Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 6

ХИМИЯ

А. Н. ЗЕЛИКМАН

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МИНЕРАЛА МОЛИБДЕНИТА С ТРЕХОКИСЬЮ МОЛИБДЕНА

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 24 VIII 1954)

Исследование реакции взаимодействия дисульфида молибдена с трехокисью молибдена представляет значительный интерес в связи с возможностью ее протекания в процессе окислительного обжига молибденитовых концентратов (например, в том случае, когда вследствие спекания материала затруднен доступ кислорода внутрь спекшихся кусков).

Термодинамические подсчеты показывают, что в отсутствие кислорода может протекать химическое взаимодействие между дисульфидом и трехокисью молибдена с образованием двуокиси молибдена по реакции:

$$MoS_2 + 6MoO_3 = 7MoO_2 + 2SO_2.$$

Равновесные значения давлений SO_2 для этой реакции в интервале температур 400—700° приведены в табл. 1. Подсчет произведен по уравнению изменения свободной реакции в зависимости от температуры, выведенному на основании имеющихся значений ΔF^0_T для MoS_2 (1), MoO_3 (2), MoO_2 (3) и SO_2(4):

$$\Delta F^0_T = 41792 + 7{,}62T \lg T + 4{,}27 \cdot 10^{-3}T^2 - 0{,}62 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 1{,}508 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 90{,}75T.$$

Таблица 1

Равновесное давление SO_2 для реакции $MoS_2 + 6MoO_3 = 7MoO_2 + 2SO_2$

Т-ра в °С	ΔF^0 ккал	P_{SO_2} мм рт. ст.
400	—3117,3	0,077
500	—9127,0	0,642
600	—15010	0,758
700	—20912	0,820

Ниже изложены результаты экспериментального исследования равновесия и кинетики рассматриваемой реакции.

Методика исследования

Изучение равновесия реакции производилось манометрическим и циркуляционным методами.

Манометрический метод состоял в измерении давления сернистого газа в кварцевой реакционной пробирке, содержащей смесь MoS_2 и MoO_3. Перед опытом пробирка дважды эвакуировалась и промывалась аргоном. Опыт начинали при давлении 0,2—0,5 мм рт. ст. Давление в системе измеряли открытым ртутным манометром. Реакционная пробирка вдвигалась в предварительно разогретую печь. Температура поддерживалась с точностью $\pm 10°$.

Схема циркуляционной установки заимствована нами из работ А. Н. Вольского и Р. А. Аграчевой (5). Циркуляция газа над смесью реагирующих веществ осуществлялась при помощи капельно-ртутного насоса. Перед опытом система заполнялась чистым аргоном, затем на реакционную пробирку надвигалась печь. В течение опыта в системе поддерживалось атмосферное давление. Через определенные промежутки

времени отбиралась проба газа. Анализ газа на SO_2 производили иодометрическим методом.

Методика изучения кинетики реакции состояла в определении через известные промежутки времени количества выделившегося сернистого газа. Для этого над навеской смеси MoS_2 и MoO_3, помещенной в кварцевой трубке, пропускался чистый аргон, который затем проходил через поглотители с титрованным раствором иода.

Исследование проводили с чистым минералом молибденитом, состав которого отвечал формуле MoS_2, и чистой трехокисью молибдена. Тонкие порошки исходных веществ тщательно смешивали. Все опыты проводили со смесью MoS_2 и MoO_3, взятых в молярном отношении 1 : 6, соответственно изучаемой реакции.

Продукты реакции анализировали на содержание серы и подвергали фазовому рентгенографическому анализу.

Результаты опытов

На рис. 1 приведены кривые изменения давления SO_2 при изучении реакции в манометрической установке. Уже при температуре 500° реакция протекает с заметной скоростью, однако при этой температуре давление

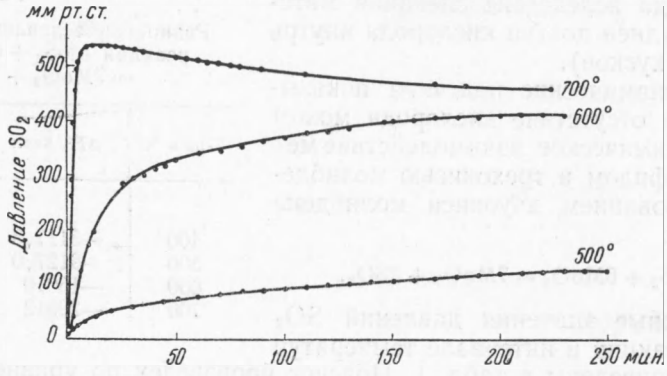


Рис. 1. Изменение давления SO_2 над смесью MoS_2 и MoO_3 в манометрической установке

возрастает медленно. При температурах 600 и 700° давление SO_2 быстро возрастает, достигая 380—420 мм при 600° и 540—570 мм при 700°. На кривых давления SO_2 при 700° наблюдается отчетливо выраженный максимум. В первые 5—15 мин. давление быстро возрастает, затем медленно снижается.

