

**Sitorabonu Rasulova**

Institute of General and Inorganic Chemistry of the  
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan

Email: [ionxanruz@mail.ru](mailto:ionxanruz@mail.ru)

ORCID ID <https://orcid.org/0000-0001-6592-9492>

**Vitaliy P. Guro**

Institute of General and Inorganic Chemistry of the  
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan

Email: [ionxanruz@mail.ru](mailto:ionxanruz@mail.ru)

ORCID ID <https://orcid.org/0000-0001-5765-0408>

## Kinetics of Molybdenum Disulfide Oxidation in Sodium Hypochlorite Solutions

**Abstract.** The sulfide phase of ore minerals is passivated in the oxidizing conditions of hydrometallurgy. Overcoming passivation is an important stage and condition for their efficient processing. The aim of the work was to describe the kinetics of its oxidative leaching using the example of a Mo concentrate in a hypochlorite electrolyte. Samples of Mo concentrate (38% Mo in the MoS<sub>2</sub> phase) were used. The concentration of Cu (II), Fe (III), Mo (VI), Re (VII) ions was determined photocolometrically and spectrometrically (AAS Perkin-Elmer 3030B, ICP-Agilent 7500 ICP MS); kinetic measurements were performed with compact discs made of molybdenum disulfide. The kinetics of the reagent oxidation of a sulfide mineral in a hypochlorite electrolyte, in the temperature range of 22-45 ° C, at atmospheric pressure, has been studied by the rotating disk method. The parameters of the kinetic equation of the leaching process were obtained: the order of the reaction in terms of the oxidant concentration and the activation energy of the process of solid-phase diffusion of molybdenum (VI) ions from the crystal lattice of the mineral in the composition of the molybdenite concentrate into the liquid phase of the solution.

**Key words:** sulfide minerals, Mo concentrate, reagent oxidation, leaching, sodium hypochlorite.

**Cite this article as:** Rasulova S., Guro V. P. (2020). Kinetika Okisleniya Disul'fida Molibdena v Rastvorakh Gipokhloriga Natriya [Kinetics of Molybdenum Disulfide Oxidation in Sodium Hypochlorite Solutions]. Challenges of Science. Issue III, p.: 219-223. (In Russian). <https://doi.org/10.31643/2020.035>

**Ситорабону Расулова**

Институт общей и неорганической химии  
Академии наук Республики Узбекистан

Email: [ionxanruz@mail.ru](mailto:ionxanruz@mail.ru)

ORCID ID <https://orcid.org/0000-0001-6592-9492>

**Виталий П. Гуро**

Институт общей и неорганической химии  
Академии наук Республики Узбекистан

Email: [ionxanruz@mail.ru](mailto:ionxanruz@mail.ru)

ORCID ID <https://orcid.org/0000-0001-5765-0408>

## Кинетика Окисления Дисульфида Молибдена в Растворах Гипохлорита Натрия

**Абстракт.** Сульфидная фаза рудных минералов подвержена пассивации в окислительных условиях гидрометаллургии. Преодоление пассивации - важный этап и условие их эффективной переработки. Целью

работы стало, на примере Мо-концентрата в гипохлоритном электролите, описать кинетику его окислительного выщелачивания. Использованы образцы Мо-концентрата (38% Мо в фазе MoS<sub>2</sub>). Концентрация ионов Cu(II), Fe(III), Mo(VI), Re(VII) определялась фотоколориметрически и спектрометрически (ААС Perkin-Elmer 3030В, ICP- Agilent 7500 ICP MS); кинетические измерения выполнены с компактными дисками-образцами из дисульфида молибдена. Методом вращающегося диска изучена кинетика реагентного окисления сульфидного минерала в гипохлоритном электролите, в диапазоне температур 22-45оС, при атмосферном давлении. 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.

**Ключевые слова:** сульфидные минералы, Мо-концентрат, реагентное окисление, выщелачивание, гипохлорит натрия.

## Введение

Ранее рассмотрены вопросы депассивации поверхности сульфидных минералов (Расулова, С.Н., Гуро, В.П., Ибрагимова, М.А., Сафаров, Е.Т., 2018) [1], (Rasulova, S.N., Guro, V. P., Ibragimova, M.A., Safarov, E.T., 2018) [2], а также кинетики ее окисления, на примере молибденитового концентрата (МОК) и сульфидного концентрата месторождения Кокпатас (Rasulova, S.N., Guro, V.P., Safarov, E.T., Adinaev, X.F., 2020) [3]. Также известны попытки описания механизма пассивации сульфидов металлов, в том числе дисульфида молибдена (Pugaev, D., Nicol, M., Senanayake, G., 2011) [4], а также окисления МОК в растворах HNO<sub>3</sub>, NaClO. Для последнего известно, что его проще генерировать в растворе (10% NaCl, H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 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 MoO<sub>3</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>. Низкий выброс хлора при pH 10 позволяет считать процесс экологически чистым, а выщелачивание Mo(VI) – результатом взаимодействия МОК с хлором, а не с анодным током (Darjaa, T., Okabe, T. H., Waseda, Y., & Umetsu, Y., 2000) [5], (Cao, Z., Wang, M., Zhong, H., Chen, N. etc., 2015) [6]. Представляло интерес изучить кинетику окислительного выщелачивания МОК АО «Алмалыкский ГМК» методом дискового электрода, сравнив результат с известными данными.

