

О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МОЛИБДЕНА В ВОДНЫЙ РАСТВОР ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ОЗОНА ИЗ ДИСУЛЬФИДОВ α - И β -МОДИФИКАЦИИ И МОЛИБДЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Г. С. ЧТЯН, С. З. АКОПЯН и Г. Г. БАБАЯН

Ерванский государственный университет

Поступило 8 VII 1974

Подтверждена возможность извлечения молибдена в водный раствор под воздействием озона из дисульфидов α - и β -модификации и молибденового концентрата. Установлена превалярующая роль гетерогенного взаимодействия твердая фаза—газ в процессе извлечения молибдена. Наблюдено закономерное уменьшение склонности к окислению при переходе от β - к α -модификации дисульфида молибдена и молибденовому концентрату. Выявлено влияние исходной концентрации озона, температуры реакционной среды и степени дисперсности твердой фазы на скорость и полноту извлечения молибдена в водный раствор.

Рис. 1, табл. 4, библиограф. осылок 12.

Возможность непосредственного извлечения основного компонента из сульфидных руд и концентратов полиметаллического характера без предшествующей пирометаллургической переработки исследовалась рядом авторов [1—4]. Установлено, что скорость и полнота извлечения молибдена из дисульфида в кислой среде находится в прямой зависимости от величин окислительно-восстановительного потенциала систем, взаимодействующих с дисульфидом молибдена. Хорошие результаты были получены при использовании гипохлорита и перманганата [1]. Очевидно, что присутствие окислителя с более высоким значением окислительно-восстановительного потенциала [5] должно привести к интенсификации указанного процесса. С учетом вышесказанного нами впервые в качестве окислителя был выбран озон. Выбор последнего диктовался и тем, что в случае положительных результатов исследование могло представить практический интерес.

Экспериментальная часть

Дисульфид молибдена может существовать в виде восьми политипных модификаций, из которых совершенными по структуре являются α - и β -модификации [6—9].

Нами были получены α - и β -модификации дисульфида молибдена по [8] и [9], соответственно.

Идентификация модификаций проводилась по данным дифрактограмм, полученных с помощью рентгенофазового исследования.

Изучение проводилось в реакторе барботажного типа, снабженном водяной рубашкой для сохранения изотермичности процесса. В нижней части реактора помещался фильтр Шотта № 3, обеспечивающий эффективное барботирование кислородо-озонной смеси. Расход газа контролировали заранее градуированным реометром. Концентрация озона определялась иодометрическим [10], молибдена—колориметрическим [11] методами. В табл. 1 приведены экспериментальные данные по исследованию возможности перехода компонентов β -модификации дисульфида молибдена в кислый раствор под воздействием озона, в табл. 2 результаты опытов по извлечению молибдена из дисульфида α -модификации.

Таблица 1*

Зависимость максимального извлечения дисульфида молибдена β -модификации в водный раствор от кислотности среды, концентрации озона, температуры и степени дисперсности твердой фазы. (MoS_2 0,056 г, объем раствора 350 мл, расход кислородо-озонной смеси 27,9 л/час, время извлечения молибдена в водный раствор 90 мин)

№ опыта	Исходные данные					Результаты опытов		
	темп., °C	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$, моль/л	степень дисп., меш	C озона, моль/л 10^4	pH среды	молибден извлеч. в раствор, %	$W_0 \cdot 10^5$, моль/мин · л	pH среды
1	25	1,5872	175	3,40	0,02	84,10	4,25	-0,07
2	25	0,7936	175	3,40	0,26	81,59	4,25	0,21
3	25	0,3968	175	3,40	0,54	81,59	4,25	0,52
4	25	0,1587	175	3,40	0,87	81,45	4,25	0,84
**5	25	—	175	1,75	7,0	38,39	1,27	2,46
6	25	—	175	2,15	7,0	62,73	2,0	2,06
7	25	—	175	2,75	7,0	76,91	3,15	1,96
8	25	—	175	3,40	7,0	83,99	4,25	1,97
9	25	—	175	4,50	7,0	82,52	4,25	1,95
10	25	—	175	6,50	7,0	82,66	4,25	1,95
11	16	—	175	3,40	7,0	90,68	4,50	1,94
12	35	—	175	3,40	7,0	81,07	3,50	1,95
13	50	—	175	3,40	7,0	77,51	2,50	1,95
14	60	—	175	3,40	7,0	74,28	2,15	1,98
15	75	—	175	3,40	7,0	70,36	1,90	2,00
16	16	—	120	3,40	7,0	79,26	3,05	1,97
17	16	—	60	3,40	7,0	42,31	1,15	3,81

* Для всех данных, приведенных в табл. 1 и 2, погрешность определения не превышает 2,5% отн.

** Эксперименты, начиная с опыта 5, проводились в водных растворах, pH 7,0 регулировалась добавлением щелочи.

На рисунке представлена зависимость начальной скорости окисления β -дисульфида молибдена (W_0) от исходных концентраций азотной кислоты, озона, а также температуры и дисперсности твердой фазы.

