

Ս.Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա.Կ. ԴԱՎԻԴՅԱՆ, Ա.Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,

Ա.Ռ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Տ.Ն. ՄԱՖԱՐՅԱՆ

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԴԻՍԻԼԻՖԻԴԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ԳՈՐԾՆԹԱՅԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ՝

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻՍՏԱՅԻՆ ԽՏԱՆՑՈՒԹԵՐԻ ՄԱՔՐՄԱՄԲ

Հետազոտվել են մոլիբդենիտային խտանյութերի ֆլոտոռեագենտներից և խառնուրդներից մաքրման, շլամազերծման գործընթացները: Ստացված համալիր հետազոտության արդյունքում մշակվել է մոլիբդենիտային խտանյութերից սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման ժամանակակից տեխնոլոգիա, որը ներառում է մոլիբդենի դիսուլֆիդի մաքրում խառնուրդ էլեմենտներից, ստացված մաքուր MoS_2 -ի և Si -ի փոշեխառնուրդի մամլում և բրիկետների բարձրջերմաստիճանային սինթեզ ջրածնի միջավայրում:

Առանցքային բառեր. մոլիբդենիտային խտանյութ, տարրալուծում, մաքրում, մոլիբդենի դիսիլիցիդ, սառը մամլում, սիլիցիում, սինթեզ, ջրածին:

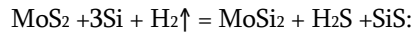
Ներածություն. Մոլիբդենի դիսիլիցիդը, շնորհիվ բարձր ջերմակայունության (1300...1800 °C ջերմաստիճաններում), էլեկտրա- և ջերմահաղորդականության, լայն կիրառություն է գտել ժամանակակից տեխնիկայում, հատկապես՝ տաքացուցիչների արտադրությունում՝ բարձրջերմաստիճանային էլեկտրավառարանների պատրաստման համար: Բացի այդ, մոլիբդենի դիսիլիցիդը մեծ կիրառություն ունի պողպատի և կոմպոզիցիոն նյութերի արտադրությունում՝ քիմիապես կայուն, կիզակայուն ծածկույթների ստացման և ատոմային կայանքներում ջերմափոխանակիչների պատրաստման համար [1-4]:

Մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման ամենատարածված մեթոդը բարձր ջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզն է (ԲԻՍ-մեթոդ) [5], երբ օգտագործվում են մաքուր մետաղական մոլիբդենափոշի և սիլիցիում: Դրա հետ մեկտեղ՝ մաքուր մոլիբդենափոշու ստացման տեխնոլոգիան բազմափուլ է և կապված է մեծ ծախսերի հետ, մյուս կողմից՝ մետաղական մոլիբդենափոշու ստացման համար մոլիբդենիտային խտանյութի օքսիդացուցիչ թրծման արդյունքում մթնոլորտ են արտանետվում զգալի քանակությամբ ծծմբային գազեր:

Ելնելով վերոհիշյալից՝ աշխատանքի նպատակն է տեղական մոլիբդենիտային խտանյութերից մշակել բնապահպանական նորմերը բավարարող մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման ժամանակակից տեխնոլոգիա:

