

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНОГО МОЛИБДЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА В РАСТВОРАХ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ

Введение. Ранее рассмотрены вопросы депассивации поверхности сульфидных минералов [1-2], а также кинетики ее окисления, на примере молибденитового концентрата (МОК) и сульфидного концентрата месторождения Кокпатас [3]. Также известны попытки описания механизма пассивации сульфидов металлов, в том числе дисульфида молибдена [4], а также окисления МОК в растворах HNO_3 , NaClO . Для последнего известно, что его проще генерировать в растворе (10% NaCl , H_2O , Na_2CO_3) при достаточной анодной поляризации. Выход гипохлорита зависит от режима электролиза, концентрации NaCl , перемешивания, т.ж, температуры, плотности тока, но мало – от pH. При подкислении продукционного раствора-пульпы МОК, вместе с Re, осаждается $\text{MoO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$. Низкий выброс хлора при pH 10 позволяет считать процесс экологически чистым [5].

Цель работы: получить данные о кинетике выщелачивания в гипохлоритном электролите молибденитового концентрата для развития основ процесса его гидрометаллургической переработки.

Объект исследования: Мо-концентрат, %: 38 Мо; 0,7 Re; 2,5 Cu; 0,009 P; 0,025 Sb; 0,05 WO_3 ; 25,2 S; 10,8 SiO_2 ; 0,42 H_2O .

Методы и материалы. Использована установка выщелачивания вращающегося диска из МОК, с контролем результата методами гравиметрии и элемент-аналитических измерений. Активный хлор NaClO определяли по ГОСТ 18190-72 йодометрически, активный свободный хлор – титрованием метиловым оранжевым.

Результаты и их обсуждение. Целесообразно было, на основе электрохимических измерений, при анодном потенциале +850 мВ (х.с.э.), получить кинетические характеристики окисления МОК и сравнить их с реагентным окислением при ОВП +850 мВ (х.с.э.), в растворе 12% NaClO . Кинетику реагентного растворения МОК изучали методом вращающегося диска (ВД) (рис. 1).

Для построения этих зависимостей использовали следующие расчеты растворения дисульфида молибдена во вращающемся диске:

$$m_i = q_i \cdot \left(\frac{V}{v_i} - i \right) + \sum_{i=1}^n q_i, \quad (1)$$

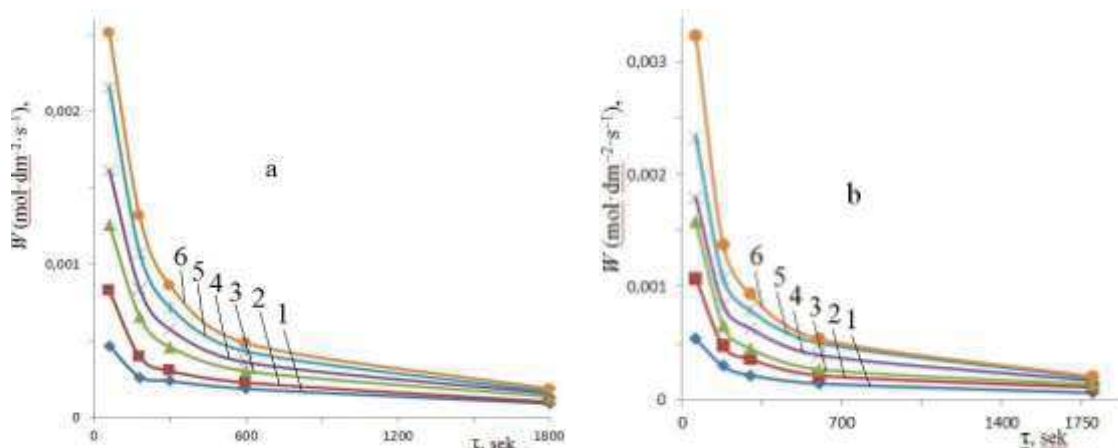


Рис. 1. Зависимость W - t окисления MoS_2 ВД (расчет по Mo(VI) , при ω , об/мин, 1–0; 2–140; 3–380; 4–480; 5–700; 6–840; в электролите NaClO , 12%, O_2 ; а, б – температура, $^\circ\text{C}$, соответственно: 24, 45;

