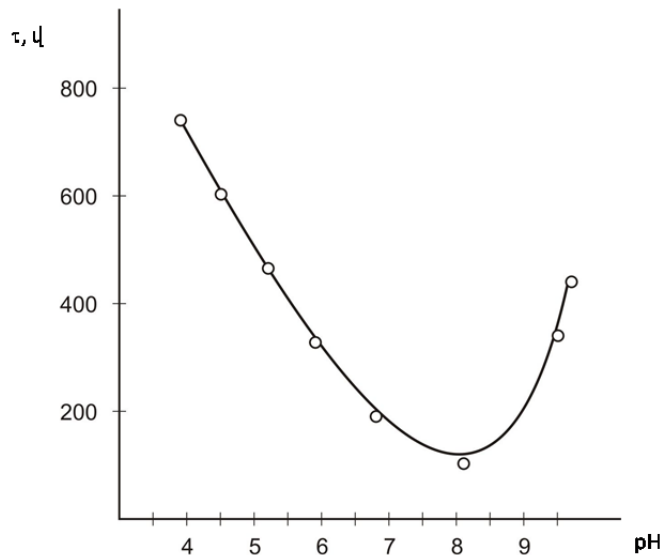
Աճեցված բյուրեղների չափերը խիստ կապված են նաև փորձանոթի չափերից և տրամագծից:



Նկ. 2. Սիլիկաժելի միջավայրում կապարի մոլիբդատի բյուրեղացման համար օգտագործվող անոթ

Սիլիկաժելի ստացման համար բարձր մաքրությամբ նատրիումի մետասիլիկատից ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) պատրաստվել է 1,063 գ/սմ<sup>3</sup> խտությամբ հիդրոժել: Այնուհետև այն կաթիլներով և անընդհատ խառնելով ավելացվել է քաղցրահամ (4M) այնպես, որ սիլիկաժելի խտությունը կազմի 1,04 գ/սմ<sup>3</sup>: Սիլիկաժելի pH-ի արժեքը ընտրվել է 5, քանի որ այդ արժեքի դեպքում սիլիկաժելի կառուցվածքը ավելի հստակ է: Համասեռ սիլիկաժել ստանալու համար լուծույթը պահվել է 24 ժ, ստացված սիլիկաժելի կայունացման նպատակով այն պահվել է ևս 24 ժ:

Կարևոր է նաև նշել, որ սիլիկաժելի ձևավորման ժամանակահատվածը խիստ կապված է ջերմաստիճանից և լուծույթի pH-ից: Նկ. 3-ում բերված է սիլիկաժելի ձևավորման ժամանակահատվածի կախվածությունը լուծույթի pH-ից: Ինչպես երևում է նկարից, pH≈8 արժեքի դեպքում սիլիկաժելն առաջանում է շատ արագ՝ կարճ ժամանակում:



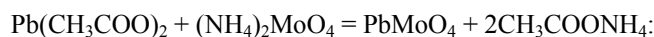
Նկ. 3. Սիլիկատելի ձևավորման ժամանակահատվածի կախվածությունը լուծույթի pH-ից 300 K ջերմաստիճանում

Սիլիկատելը հարկավոր է հնարավորինս պաշտպանել մթնոլորտի հետ շփումից՝ ածխաթթու գազի կլանումից խուսափելու համար:

Բյուրեղացումն իրականացվել է 300 K ջերմաստիճանային պայմաններում:

Ս-աձև անոթի երկու կողմերում՝ սիլիկատելի վերին մասում, ավելացվել են թույլ կոնցենտրացիայի կապարի ագետատի և ամոնիումի մոլիբդատի լուծույթներ, որոնց փոխազդման շնորհիվ սիլիկատելի միջավայրում 6 օր հետո ձևավորվել են կապարի մոլիբդատի բյուրեղացման կենտրոններ:

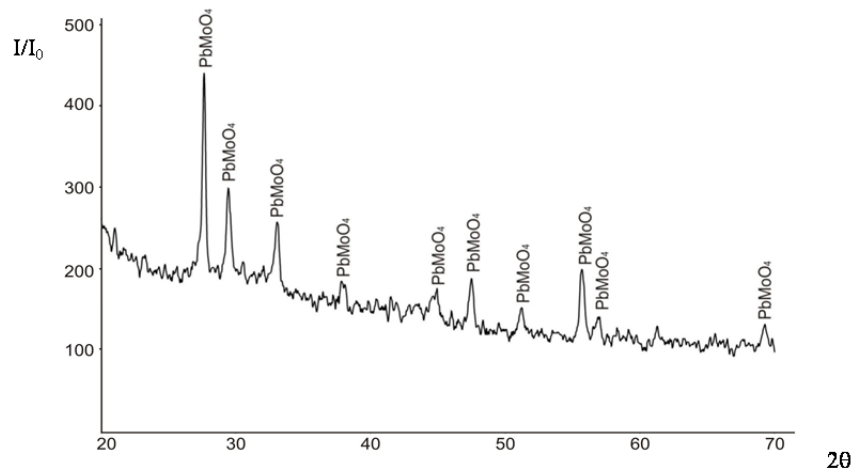
Սիլիկատելի միջավայրում սնուցող լուծույթների փոխազդեցությունն ընթանում է հետևյալ ռեակցիայով.