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

*Объект исследования:* Мо-концентрат (0,074 мм; состав, %: 38 Мо; 0,7 Re; 2,5 Cu; 0,009 Р; 0,025 Sb; 0,05 WO<sub>3</sub>; 25,2 S; 10,8 SiO<sub>2</sub>; 0,42 H<sub>2</sub>O).

## Методы и материалы

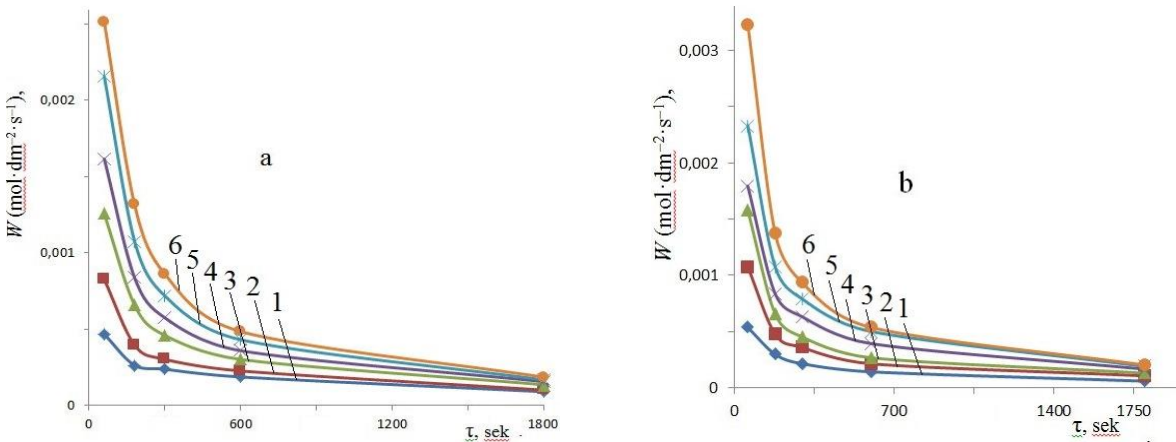
Использована установка выщелачивания вращающегося компакт-диска из МОК, с контролем результата методами гравиметрии и элемент-аналитических измерений. Активный хлор NaClO определяли по ГОСТ 18190-72 йодометрически, активный свободный хлор – титрованием метиловым оранжевым.

## Результаты и их обсуждение

Целесообразно было, на основе ранее предложенной, на основе электрохимических измерений, модели анодного окисления сульфидных минералов в составе МОК, при анодном потенциале +850 мВ (х.с.э.), распространить ее и на реагентное окисление их при ОВП +850 мВ (х.с.э.), с оценкой кинетических параметров процесса в растворе гипохлорита натрия. При растворении поверхностного слоя МОК Cu-, Fe-ионы диффундируют из кристаллической решетки минералов, в составе МОК, наружу, обедняя собой этот слой и обогащая его серой, приводя к уменьшению значений коэффициентов диффузии металлов, утолщению диффузионного слоя – от поверхности и вглубь минерала. Отмечен «параболический» вид кинетической кривой выщелачивания дисульфида молибдена (Rasulova, S.N., Guro, V.P., Safarov, E.T., Adinaev, X.F., 2020) [3].

Кинетику реагентного растворения МОК изучали методом вращающегося диска (ВД) в растворе 12% NaClO. Задачами исследования, в этих условиях, были: построение кинетических

зависимостей растворения ВД из МОК, расчет их параметров и подтверждение диффузионного контроля реакции окисления МОК, установленного электрохимическим способом (рис. 1).



