



Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 28. II. 1961 (P 94 629)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 14. III. 1966

Kl. 12n, 39

MKP C 01 g 39/00

UKD 661.877

Współtwórcy wynalazku: Karol Nowak, Józef Sochacki, Jerzy Woycikiewicz, Wojciech Johna, Stanisław Maciaszek

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe „Kędzierzyn”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania dwusiarczku molibdenu do celów smarowniczych

1

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób syntezy dwusiarczku molibdenu o własnościach umożliwiających zastosowanie go jako samodzielnego środka smarującego lub jako dodatku do konwencjonalnych środków smarujących na bazie olejów mineralnych soli wyższych kwasów tłuszczowych itp.

Dwusiarek molibdenu do celów smarowniczych otrzymać można różnymi metodami albo z naturalnej rudy molibdenowej na drodze fizykochemicznej albo na drodze jego syntezy. Dwusiarek molibdenu występujący w postaci niskoprocentowych złóż jest wzbogacony na drodze flotacji, oraz działania stężonymi kwasami, jak siarkowym, solnym, fluorowodorowym aż do uzyskania ostatecznej koncentracji wynoszącej minimum 99% MoS_2 . Operowanie w metodzie tej silnymi kwasami o wybitnie korodujących własnościach jak np. kwasem fluorowodorowym, stwarza trudności technologiczne i aparaturowe, których przezwyciężenie jest trudne i kosztowne.

Szczególnie trudne jest usunięcie śladowych zanieczyszczeń żelaza i krzemu których obecność w gotowym produkcie jest niepożądana z uwagi na zmianę przeciwtarciovych własności dwusiarczku molibdenu. Celem uniknięcia wymienionych wyżej trudności technologicznych w szczególności operowania stężonymi kwasami, przede wszystkim kwasem fluorowodorowym, opracowano szereg metod syntezy dwusiarczku molibdenu.

2

Synteza dwusiarczku molibdenu pozwala otrzymać produkt bardziej czysty, gdyż nie ma problemu usuwania śladowych ilości zanieczyszczeń jak żelazo i krzem, bardzo trudnych do usunięcia podczas oczyszczania naturalnego dwusiarczku.

Wyjściową substancję do syntezy dwusiarczku molibdenu są jego tlenowe połączenia otrzymywane z surowców naturalnych w kilku etapach. Pierwszym z nich jest prażenie, a drugim ługowanie tzw. prażanki roztworami alkaliów lub amoniaku. W wyniku tych operacji następuje ważne dla własności dwusiarczku oczyszczanie od szkodliwych zanieczyszczeń jak wymienione wyżej związki krzemu i żelaza.

Najczęstszą reakcją wykorzystywaną przy syntezie dwusiarczku molibdenu jest reakcja tlenowych połączeń molibdenu z nadmiarem siarki przy czym następuje wymiana atomów tlenu na atomy siarki. Równocześnie muszą być dotrzymane określone warunki prowadzenia reakcji umożliwiające otrzymane MoS_2 w odpowiedniej postaci fizycznej (np. wielkość kryształów) mającej również wpływ na technologiczne własności otrzymanego dwusiarczku. Według metody podanej w opisie patentowym nr 41459 stapia się molibdenian amonu z dwukrotną ilością siarki w temperaturze 360—380°C.

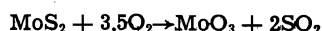
W wymienionej temperaturze reakcja między składnikami przynajmniej w pewnych jej fazach zachodzi w układzie heterogennym a więc jeden

z surowców występuje w stanie stałym. Wskutek niecałkowitego przebiegu reakcji nie otrzymuje się czystego dwusiarczku molibdenu, a jego mieszaninę z trójtlenkiem molibdenu. Wartość użytkowa produktu końcowego tj. MoS_2 , wskutek tego jest znacznie mniejsza. Wyłaniają się i dalsze trudności ze stosowania niskiej temperatury syntezy.

W tej temperaturze otrzymane kryształy są skutkiem utrudnionej dyfuzji atomów stopionej siarki w siatkę krystaliczną w związku z molibdenem gorzej wykształcone a poza tym reakcja praktycznie nie dochodzi do końca. Z powyższego wynika, że reakcję syntezy MoS_2 najkorzystniej prowadzić w układzie homogenym w którym zarówno związek molibdenu jak i siarki znajdują się w stanie płynnym.

W warunkach takich istnieje możliwość całkowitej wymiany atomów tlenu na atomy siarki, oraz co ma istotny wpływ na jakość produktu, podczas powolnego ostygnięcia stwarza możliwość krystalizacji MoS_2 w najbardziej pożądanej formie krystalograficznej. Stwierdzono, że reakcję syntezy MoS_2 należy prowadzić co najmniej w temperaturze topnienia substratu topiącego się w wyższej temperaturze.

Wynosi ona 795°C dla MoO_3 . Ponieważ jednak związki molibdenu stosowane do syntezy MoS_2 przechodzą przy ogrzewaniu w wyżej topniejący trójtlenek molibdenu, jako granicę prowadzenia reakcji syntezy ustalono temperaturę $800-900^\circ\text{C}$. Znaną jest rzeczą, że dwusiareczek molibdenu w temperaturze $550-565^\circ\text{C}$ bardzo szybko utlenia się na powietrzu zgodnie z reakcją:



(Por. S. Stolarz i W. Rutkowski Wolfram i molibden PWT, W-wa, 1962 r., str. 223).

