

固体润滑材料高纯二硫化钼 生产工艺改进

成兰兴^{1*}, 谷中鸣¹, 师传兴¹, 邵国斌¹, 丁为公², 张碧波²

(1. 河南省化工研究所有限责任公司, 河南 郑州 450052;

2. 洛阳申雨钼业有限责任公司, 河南 洛阳 471000)

摘要:通过对原有生产工艺进行改进, 加入除铁专用的助溶剂, 变原有多段除铁为一段除铁, 使生产过程周期由原工艺的24 h 缩短为15 h, 生产效率提高50%, 酸性废水减少60%。加入除铁专用的助溶剂, 使铁的去除率由原工艺的78.0% 提高到93.3%。通过生产连续运行考察, 在最佳操作条件下, 产品中铁质量分数降低到0.08%, 收率由原工艺的88% 提高到93%, 经济效益显著。

关键词:二硫化钼; 工艺改进; 一段除铁

中图分类号: TQ136.1+1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)10-0156-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.10.037

Improvement of production process for high purity molybdenum disulfide solid lubricant material

CHENG Lan-xing^{1*}, GU Zhong-ming¹, SHI Chuan-xing¹, SHAO Guo-bin¹,
DING Wei-gong², ZHANG Bi-bo²

(1. Henan Chemical Industry Research Institute Co., Ltd., Zhengzhou 450052, China;

2. Luoyang Shen-yu Molybdenum Industry Co., Ltd., Luoyang 471000, China)

Abstract: The original production process is improved with the addition of specific co-solvent for removing iron and one stage removal of iron replacing multi stage removal of iron for a period in addition to iron. After improvement, the production cycle is shortened to 15 hours from the original 24 hours, the production efficiency increases by 50%, and emission amount of acidic wastewater reduces by 60%. With the addition of specific co-solvent, the removal rate of iron increases from 78.0% to 93.3%. Through continuous operation, the iron content in the product drops to 0.08% under the optimum operating conditions, and the yield increases from 88% in original process to 93%. The economic benefit is remarkable.

Key words: molybdenum disulfide; process improvement; one stage removal of iron

二硫化钼是一种带有金属光泽的黑色粉末, 属于六方晶系, 具有抗磁性以及半导体的性质, 其中Mo-S 棱面多, 比表面积大, 层内是共价键, 层与层之间则是范德华力, 层与层之间很容易分离, 显示出很低的摩擦系数。并且因为硫对金属具有很强的黏附能力, 能使二硫化钼很好地附着在金属表面, 始终发挥润滑功能, 特别是在高温、重负荷、高真空的条件下, 仍具有较低的摩擦系数, 由于它的特殊性能, 使其能作为良好的固体润滑材料广泛应用于航空航天、石油化工、防腐工程的机械润滑^[1], 被称为“固体润滑之王”。

生产二硫化钼的工艺主要为天然法和合成法, 天然法分为焙烧酸浸法、多步酸浸法和浮选法3种, 焙烧酸浸法^[2]是将含钼52%以上钼精矿充氮焙烧、酸浸除杂、粉碎、分级等工序获得质量分数≥98%的二硫化钼。多步酸浸法^[3]是利用微波辅助浸出, 依

次通过4步将辉钼矿粉制备成二硫化钼粉体, 第一步用微波盐酸浸出, 第二步用微波氢氟酸浸出, 第三步用微波氯盐浸出, 第四步用去离子水洗净粉体, 干燥后得到质量分数≥98%二硫化钼粉体, 方法简单, 操作方便, 但步骤多, 时间长, 产生废酸和废水多, 生产效率低, 产品收率偏低。另一种利用辉钼矿制备二硫化钼的方法是浮选法^[4], 通过将辉钼矿经多段研磨、多级浮选、脱油等工段得到达到干式润滑材料要求的二硫化钼产品。该方法虽不使用酸浸, 但浮选过程产生大量的含油含矿废水, 而且回收率低, 物料损失严重, 成本高。合成法^[5]是以钼酸铵为原料, 经硫化转化为硫代钼酸铵再转化为三硫化钼, 三硫化钼经热解得到二硫化钼, 该方法条件苛刻, 生产成本高。洛阳申雨钼业有限责任公司在实验室研究的基础上对原有二硫化钼生产工艺进行了改进, 使原生产工艺中单批生产时间大幅度缩短, 产品的铁

收稿日期: 2017-07-04

作者简介: 成兰兴(1965-), 男, 教授级高级工程师, 主要从事精细化工中间体绿色合成及新材料绿色合成研究与开发, 通讯联系人, chenglx371@126.com。

离子含量大幅度降低,收率得到了一定程度的提高,进一步降低了生产成本,经济效益显著。

1 生产工艺中存在的问题

洛阳申雨钼业有限责任公司现有二硫化钼年产300 t生产装置1套,采用以洛钼集团的钼精矿为原料,经多段酸浸化学除杂工艺生产固体润滑材料高纯二硫化钼粉体。改进前工艺流程示意图如图1所示。