где: V – общий объем раствора, cm^3 ; v_i – объем i -й пробы, cm^3 ; q_i – масса металла в i -й пробе, г; n – количество проб; m_i – масса растворенного материала к моменту после отбора i -й пробы, г. Количество металла, перешедшего в раствор с 1 dm^2 ВД, Q_i (моль· dm^{-2}) определяли по (2):

$$Q_i = \frac{m_i}{M \cdot S}, \quad (2)$$

где M – молярная масса металла, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Строили кинетические кривые $Q_i = f(\tau)$, по тангенсу угла наклона которой находили скорость растворения W . Прямолинейные участки, с изломами, на графических зависимостях рис. 1-3 подтверждают диффузионный (смешанный в местах изломов) контроль реакций окисления МОК, установленный электрохимическим способом [4].

Исходя из закономерностей растворения ВД [11-12], Q_i и W находятся в степенной или экспоненциальной (для T) зависимости от: концентрации окислителя C , скорости вращения ω , времени τ , константы скорости k :

$$Q = k \cdot C^n \cdot \omega^m \cdot \tau^p \cdot \exp(-E_{акт} / RT) \quad (3)$$

или:

$$W = dQ/d\tau = p \cdot k \cdot C^n \cdot \omega^m \cdot \tau^{p-1} \cdot \exp(-E_{акт}/RT) \quad (4)$$

Логарифмирование (4) дает (5):

$$\ln Q = \ln k + n \cdot \ln C + m \cdot \ln \omega + p \cdot \ln \tau + q/T, \quad (5)$$

где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, что создает возможность расчета показателей степени – порядков реакций, выделяя парные эффекты: « $W-C$ », « $C-T$ », « $C-\omega$ », « $\omega-T$ » при изучении кинетики растворения ВД из сульфидов металлов. Для MoS_2 в щелочном электролите гипохлорита натрия, оценили зависимости скорости окисления его от концентрации окислителя и pH. Для этого построены зависимости « $W-C$ » и « $W-pH$ » (рис. 2-3).

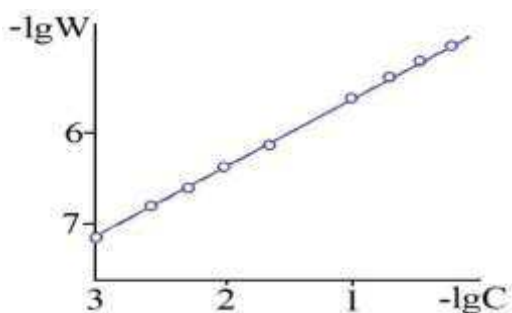


Рис. 2. Зависимость W для Mo (моль·дм⁻²·с⁻¹) от концентрации (C) $NaClO$ (моль·дм⁻³), 298 К, ω 300 min⁻¹ и pH 11,8

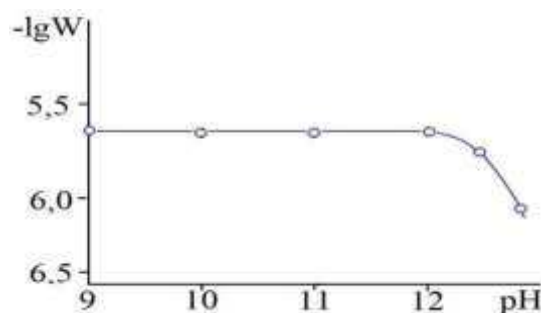


Рис. 3. Зависимость W для Mo (моль·дм⁻²·с⁻¹) от pH при 298 К, ω = 300 min⁻¹ при $[NaOCl]$ 0,1 моль·дм⁻³.