Таблица 2

Концентрация озона $3,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, температура реакционной среды 16° , расход озono-кислородной смеси $27,9$ л/час, объем раствора 350 мл, MoS_2 $0,056$ г, pH $7,0$, дисперсность твердой фазы 175 меш

Время, мин	Молибден, извлеченный в раствор		pH
	мг/350 мл	%	
5	2,8762	8,56	4,76
15	8,4487	25,14	3,11
30	14,2909	42,53	2,85
60	21,4813	63,93	2,05
90	26,5146	75,75	1,98
180	30,7944	91,65	1,95

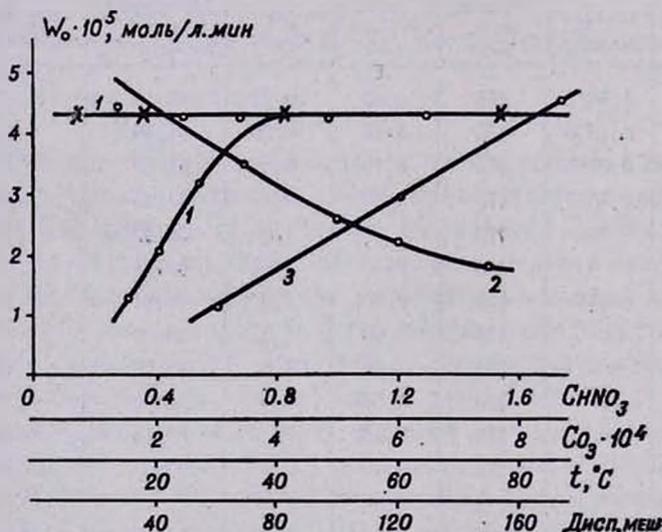


Рис. Зависимость начальной скорости окисления MoS_2 β -модификации от некоторых внешних факторов. x — СHNO_3 , моль/л, 1 — $\text{СO}_3 \cdot 10^4$ моль/л, 2 — температура реакционной среды, $^\circ\text{C}$, 3 — дисперсность частиц MoS_2 , меш.

Из данных табл. 1 и 2 вытекает, что α -модификация дисульфида молибдена переходит в раствор под действием озона медленнее и в меньшей степени, чем β -модификация.

Факт перехода компонентов дисульфида молибдена в водный раствор под действием озона побудил нас к изучению возможности извлечения молибдена в жидкую фазу из молибденовых концентратов. В табл. 3 представлен химический состав молибденового концентрата.

Экспериментальные данные, характеризующие извлечение молибдена в водный раствор из молибденового концентрата приведены в табл. 4. Опыты проводились в условиях, оптимальных для извлечения молибдена из α - модификации дисульфида молибдена (табл. 2).

При сопоставлении данных табл. 1,2 и 4 видно, что Мо в наибольшей степени переходит в водную фазу из β - модификации, в наименьшей—из молибденового концентрата.

Таблица 3

Химический состав молибденового концентрата, %.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	Mo	S _{обм.}	Ca	Cu	Re	Se
7,12	0,46	1,90	49,00	34,50	1,10	1,10	0,0236	0,0114

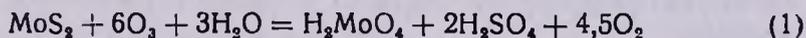
Таблица 4

Динамика извлечения молибдена из молибденового концентрата в водный раствор под действием озона

Время, мин	Молибден, извлеченный в раствор		рН
	мг/350 мл	%	
5	1,2134	3,61	5,85
15	5,1232	15,25	3,94
30	9,5273	28,35	2,91
60	13,6168	49,63	2,13
90	21,2566	63,26	2,03
150	27,6830	82,39	1,97

Обсуждение результатов

Дисульфид молибдена во всех модификациях реагирует с озоном по схеме

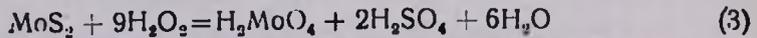


В пользу приведенного уравнения говорит закономерное уменьшение рН среды и образование сульфат-ионов (их присутствие обнаружено препаративным путем).

Величина окислительно-восстановительного потенциала озона в кислой среде приобретает свое максимальное значение, обеспечивая высокую скорость и полноту извлечения молибдена в жидкую фазу. Установлено, что в широком интервале кислотность маточного раствора существенно не влияет на скорость и глубину извлечения молибдена в раствор (табл. 1, опыты 1—4). Этот факт позволяет осуществить процесс окисления дисульфида молибдена без дополнительного расхода кислоты. Из-

влечение молибдена возможно осуществить с приемлемой скоростью и при температурах выше 60° (табл. 1), когда растворение озона в слабнокислой и водной средах при обычных давлениях невозможно [12].

Последнее обстоятельство исключает доминирующую роль гетерогенного взаимодействия между твердой и жидкой фазами, описываемого уравнениями



При изучении влияния начальной концентрации озона на скорость и полноту извлечения молибдена оказалось, что существует некоторая оптимальная концентрация озона, равная $3,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Большие концентрации озона не увеличивают скорости и полноты извлечения молибдена. Это, по-видимому объясняется диффузионным характером процесса, когда избыточный озон не вступает в химическое взаимодействие с твердой фазой. Диффузионный характер взаимодействия доказывается и тем, что укрупнение частиц дисульфида приводит к уменьшению скорости перехода молибдена в жидкую фазу (табл. 1, опыты 11, 16 и 17).