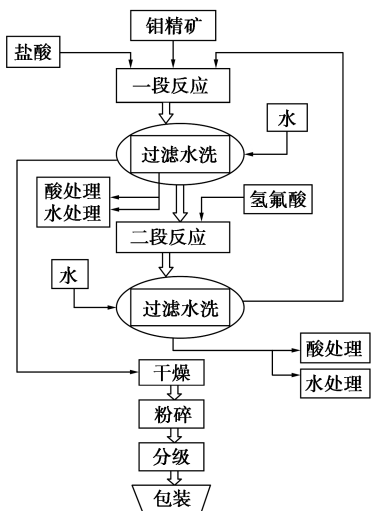


图1 改进前的工艺流程示意图

该生产工艺的具体过程为:将按比例调浆的钼精矿浆液输送到一段反应器内,加入一定浓度的盐酸,搅拌下将反应液升温到60~80℃,反应2 h,将反应混合液经压滤器过滤,滤液经处理后返回下一次

使用,滤饼用无离子水反复洗涤至中性后进入二段反应器,在氢氟酸存在下进行除硅,反应液再一次进入压滤器过滤和水洗,所得的滤饼返回一段反应器,加入少量助剂重复一段反应和过滤水洗过程,经过充分洗涤的滤饼去干燥、粉碎、分级和包装得到产品。

该工艺存在的问题有如下几点。

(1)工艺流程较长,要经过三段反应-过滤-洗涤的工艺过程,从投料到出成品1个生产周期需要24 h。

(2)能耗高,废水量大,生产工艺中需要经过三段酸浸过程,而且每一次都要过滤水洗、加热冷却等工序,要消耗大量的能耗。每一个过滤洗涤中都需要大量的去离子水进行洗涤,产生大量的酸性废水,造成水处理成本增加。

(3)经过三段酸浸除杂的过程,产品中铁的质量分数只能达到0.25%左右,仍然达不到高端领域对铁质量分数 $\leq 0.2\%$ 的要求,同时产品的价格也因此受到了一定影响。

因此,如何解决生产中出现的各种问题,使生产工艺过程更合理,生产效率更高,产品质量更好,能耗和环保处理成本更低,也是公司生产中需要解决的难题。

2 生产工艺的改进措施

针对生产中存在的诸多问题,公司与河南省化工研究所有限责任公司合作,在实验室研究的基础

(上接第155页)

- [3] Anfruns A, Martin M J, Montes-Morán M A. Removal of odorous VOCs using sludge-based adsorbents [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(3): 1022-1031.
- [4] Portela R, Tessinari R F, Suarez S, et al. Photocatalysis for continuous air purification in wastewater treatment plants: From lab to reality [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(9): 5040-5048.
- [5] Wan S, Li G, An T, et al. Co-treatment of single, binary and ternary mixture gas of ethanethiol, dimethyl disulfide and thioanisole in a biotrickling filter seeded with *lysini bacillus sphaericus* RG-1 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2): 1050-1057.
- [6] Yan X, Sun Y, Zhu T, et al. Conversion of carbon disulfide in air by non-thermal plasma [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261: 669-674.
- [7] Reddy E L, Karuppiiah J, Subrahmanyam C. Kinetics of hydrogen sulfide decomposition in a DBD plasma reactor operated at high temperature [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2013, 22(3): 382-386.

- [8] Zhu C, Lu J, Wang X, et al. Removal of carbon disulfide from gas streams using dielectric barrier discharge plasma coupled with MnO_2 catalysis system [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2013, 33(3): 569-579.
- [9] Kogelschatz U. Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2003, 23(1): 1-46.
- [10] 竹涛, 李坚, 梁文俊, 等. 高频介质阻挡放电电解甲苯的实验研究 [J]. *高电压技术*, 2009, (2): 359-363.
- [11] Roth J R, Dai X. Optimization of the aerodynamic plasma actuator as an electrohydrodynamic (EHD) electrical device [C]. 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 2006: 1203.
- [12] Wagner H E, Brandenburg R, Kozlov K V, et al. The barrier discharge: Basic properties and applications to surface treatment [J]. *Vacuum*, 2003, 71(3): 417-436.
- [13] Enloe C L, McLaughlin T E, Van Dyken R D, et al. Mechanisms and responses of a single dielectric barrier plasma actuator: Plasma morphology [J]. *AIAA Journal*, 2004, 42(3): 589-594.
- [14] 王新新. 介质阻挡放电及其应用 [J]. *高电压技术*, 2009, (1): 1-11. ■

上,对原生产工艺进行了合理改造,改进后的生产工艺产品质量、生产效率、能耗和废水排放量都得到了极大改善,经过近半年时间的运行,工艺稳定可靠,经济效益明显。改进后的工艺流程示意图如图 2。