**Рис. 1.** Зависимость  $W-t$  окисления  $\text{MoS}_2$  ВД (расчет по  $\text{Mo(VI)}$ , при  $\omega$ , об/мин, 1–0; 2–140; 3–380; 4–480; 5–700; 6–840; в электролите  $\text{NaClO}$ , 12%,  $\text{O}_2$ : а, б – температура,  $^\circ\text{C}$ , соответственно: 24, 45;

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

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

где:  $V$  – общий объем раствора,  $\text{cm}^3$ ;  $v_i$  – объем  $i$ -й пробы,  $\text{cm}^3$ ;  $q_i$  – 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  $1 \text{ dm}^2$  ВД,  $Q_i$  (моль· $\text{dm}^{-2}$ ) определяли по (2):

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

где  $M$  – молярная масса металла, г·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  $\omega$ , времени  $\tau$ , константы скорости  $k$ :

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

или

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

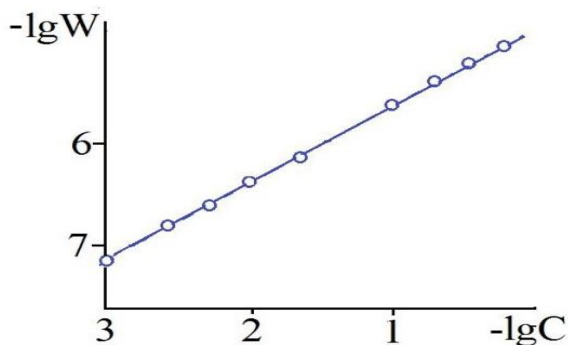
Логарифмирование (4) дает (6):

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

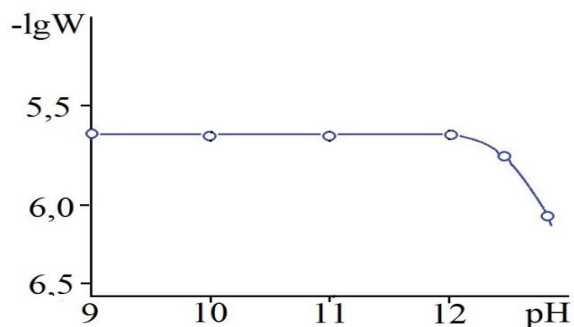
где  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура, что создает возможность расчета показателей степени – порядков реакций, выделяя парные эффекты: « $W-C$ », « $C-T$ », « $C-\omega$ », « $\omega-T$ » при изучении кинетики растворения ВД из сульфидов металлов.

Так, для  $\text{MoS}_2$  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).

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  $C$  в (2)). Щелочность среды на скорость процесса не влияла до pH 12 (рис.3).



**Рис. 2.** Зависимость  $W$  для Мо (моль·дм<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) от концентрации ( $C$ )  $\text{NaClO}$  (моль·дм<sup>-3</sup>), 298 К,  $\omega = 300 \text{ min}^{-1}$  и pH 11,8



**Рис. 3.** Зависимость  $W$  для Мо (моль·дм<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) от pH при 298 К,  $\omega = 300 \text{ min}^{-1}$  при  $[\text{NaOCl}] 0,1 \text{ моль·дм}^{-3}$ .

При 22 и 45 °С рассчитаны значения энергии активации  $E_{\text{акт}}^*$  реакции растворения МОК по ионам Мо(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, согласно (6):

$$E_a = \frac{(\ln W_{45} - \ln W_{22}) \cdot 2,3R}{\left(\frac{1}{T_{22}} - \frac{1}{T_{45}}\right)} = \frac{(\ln W_{45} - \ln W_{22}) \cdot 7,314}{(0,00025)} \quad (6)$$

**Таблица - 1.** Энергия активации  $E_{\text{акт}}^*$  реакции растворения МоК (по Мо)

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

## Выводы

Методом вращающегося диска, для реагентного окисления дисульфида молибдена в растворе электролита 12%  $\text{NaClO}$ , 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.

**Ссылка на данную статью:** Расулова С. Н., Гуро В. П. (2020) Кинетика окисления дисульфида молибдена в растворах гипохлорита натрия. *Материалы Международной практической интернет-конференции «Актуальные проблемы науки» [Challenges of Science].* Выпуск III, стр. 219-223. <https://doi.org/10.31643/2020.035>

## Литературы

- [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 Conference*, 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/shigentosozai.116.203
- [6] Cao, Z., Wang, M., Zhong, H., Chen, N.etc. (2015). Purification of bis-muthiniteconcentrate by selective electro-oxidation of molybdenite. *Hydrometallurgy*, 154, 95–101. doi: 10.1016/j.hydromet.2015.04.012).

## References

- [1] Rasulova, S.N., Guro, V.P., Ibragimova, M.A., Safarov, Ye.T. (2018). Okisleniye i passivatsiya poverkhnosti sul'fidnykh rud [Oxidation and passivation of the surface of sulfide ores.]. *Uzbekskiy khimicheskiy zhurnal*, 1, (15-21). (In Russian).
- [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. (In English).
- [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. (In English).
- [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 Conference*, 2011.- P.39-48. (In English).
- [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/shigentosozai.116.203. (In English).
- [6] Cao, Z., Wang, M., Zhong, H., Chen, N. etc. (2015). Purification of bis-muthiniteconcentrate by selective electro-oxidation of molybdenite. *Hydrometallurgy*, 154, 95–101. doi: 10.1016/j.hydromet.2015.04.012. (In English).