Փոխազդեցությունն իրականացվել է ամոնիումի մոլիբդատի և կապարի ագետատի լուծույթների pH=5 արժեքի դեպքում: pH արժեքի ընտրությունը կատարվել է՝ ելնելով այն հանգամանքից, որ pH-ի ավելի ցածր արժեքների դեպքում ամոնիումի մոլիբդատն առաջացնում է պոլիմիացություններ, մյուս կողմից՝ կապարի ագետատի pH-ի արժեքը չի կարելի բարձրացնել, քանի որ նստում է կապարի հիդրօքսիդը: Բացի այդ, կապարի ագետատի և ամոնիումի մոլիբդատի լուծույթների pH-ի արժեքի փոփոխությունն ազդում է սիլիկատելի կառուցվածքի վրա:

Կապարի մոլիբդատի բյուրեղացման կենտրոնների ձևավորումից հետո ավելացվել են ավելի խիտ կոնցենտրացիայի կապարի ագետատի և ամոնիումի մոլիբդատի լուծույթներ: Փորձարկումները կատարվել են սիլիկատելի pH-ի տարբեր

արժեքների և փոխազդող լուծույթների տարբեր կոնցենտրացիաների պայմաններում: 30 օր հետո առաջացել են կապարի մոլիբդատի փոքր բյուրեղներ (մինչև 2 մմ), որոնք NaOH-ի լուծույթով (1 N-ոց) և թորած ջրով լվացումից հետո չորացվել են 373 K ջերմաստիճանում: Փորձի արդյունքում ստացված բյուրեղները ենթարկվել են քիմիական և ռենտգենաֆազային հետազոտության: Նկ.4-ում բերված է սիլիկատելի միջավայրում կապարի մոլիբդատի մոնոբյուրեղի աճեցման ռենտգենագիրը:



Նկ. 4. Սիլիկատելի միջավայրում կապարի մոլիբդատի բյուրեղի աճեցման ռենտգենագիրը

Ինչպես երևում է ռենտգենագրից, առաջացած մոնոբյուրեղներն ունեն շատ բարձր մաքրություն և այլ կոմպոնենտներ չեն պարունակում:

Բյուրեղի աճեցումը սիլիկատելի միջավայրում համարվում է նոր մեթոդ և ունի կատարելագործման կարիք: Այս մեթոդի թերությունը բյուրեղացման մեծ տևողությունն է, ինչպես նաև դժվար է ստանալ մեծ չափի բյուրեղներ: Սակայն պետք է նշել, որ աճեցված բյուրեղները համասեռ են: Շատ կարևոր է նաև այն, որ բյուրեղի աճեցումը իրականացվում է սենյակային ջերմաստիճանում, որը բացառում է բաղադրիչ կոմպոնենտների գոլորշիացումը և կրճատում է ներգածախսը:

Այսպիսով, համալիր հետազոտությունների և քիմիական ու ռենտգենաֆազային վերլուծության արդյունքների հիման վրա մշակվել է կապարի մոլիբդատի մոնոբյուրեղների ստացման նոր տեխնոլոգիա: Ընտրվել են լավարկված ռեժիմները. սիլիկատելի խտությունը՝ 1,04 գ/սմ<sup>3</sup>, սնուցող լուծույթների (կապարի ացետատի և ամոնիումի մոլիբդատի) և սիլիկատելի pH-ը՝ 5, ջերմաստիճանը՝ 300 K, բյուրեղացման տևողությունը՝ 30 օր: Հաստատվել է, որ այս եղանակով կարելի է ստանալ միաֆազ կառուցվածք ունեցող կապարի մոլիբդատի մոնոբյուրեղներ:

## ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. Pseudo-dendritic growth in lead molybdate single crystal by Czochralski technique / **H.C. Zeng, T.C. Chong, L.C. Lim** et al // Journal of Crystal Growth.- 1994.- Vol. 140, issues 1-2.- P. 148-156.
2. **Hongbing Chen, Congxin Ge, Rongsheng Li, Jinhao Wang**. Bridgman growth of lead molybdate crystals // Journal of materials science.- 2006.- Vol. 41, № 16.- P. 5383-5385.
3. **Зобнина А.Н., Кисляков И.П.** Получение молибдатов цинка, свинца и кадмия // Неорганические материалы.- 1966.- Т. 2, №12.- С. 2199-2203.
4. **Աղբալյան Ս.Գ., Հովսեփյան Ա.Հ., Հարությունյան Ս.Ա.** Մոլիբդենիտային խտանյութերից հիդրոմետալուրգիական եղանակով կապարի մոլիբդատի ստացման տեխնոլոգիայի մշակումը // ՀՀ ԳԱԱ և ՀՊՃՀ-ի Տեղեկագիր. Տեխն. գիտ. սերիա.- 2012.- Հատ. 65, №3.- էջ 246-253:

ՀՊՃՀ (ՊՈԼԻՏԵԽՆԻԿ): Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 24.02.2013:

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

### **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛА МОЛИБДАТА СВИНЦА В ПРОСТРАНСТВЕ СИЛИКАГЕЛЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Разработана новая технология получения монокристаллов молибдата свинца из уксусно-кислого раствора свинца и молибдата аммония, полученного в результате переработки молибденитовых концентратов. На основе результатов рентгенофазового и химического анализов синтезированных продуктов установлены оптимальные технологические режимы процесса.

**Ключевые слова:** концентрат молибдена, молибдат свинца, монокристалл, силикагель, дислокация, примеси, окись.

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

### **DEVELOPING A TECHNOLOGY FOR OBTAINING A MONOCRYSTAL OF LEAD MOLYBDATE IN SILICA GEL AT LOW TEMPERATURES**

A new technology for obtaining single crystals of lead molybdate from acetic lead solution and ammonium molybdate obtained from the treatment of molybdenum concentrates is developed. Optimal technological regimes of the process are determined on the basis of the x-ray phase and chemical analysis of the synthesized products.

**Keywords:** molybdenum concentrate, lead molybdate, single crystal, silica gel, dislocation, impurities, oxide.