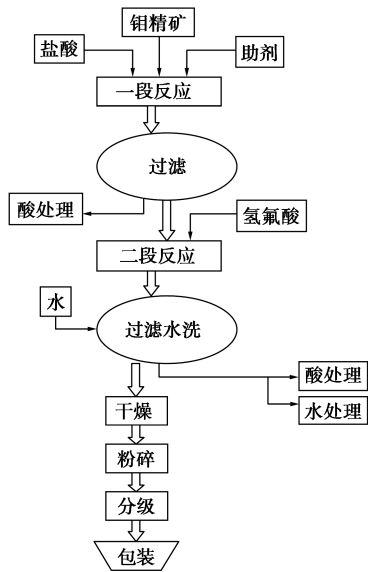


图 2 改进后的工艺流程示意图

具体的改进措施有如下几点。

(1) 将一段反应液中加入一定量的助溶剂,促使钼精矿中的酸不溶性的铁化合物转相成为酸溶性铁化合物,提高铁的去除能力。

(2) 一段反应混合液过滤过程中,不再进行去离子水水洗程序,大幅度减少了酸性废水的产生。

(3) 二段反应结束后反应液过滤水洗后不再返回一段反应器进行三段酸浸过滤水洗过程,而是直接进行干燥、粉碎、分级、包装工序,节省了处理时间,减少了酸性废水的排放量。

改进措施中对原主体工艺流程基本没有改动,仅在操作工艺参数和操作规程进行了较大的调整,经过连续的生产实践验证,改进后的生产过程更加合理、节能、环保。生产效率和经济效益都得到了大幅度的提高。

3 生产工艺改进效果

经过对改进后的生产工艺连续运转中单批生产周期、废水排放量、能耗、日均产量等指标进行考核和测算,并对改进前后进行了对比,详见表 1。

表 1 改进前后生产指标对比表

| 指标 | 周期/ h | 废水量/ (t·t ⁻¹) | 电耗/ (kWh·t ⁻¹) | 日产量/ kg | 收率/ % |
|-----|----------|------------------------------|-------------------------------|------------|----------|
| 改进前 | 24 | 20 | 1200 | 1000 | 88 |
| 改进后 | 15 | 8 | 750 | 1500 | 93 |

从表 1 可以看出,生产效率提高了 50%,废水量减少了 60%,电耗减少了 37.5%,产品收率提高 5%。

经过改进后的生产工艺,产品中原工艺一直难以解决铁含量去除达到了理想的效果,满足了高端领域的要求。产品质量改进前后对比详见表 2。

表 2 改进前后的产品质量对比表

| 指标 | Mo 质量 分数/% | Fe 质量 分数/% | SiO ₂ 质量 分数/% | MoO ₃ 质量 分数/% | 酸值/ (mg·g ⁻¹) |
|-----|---------------|---------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 改进前 | 59.20 | 0.26 | 0.15 | 0.08 | 0.05 |
| 改进后 | 59.59 | 0.08 | 0.11 | 0.05 | 0.05 |

从改进前后的产品质量进行对比可以看出,生产工艺改进前后 Mo 质量分数、SiO₂ 质量分数、MoO₃ 质量分数和酸值指标与改进前相当或稍好,但对产品性能影响最大的 Fe 去除率由 78.0% 提高到 93.3%,提高了产品的附加值,扩大了产品的应用领域。

通过对生产指标的测算和实际消耗,改进后单位产品的劳务成本比改进前减少了约 1 000 元/t,水电减少了约 240 元/t,收率提高 5% 增加效益约 6 000 元/t,综合以上计算,每吨产品比改进前增加了 7 240 元经济效益,按年销售产品 300 t 计算,每年可以新增经济效益约 217 万元。

4 结论

在实验室研究的基础上,通过对二硫化钼生产工艺的操作参数和原料配方的调整,工艺流程变短,生产效率提高了 50%,废水排放量减少了 60%,能耗节省了 37.5%,产品中铁的去除率由 78.0% 提高到 93.3%。产品收率提高了 5%。通过计算和实际消耗考察,综合经济效益比改进前提高了 7 240 元/t,按年产 300 t 计算,年新增经济效益约 217 万元。

参考文献

[1] 林春元,程秀俭.钼矿选矿与深加工[M].北京:冶金工业出版社,1996.
 [2] 杨久流.高纯二硫化钼的制备工艺[J].有色金属,2000,19(5): 19-23,28.
 [3] 赵维保,赵维根.一种用辉钼矿制备二硫化钼的方法:CN, 201010255764.7[P].2011-11-10.
 [4] 宋平.用选矿法直接从辉钼矿制取高纯二硫化钼的研究[J].中国钼业,1996,20(2):27-29.
 [5] 王泉山.直接还原法制备超细二硫化钼工艺研究[D].西安:西安建筑科技大学,2007.■