Специально поставленные опыты показали, что медленное снижение давления связано с взаимодействием двуокиси молибдена с SO_2 по реакции:

$$2MoO_2 + SO_2 = 2MoO_3 + {}^1/_2S_2.$$

Поскольку эта реакция протекает медленно, максимум на кривой при 700° может быть принят за равновесное давление.

Следует отметить, что равновесное давление SO_2 в опытах при 700°, составляющее 540—570 мм (или 0,71—0,75 атм.), близко к рассчитанному из термодинамических данных (0,82 атм.).

Продукты реакции в опытах при 600 и 700° имеют темнокоричневый цвет с фиолетовым оттенком, подобный цвету двуокиси молибдена. Образование двуокиси молибдена было подтверждено рентгенографическим анализом.

На циркуляционной установке равновесное давление SO_2 для реакции MoS_2 с MoO_3 изучали при температурах 550; 600; 650 и 700°.

В табл. 2 сопоставлены значения давлений SO_2, полученные различ-

ными методами. При 600° оба метода дают близкие значения. При 700° значения, полученные циркуляционным методом, несколько ниже вследствие влияния упомянутой выше вторичной реакции взаимодействия MoO_2 с SO_2 с выделением серы.

Таблица 2

Равновесные давления SO_2

Т-ра в °С	Манометрический метод		куляц. метод	
	время от начала опыта, час.	P_{SO_2}, атм.	время от начала опыта, час.	P_{SO_2}, атм.
500	4	0,2*	—	—
550	—	—	27	0,42
600	2—3	0,5—0,55	16,5	0,51
650	2—3	0,61	15,5	0,62
700	0,25	0,71—0,75	10,5	0,65

* Равновесие не достигнуто.

На рис. 2 приведены кривые скорости реакции при температурах 500—700° в атмосфере инертного газа. Они показывают, что при 700° реакция протекает весьма интенсивно. За первые 20 мин. вступает в реакцию око-

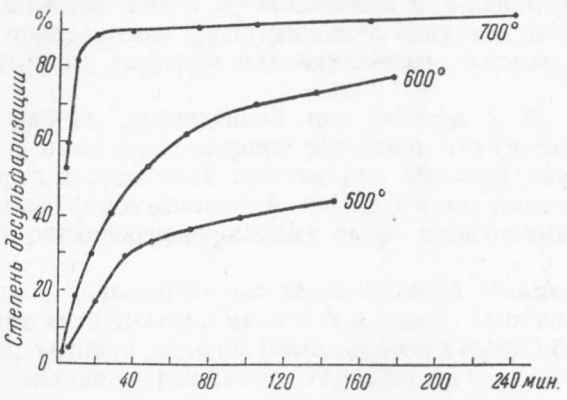


Рис. 2. Кинетика реакции между MoS_2 и MoO_3 в атмосфере аргона

ло 90% реагирующих веществ. Затем скорость реакции резко замедляется. Со значительной скоростью протекает реакция также при 600 и 500°. За 60 мин. степень десульфуризации составляет, соответственно, 50 и 35%. Высокая скорость реакции в первый период ее протекания, по всей вероятности, связана с участием в реакции газообразной трехокиси молибдена. После образования на зернах молибденита продукта реакции — двуокиси молибдена — скорость реакции замедляется.

Полученные данные позволяют сделать заключение о возможности образования двуокиси молибдена при обжиге молибденитовых концентратов в том случае, если материал в процессе обжига спекается. Поскольку двуокись молибдена нерастворима в аммиачной воде и растворах соды, это приводит к понижению степени извлечения молибдена из огарков.

Московский институт цветных металлов и золота
им. М. И. Калинина

Поступило
23 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] K. K. Kelley, Contribution in the Data of the Theoretical Metallurgy, 7, Bur. of Mines Bull., 406 (1937). [2] H. Seltz, F. J. Dunkerley, B. J. Witt, J. Am. Chem. Soc., 65, 600 (1943). [3] M. de Kay Thompson, The Total and Free Energies of Formation of the Oxides of Thirty-two Metals, N. Y., 1952. [4] Г. Льюис, М. Рендалл, Химическая термодинамика, 1936, стр. 455. [5] А. Н. Вольский, Основы теории металлургических плавок, 1943, стр. 15.