Первая производная функции W от концентрации гипохлорита (после логарифмирования) (рис. 5) определила экспериментальное значение порядка реакции по реагенту-окислителю: $n = 0,73$ (показатель степени концентрации C). Щелочность среды на скорость процесса не влияла до pH 12 (рис.3).

Таблица. – Энергия активации $E^*_{акт}$ реакции растворения MoK по Mo

t, сек	60	300	1800
W , моль·дм ⁻² ·с ⁻¹ , ω об в мин = 0			
T=22 °C	$4.663 \cdot 10^{-4}$	$2.151 \cdot 10^{-4}$	$8.958 \cdot 10^{-5}$
T=45 °C	$5.381 \cdot 10^{-4}$	$2.366 \cdot 10^{-4}$	$5.972 \cdot 10^{-5}$
E_a	4189.9	2787.2	11862.3
W , моль·дм ⁻² ·с ⁻¹ , ω об в мин = 380			
T=22 °C	$12.555 \cdot 10^{-4}$	$4.517 \cdot 10^{-4}$	$13.14 \cdot 10^{-5}$
T=45 °C	$15.783 \cdot 10^{-4}$	$4.589 \cdot 10^{-4}$	$13.513 \cdot 10^{-5}$
E_a	6694.2	462.6	819.9
W , моль·дм ⁻² ·с ⁻¹ , ω об в мин = 700			
T=22 °C	$21.523 \cdot 10^{-4}$	$7.171 \cdot 10^{-4}$	$16.722 \cdot 10^{-5}$
T=45 °C	$23.316 \cdot 10^{-4}$	$7.887 \cdot 10^{-4}$	$19.111 \cdot 10^{-5}$
E_a	2340.9	380.6	3906.8

При 22 и 45 °С рассчитаны значения энергии активации $E^*_{\text{акт}}$ реакции растворения МОК по ионам Mo(VI) (табл.). $E^*_{\text{акт}}$ находили из зависимости констант скорости процессов от обратной температуры, по уравнению Аррениуса, для значений угловой скорости 0-700 об/мин, для времени отбора проб, начиная с момента погружения ВД в электролит, в диапазоне 0-1800 сек.

Выводы. Методом вращающегося диска, для реагентного окисления дисульфида молибдена в растворе электролита 12% NaClO, получены параметры кинетического уравнения процесса выщелачивания: порядок реакции по концентрации окислителя и энергия активации процесса твердофазной диффузии ионов молибдена (VI) из кристаллической решетки минерала (в составе молибденитового концентрата) в жидкую фазу раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Расулова, С.Н., Гуро, В.П., Ибрагимова, М.А., Сафаров, Е.Т. (2018). Окисление и пассивация поверхности сульфидных руд. *Узбекский химический журнал*, 1, (15-21).
2. Rasulova, S.N., Guro, V. P., Ibragimova, M.A., Safarov, E.T. (2018). Oxidation and passivation of sulfide ores in gold and molybdenum hydrometallurgy / Conference proceedings: Metal-2018, 27th International Conference on Metallurgy and Materials. May 23rd-25th 2018. Brno, Czech Republic, EU. P. 1442-1447.
3. Rasulova, S.N., Guro, V.P., Safarov, E.T., Adinaev, X.F. (2020). Metals recovery from molybdenite concentrate by electrooxidation and leaching. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 848 (2020) 012076 IOP Publishing doi:10.1088/1757-899X/848/1/012076.
4. Pugaev, D., Nicol, M., Senanayake, G. (2011). The mechanisms of the passivation of sulfide minerals in oxidative leaching processes. *Proceedings of 6th Southern African Base Metals Conf.*, 2011.- P.39-48.
5. Darjaa, T., Okabe, T. H., Waseda, Y., & Umetsu, Y. (2000). Recovery of Molybdenum from Sulfide Concentrate by Electro-Oxidation and Precipitation. *Shigen-to-Sozai*, 116(3), 203–210. doi:10.2473/shigentozai.116.203