Խնդրի դրվածքը և մեթոդիկայի հիմնավորումը: Փորձի իրականացման համար օգտագործվել է մոլիբդենիտային խտանյութ՝ հետևյալ մոտավոր բաղադրությամբ, %: Mo=48,4; Cu=0,87; Fe=2,75; SiO₂=6,14; Al₂O₃=1,06; CaO=1,02; MgO=0,47; S=33,1; Re=0,025 (ձեռք է բերվել ՀՀ «Զանգեզուրի պղնձամոլիբդենային կոմբինատ» ՓԲԸ-ից, KMՓ-4 մակնիշի ֆլոտացված մոլիբդենային խտանյութ, ԳՕՍՍ 212-76): Քանի որ մոլիբդենիտային խտանյութում պարունակվող խառնուրդների մեծ պարունակությունը կարող է ազդել սինթեզվող մոլիբդենի դիսիլիցիդի հատկությունների վրա, իրականացվել է խտանյութի մաքրում: Մոլիբդենիտային խտանյութը պարունակում է մինչև 4% ֆլոտոռեագենտներ, որոնք զգալի դժվարություններ են առաջացնում խտանյութերի խառնուրդներից մաքրման հիդրոմետալուրգիական գործընթացում: Ֆլոտոռեագենտներից խտանյութի մաքրումը կատարվել է նատրիումի մետասիլիկատի և ՕՊ-7 էմուլսարարի ջրային լուծույթով՝ խտանյութի աղացում մանրացման գործընթացում: Ֆլոտոռեագենտների մաքրումից հետո հնարավորություն է ստեղծվում մանրացված խտանյութը պարզվածքագատման եղանակով մաքրել նաև շլամից՝ SiO₂-ից և ածխային մասնիկներից: Մոլիբդենիտային խտանյութի մաքրումը Ca, Mg, Al, մասնակի Fe խառնուրդներից իրականացվել է 3%-ոց ազոտական թթվով տարրալուծմամբ: Տարրալուծումն իրականացվել է 40 °C ջերմաստիճանում, 5 ժամ տևողությամբ, որի ընթացքում մոլիբդենիտի տարրալուծման աստիճանը աննշան է ստացվում, երկաթի լուծելիությունը սկզբնականի համեմատ կազմում է 22,5%, իսկ Ca, Mg-ը ամբողջությամբ անցնում են լուծույթ: Մոլիբդենիտային խտանյութի մաքրումը SiO₂-ից իրականացվել է 20%-ոց ֆտորաջրածնային թթվով՝ 50 °C ջերմաստիճանում 8 ժամ տևողության պայմաններում: SiO₂-ի պարունակությունը կազմում է 0,04...0,006%: Մոլիբդենիտային խտանյութի հետագա մաքրումը մնացած Al₂O₃-ի, Fe-ի, Cu-ի խառնուրդներից իրականացվել է 6%-ոց ազոտական թթվով տարրալուծմամբ՝ 50 °C ջերմաստիճանում 10 ժամ տևողության պայմաններում: Առաջացած շատ փոքր քանակի մոլիբդենի եռօքսիդի և մոլիբդենաթթվի հեռացման համար խտանյութը լվացվել է 10%-ոց ամոնիումի լուծույթով: Մաքուր մոլիբդենի դիսուլֆիդը լվացվել է թորած ջրով և չորացվել վակուումային չորանոցում՝ 120 °C ջերմաստիճանում: Շրջակա միջավայրի պաշտպանության առումով թթու և հիմնային լուծույթները չեզոքացվել են: Այս եղանակով վերամշակված մոլիբդենի դիսուլֆիդը իր մաքրությամբ համապատասխանում է ստանդարտով (ՏՈՒ 48-19-133-90 «Մոլիբդենի դիսուլֆիդ») ներկայացվող պահանջներին:

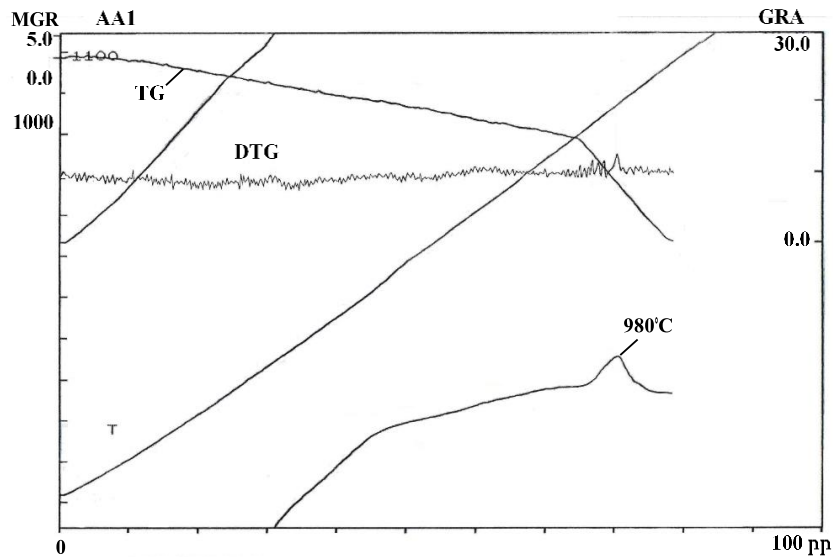
Մոլիբդենիտային խտանյութից մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման ժամանակ ընթացող ռեակցիաներից ամենահավանականը հետևյալն է.



Միլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման նպատակով կատարվել է ստեխիաչափային քանակությամբ ելանյութերի՝ մաքրումից հետո ստացված MoS_2 -ի և Si-ի (ձեռք է բերվել ՌԴ «Ուրալ ատոմիզացիա» ՍՊԸ-ից Kp00 մակնիշի սիլիցիումի փոշի -50 մկմ, ԳՕՍՍ 2169-69) խառնում: Ստացված խառնուրդից սառը մամլման եղանակով պատրաստվել են բրիկետներ ($P=250\dots300$ ՄՊա), որոնք այնուհետև ենթարկվել են սինթեզի: Օքսիդացման գործընթացները կանխելու նպատակով վերականգնումը կատարվել է ջրածնի միջավայրում: Ռեակցիայի արդյունքում մոլիբդենը միանում է սիլիցիումի հետ՝ առաջացնելով մոլիբդենի դիսիլիցիդ, իսկ ծծումբը սիլիցիումի սուլֆիդների (SiS , SiS_2) տեսքով ամբողջությամբ հեռանում է ռեակցիայի տարածքից և կոնդենսացվում սառնարանում: Միլիցիումի սուլֆիդները գազային վիճակի անցնում են 1130 °C-ից բարձր ջերմաստիճանում: Ուստի, ռեակցիայի տարածքից սիլիցիումի սուլֆիդների հեռացման համար, սինթեզը կատարվել է 1150 °C 60 րոպե տևողությամբ: Փոխազդման տևողության հետագա ավելացումը հանգեցնում է մոլիբդենի դիսիլիցիդի պարունակության չնչին չափով ավելացմանը:

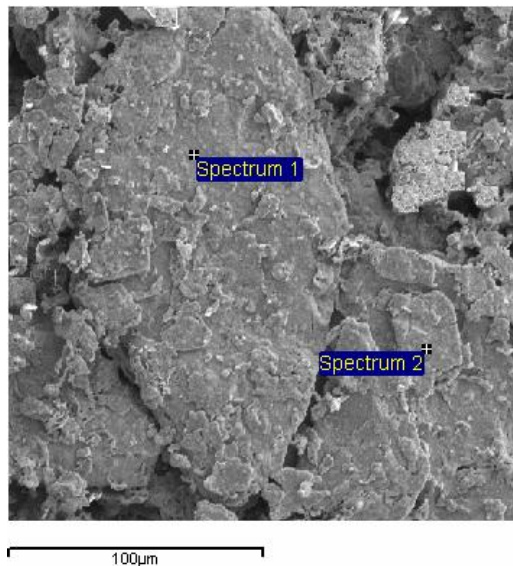
Կատարվել է մոլիբդենի դիսուլֆիդից սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման գործընթացի հետազոտում՝ ջերմածանրաչափական և դիֆերենցիալ-ջերմային վերլուծության մեթոդով՝ DERIVATOGRAPH-C սարքի միջոցով, մինչև 1200 °C ջերմաստիճանում, 10 աստ/րոպե տաքացման արագությամբ, իներտ (Ar) գազի մթնոլորտում: Նկ.1-ում բերված է մոլիբդենի դիսուլֆիդից մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման դերիվատագիրը, որի վերլուծությունից երևում է, որ մինչև 900 °C ջերմաստիճան տաքացնելիս նմուշի զանգվածը դանդաղ պակասում է, 900 °C ջերմաստիճանից սկսվում է էկզոթերմ գործընթաց, որն ավարտվում է 980 °C-ում: Էկզոթերմ էֆեկտը պայմանավորված է մոլիբդենի դիսիլիցիդի գոյացմամբ: Նմուշի կշիռը, սկսած 940 °C ջերմաստիճանից, ինտենսիվորեն փոքրանում է, ինչը պայմանավորված է ծծմբի հեռացմամբ՝ SiS -ի տեսքով:

Մոլիբդենի դիսիլիցիդի սինթեզման ժամանակ առաջացած H_2S գազերը կարող են կլանվել NaOH լուծույթով՝ առաջացնելով Na_2S , վերջինս էլ սիլիցիումի սուլֆիդների հետ կարելի է օգտագործել որպես ֆլուտոռեագենտ՝ օքսիդային հանքանյութերի հարստացման գործընթացում:

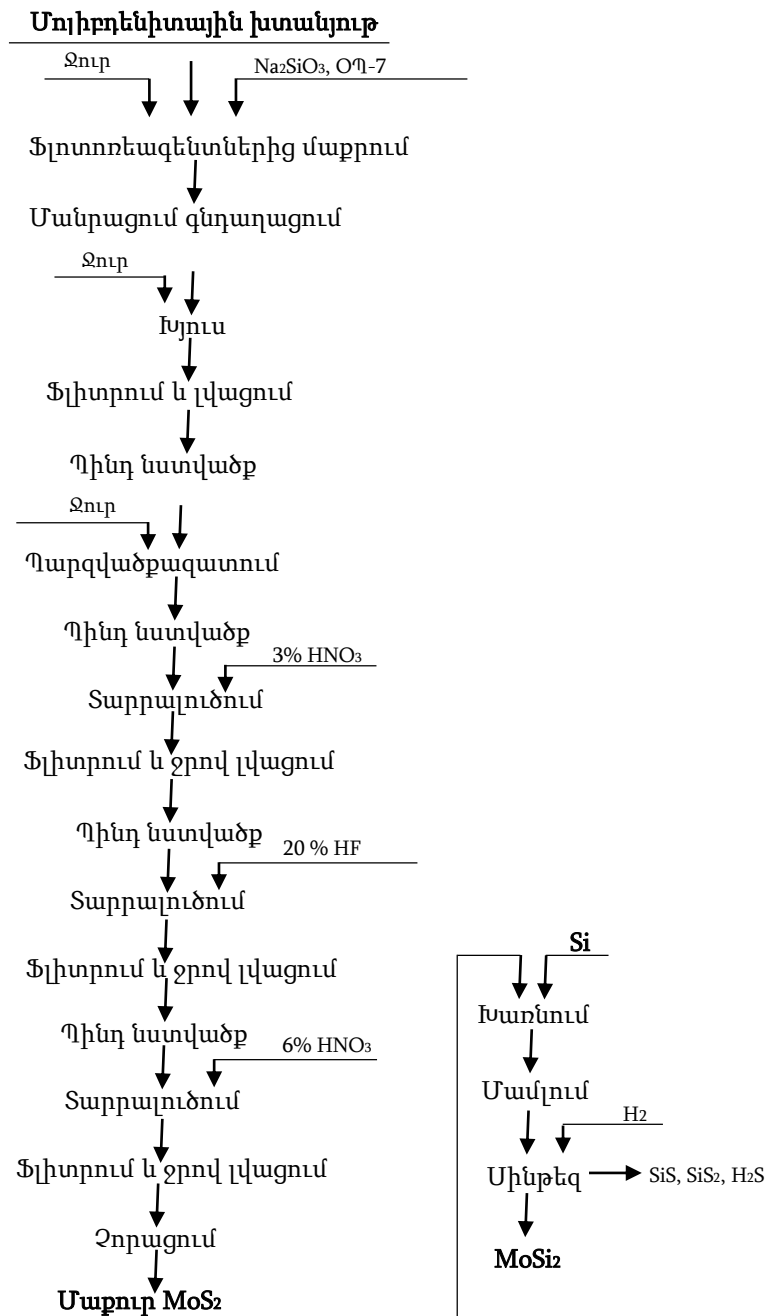


Նկ. 1. Մաքուր մոլիբդենի դիսուլֆիդից մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման դերիվատագիրը. TG-ն կշռի փոփոխությունն է, DTG-ն՝ զանգվածի փոփոխության արագությունը, DTA-ն՝ դիֆերենցիալ-թերմիկ վերլուծության կորը, T-ն՝ ջերմաստիճանի փոփոխությունը

Նկ. 2-ում բերված է ստացված մոլիբդենի դիսիլիցիդի միկրոկառուցվածքը, իսկ նկ. 3-ում՝ մոլիբդենիտային խտանյութից սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման տեխնոլոգիական սխեման:



Նկ. 2. Միլիկաջերմային մեթոդով ստացված մոլիբդենի դիսիլիցիդի միկրոկառուցվածքը



Նկ. 3. Մոլիբդենիտային խտանյութից սիլիկաջերմային մեթոդով մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման տեխնոլոգիական սխեման

Եզրակացություն. Հետազոտվել է մոլիբդենիտային խտանյութերի ֆլոտացիայի և շլամից մաքրման գործընթացը, որին հաջորդել է խտանյութում առկա խառնուրդ միներալների՝ նոսր թթուներով մաքրման գործընթացը: Մոլիբդենիտային խտանյութերի մաքրումից ստացված մոլիբդենի դիսուլֆիդից սիլիկաջերմային մեթոդով կատարվել է մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման գործընթացի հետազոտում: Փոխազդման օպտիմալ ռեժիմ համարվել է 1150 °C ջերմաստիճանը, տևողությունը՝ 60 րոպե: Սինթեզը կատարվել է ջրածնի միջավայրում:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды.- М.: Металлургия, 1979.- 272с.
2. Մոլիբդենիտային խտանյութերից մոլիբդենի դիսիլիցիդի ստացման տեխնոլոգիայի հետազոտումը / Ս.Գ. Աղբալյան, Ա.Հ. Հովսեփյան, Ա.Ս. Գրիգորյան և ուր. // ՀՀ ԳԱԱ և ՀՊՃՀ տեղեկագիր: ՏԳ սերիա.- Երևան, 2008.- Հ. 61, №2.- էջ 237-242:
3. McKamey C.G., Totorelli P.F., DeVan J.H., Carmichael C.A. A Study of Pest Oxidation in Polycrystalline MoSi₂ // J. Mater. Res.- 1992.- V.7, №10.- P. 2747-2755.
4. Овсебян А.О., Агбальян С.Г., Григорян А.С. Синтез дисилицида молибдена из молибденитовых концентратов // Международная конференция по химии и химической технологии: Сборник материалов.- Ереван, 2007.- С. 142-144.
5. Кислый П.С., Бадьян А.Х., Киндышева Б.С., Гарибян Ф.С. Высокотемпературные неметаллические нагреватели.- Киев: Наукова думка, 1981.- 160с.

ՀՀ ԳԱԱ Ընդհանուր և անօրգանական քիմիայի ինստիտուտ: Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 09.02.2024:

**Տ.Ա. ԱՐՄԵՆՅԱՆ, Ա.Կ. ԴԱՎԻԴՅԱՆ, Ա.Ս. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Ա.Ր. ԱԿՕԲՅԱՆ,
Դ.Ն. ՏԱՓԱՐՅԱՆ**

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА ОЧИСТКОЙ МОЛИБДЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Исследованы процессы очистки молибденитовых концентратов от флотореагентов и смесей и процесс обесшламливания. В результате комплексных исследований разработана современная технология производства дисилицида молибдена силикотермическим методом из молибденитовых концентратов, включающая очистку дисульфида молибдена от примесей элементов, прессование смеси полученного чистого порошка MoS₂ и Si и высокотемпературный синтез брикетов в среде водорода.

Ключевые слова: молибденитовый концентрат, разложение, очистка, дисилицид молибдена, холодное прессование, кремний, синтез, водород.

**S.A. HARUTYUNYAN, A.K. DAVIDYAN, A.S. GRIGORYAN,
A.R. HAKOBYAN, T.N. SAFARYAN**

**INVESTIGATING THE MOLYBDENUM DISILICIDE PRODUCTION
PROCESS BY MOLYBDENITE CONCENTRATES**

Processes of purification of molybdenite concentrates from floatation reagents and mixtures, as well as the process of decantation are investigated. As a result of complex investigations, an up-to-date production technology of molybdenum disilicide is developed by the silicothermal method from molybdenite concentrates, which includes purification of molybdenum disulfide from mixed elements, compression of powder mixture of the received pure MoS_2 and Si and high-temperature synthesis of briquets in hydrogen environment.

Keywords: molybdenite concentrate, decomposition, purification, molybdenum disilicide, cold compression, silicon, synthesis, hydrogen.