Prowadzenie zatem reakcji w temperaturach wyższych stwarza pewne trudności technologiczne polegające na konieczności niedopuszczenia do zetknięcia reagującej masy z tlenem np. z powietrza.

W sposobie według wynalazku zabezpieczenie MoS_2 przed utlenieniem jest proste, gdyż reakcję można prowadzić w pożądanym zakresie temperatur, w płomieniu odpowiedniego palnika gazowego przy czym rolę czynnika ochraniającego przed utlenieniem spełniają spaliny gazu grzejnego. Wykorzystanie tych spalin jako gazów ochronnych jest dogodne, gdyż syntezę MoS_2 można prowadzić w naczyniach otwartych (tyglach żaroodpornych). Dalszym zabezpieczeniem przed wtórnym utlenieniem MoS_2 jest wprowadzenie do masy reagującej węglanów.

Węglany w temperaturze $800-900^\circ\text{C}$ to jest w temperaturze reakcji zaczynają się rozkładać ulegając termicznej dysocjacji z wydzielaniem CO_2 , przy czym prężność par produktów gazowych wynosi w temperaturze 900°C odpowiednio około 5 i 10 mm Hg dla K_2CO_3 i Na_2CO_3 . Wydzielający się CO_2 jest dalszym czynnikiem izolującym przed

działaniem tlenu. Obniżenie temperatury poniżej $800-900^\circ\text{C}$, sprawia, że rozkład węglanów jest zbyt wolny i działanie CO_2 jako gazu ochronnego jest za małe, zaś podwyższenie temperatury powyżej wymienionego zakresu sprawia, że rozkład węglanów następuje zbyt szybko, a zatem czas działania wydzielającego się gazu ochronnego jest zbyt krótki. MoS_2 otrzymany w powyższy sposób posiada nieco inną mikrostrukturę w porównaniu np. z MoS_2 naturalnym. Budowa syntetycznego MoS_2 jest bardziej mikrokryształiczna aniżeli naturalnego posiadającego kryształy widoczne nawet nieuzbrojonym okiem.

Wskutek swej mikrostruktury kryształy syntetycznego MoS_2 wykazują tendencję do zlepiania się i tworzenia większych agregatów. Okazało się, że przeciwdziałać temu można przez dodatek niewielkich ilości węglowodorów np. nafty lub wyższych alkoholi.

Sposób ten stosowany do zapobiegania zbrylania niektórych substancji organicznych (np. proszkowych żywic mocznikowo-formaldehadowych), okazał się bardzo przydatny w stosunku do syntetycznego MoS_2 . Dodatek węglowodorów ma wpływ nie tylko na stabilizację fizyczną zapobiegając zbrylaniu, lecz również stabilizuje MoS_2 chemicznie, ponieważ węglowodory na kryształkach MoS_2 odizolowują go od działania powietrza nawet w temperaturze pokojowej. Węglowodory wprowadza się do dwusiarczku molibdenu w ilości 0,5—1,5% wagowych.

Przykład. Wyprażoną rudę molibdenową rozdrabnia się do granulacji poniżej 0,5 mm miesza w reaktorze z wodą amoniakalną o stężeniu 22% w stosunku wagowym 1:2. Następnie zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 70°C i dodaje 5 litrów wody na każdy kilogram rudy. Całość po półgodzinnym mieszanii przesącza się przez płótno filtracyjne na nuczcy przemylając pozostałość na płótnie 5—7 razy gorącą wodą z dodatkiem wody amoniakalnej, aż do zaniku reakcji na molibden.

W przesączonym roztworze oznacza się zawartość miedzi i wytrąca się ją siarczkiem amonu dodawanym w niewielkim nadmiarze w stosunku do wyliczeń stechiometrycznych. Następnie roztwór ponownie sączy się przez płótno filtracyjne odparowuje do sucha i suszy w temperaturze 170°C .

Otrzymany molibdenian amonu (może być otrzymany innymi metodami) rozdrabnia się i miesza z węglanem sodu lub potasu i siarką stosując na cztery części wagowe molibdenianu amonu, pięć części wagowych węglanu potasu lub sodu, oraz sześć części wagowych siarki. Mieszaninę praży się w tyglach grafitowych w piecu w temperaturze $800-900^\circ\text{C}$ w czasie ponad 0,5 godziny.

Po wyprażeniu masę reakcyjną przemywa się wodą na płótnie filtracyjnym, aż do zaniku w przesączu reakcji na wielosiarczki. Otrzymany mokry dwusiareczek molibdenu suszy się w tem-

peraturze 105°C w atmosferze azotu. Po wysuszeniu miesza się go z naftą w stosunku 99 części wagowych dwusiarczku molibdenu na 1 część wagową nafty.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dwusiarczku molibdenu przez prażenie jego tlenowych połączeń np. tlenku molibdenu, molibdenianu amonu itp. 10

z siarką oraz węglanami np. węglanem sodu lub potasu **znamienny tym**, że prażenie prowadzi się w temperaturze 800—900°C.

2. Sposób wg zastrz. 1 **znamienny tym**, że prażenie prowadzi się w atmosferze gazu ochronnego. 5
3. Sposób według zastrz. 1—2 **znamienny tym**, że uzyskany dwusiarek molibdenu stabilizuje się dodatkiem 0,5—1,5% wagowych węglowodórów np. nafty.