В интервале исходных концентраций озона $(0-3,4) \cdot 10^{-4}$ моль/л скорость извлечения молибдена из β -модификации дисульфида описывается эмпирическим уравнением

$$V = 10 \cdot C_{\text{O}_3}^{2,1} \text{ моль/л} \cdot \text{мин} \quad (4)$$

Из данных табл. 1 (опыты 8, 11—15) была графически определена энергия активации E_a изучаемого процесса по уравнению Аррениуса, сказавшаяся равной $3,25$ ккал/моль. Кроме того, был определен порядок реакции окисления дисульфида молибдена по озону, равный 1,82.

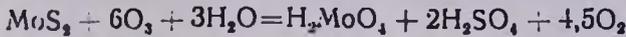
Зависимости скорости и полноты извлечения молибдена из дисульфида от температуры и концентрации озона позволяют утверждать что доминирующую роль в процессе окисления играет гетерогенное взаимодействие твердая фаза—газ. Экспериментальные данные показывают, что процесс окисления дисульфида молибдена может быть проведен также озono-воздушной смесью, что резко упрощает и удешевляет проведение процесса.

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԴԻՍՍՈԼՆԻԿԻ α - եւ β -ՄՈԴԻՖԻԿԱՑԻԱՆԵՐԻՑ
ԵՎ ՄՈԼԻԲԴԵՆԱՑԻՆ ԽՏՈՒՅԹԻՑ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹ-
ԿՈՐՋՄԱՆ ՀԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՄԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՕՋՈՆԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ

Գ. Ս. ՉԹՅԱՆ, Ս. Ջ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ Ե Զ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

ՕՋՈՆԻ ՕՐԻԴՊԱՑՆՈՂ ՎՈՂԵՑՈՒԹՅԱՆ ՀԵՌՆԱՆՔՈՎ ԲԱՐՐՈՒՄԺԻ ԿՐՈՑԵՍԻ
ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԴԻՍՍՈԼՆԻԿԻ ԲՈԼՈՐ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑԻԱՆԵՐՈՒՄ ԵՆԹԱՐԿՎՈՒՄ

է քիմիական փոխարկման, որը արտահայտվում է հետևյալ գումարային հավասարմամբ՝



Հաստատված է մոլիբդենի լուծման պրոցեսի պինդ-գազ ֆազերի հետերոգեն փոխազդեցության գերակշռող դերը: Դիտված է մոլիբդենի դիսուլֆիդի β , α -մոդիֆիկացիաների և մոլիբդենային խտույթի օքսիդացման արագության օրինաչափ անկում: Բացահայտված են օզոնի սկզբնական կոնցենտրացիայի և ռեակցիոն միջավայրի շերմաստիճանի ազդեցությունները մոլիբդենի դիսուլֆիդի կորզման արագության վրա:

Փորձնական տվյալների քննարկումը բերել է այն եզրակացության, որ հնարավոր է մոլիբդենի դիսուլֆիդից, ինչպես նաև խտույթից մոլիբդենի կորզումն իրականացնել ընդունելի արագություններով օզոն-օդ զազային խառնուրդի օգնությամբ:

THE POSSIBILITY OF EXTRACTION OF α - AND β -MODIFICATIONS OF MOLYBDENUM DISULPHIDE AND CONCENTRATION OF MOLYBDENUM UNDER THE INFLUENCE OF OZONE

G. S. CHTIAN, S. Z. HAKOPIAN and H. G. BABAYAN

The possibility of extraction of α - and β -modifications of molybdenum disulphide and its concentration under the influence of ozone has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. М. Юханов, К. Д. Леонтьева, Цветные металлы, 3, 43 (1953).
2. Н. Н. Кузьминых, Е. Л. Яхонтова, ЖПХ, 23, 1121 (1950).
3. Н. Н. Кузьминых, Е. Л. Яхонтова, ЖПХ, 23, 1142 (1950).
4. И. Н. Плаксин, Д. М. Юханов, Гидрометаллургия, Металлургияиздат, М., 1949.
5. А. П. Кришков, Основы аналитической химии, т. 2, Изд. «Химия», М., 1970.
6. R. E. Bell, R. Herfert, J. Amer. Chem. Soc., 13, 3351 (1957).
7. А. Н. Зеликман, Ю. Д. Чистяков, Г. В. Инденбаум, О. Е. Крейн, Кристаллография, 6, 389 (1961).
8. А. Н. Зеликман, О. Е. Крейн, ЖПХ, 33, 49 (1960).
9. А. Н. Зеликман, Г. В. Инденбаум, М. В. Тесмицкая, В. П. Шелканова, Кристаллография, 14, 795 (1969).
10. М. С. Быковская, Методы определения вредных веществ в воздухе и других средах, ч. 1, Медгиз, М., 1963.
11. Л. Б. Зайчикова, Зав. лаб. 9, 1025 (1949)
12. Спр. по растворимости, т. 1, Бинарные системы, М.-Л., 1961.