



## Молибденитийн баяжмалаас зэсийг төмрийн хлоридоор уусгах боломж

Түмэн-Өлзий Нарангарав<sup>1\*</sup>, Гүнчин Бурмаа<sup>1</sup><sup>1</sup>Органик бус химийн лаборатори, Хими, Химийн Технологийн Хүрээлэн, Шинжлэх Ухааны Академи, Уланбаатар 13330, Монгол улс\*E-mail: narangaravt@mas.ac.mn  
ORCID: [0000-0003-0010-1402](https://orcid.org/0000-0003-0010-1402)

Хүлээн авсан: 22.11.2022

Хяналтанд: 28.11.2022

Хэвлэлтэнд авсан: 30.12.2022

**Хураангуй:** Энэхүү судалгааны ажлаар молибденитийн баяжмал (M1, M2)-д агуулагдах сульфидын хэлбэрт байгаа зэсийн нэгдлийг төмрийн хлоридууд ( $\text{FeCl}_3$  ба  $\text{FeCl}_2$ )-ын холимог уусмалаар исэлдүүлэн уусгаж, баяжмал дахь молибдений дисульфид ( $\text{MoS}_2$ )-ын агуулгыг нэмэгдүүлэх зохистой нөхцлийг тогтоохыг зорив. Баяжмал тус бүрээс зэсийг уусгах төрөл бүрийн хүчин зүйлийн нөлөөллийг судлан, уусгах процессын зохимжтой нөхцөл дэх зэсийн уусалт M1 дээжийн хувьд 77.62%, M2 дээжийн хувьд 94.84% байгааг тогтоосон. Түүнчлэн зэсийн уусалтын кинетикийг 343-373 K температурын хязгаарт *shrinking core* загвар ашиглан судлахад зэс уусах процесс M1 дээж ( $E_a=44.87$  кЖ/моль) химийн урвалаар, M2 дээж ( $E_a=18.62$  кЖ/моль) диффузийн загвараар явагдаж байгааг тогтоов. Уусгалтын дараах уусмал дахь зэсийн агуулгыг ICP-OES, хатуу фазын найрлагыг XRD, SEM аргуудаар тодорхойлсон. Туршилтын эцсийн үр дүнд уусгалтын хатуу үлдэгдэл дэх  $\text{MoS}_2$ -ын агуулга 90.10 % (M1) ба 88.59% (M2) хүртэл нэмэгдсэн.

**Түлхүүр үг:** молибдений дисульфид, исэлдүүлэлт, уусгалт, халькопирит.

## ОРШИЛ

Молибденитийн баяжмал нь голлох эрдэс молибденит (<90% орчим  $\text{MoS}_2$ ), металлын сульфидын эрдсүүд, исэл ба силикатын чулуулаг агуулдаг [1]. Баяжмалд агуулагдах эдгээр хольц, нэгдлүүдийг (тухайлбал зэс, төмөр, цахиур зэрэг) гидрометаллургийн аргаар уусган зайлуулснаар баяжмалын цэвэршилтийн зэрэг нэмэгдэн, техникийн тосолгооны зориулалт бүхий  $\text{MoS}_2$ -ын үндсэн түүхий эдийг гарган авдаг. Байгалийн гаралтай молибдений дисульфид нь элэгдэл, зэврэл, хэт даралтыг тэсвэрлэх нэмэлт бодисын үйл ажиллагаанд чухал ач холбогдолтой хуурай тосолгооны материал учраас хүнд, хатуу, халуун хүйтэн нөхцөлд үрэлтийг багасгахад голчлон ашиглагддаг.  $\text{MoS}_2$ -ийн тосолгооны онцгой шинж чанарт түүний үелэн давхарласан талст бүтэц болон давхарга хоорондын химийн сул холбоо чухал үүрэгтэй [2]. Баяжмалыг химийн аргаар цэвэршүүлэн  $\text{MoS}_2$ -ийн агуулгыг ихэсгэж, 98%-ийн цэвэршилттэй  $\text{MoS}_2$  гарган авна.  $\text{MoS}_2$  нь цэвэршилтийн зэргээсээ хамааран металл молибден болон молибдений бусад нэгдлийг үйлдвэрлэх чухал эх үүсвэр болдог [3, 4]. Зэс нь ихэвчлэн молибденитийн баяжмалд халькопирит ( $\text{CuFeS}_2$ ), ковеллин ( $\text{CuS}$ ), халькозин ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) зэрэг зэсийн хамгийн түгээмэл тохиолддог эрдсүүдийн хэлбэрээр оршдог [5]. Цэвэршүүлэх процессын явцад баяжмал дахь зэсийн хольц эрдсүүдийг ямар нэг шингэнд уусгахад хамгийн их хүндрэлийг  $\text{CuFeS}_2$  эрдэс үзүүлдэг. Өөрөөр хэлбэл,

түүнд тохирох арга техник илүү шаардагдана. Молибденитийн баяжмалаас  $\text{CuFeS}_2$ -ийг төрөл бүрийн бактериудыг ашиглаж, уусган зайлуулах талаар олон судалгаа [6], [7] хийгдсэн байдаг. Д.Гуо нарын судлаачид [8] молибденитийн баяжмал дахь металлуудын хольц эрдсүүдийг натрийн нитрат болон хүчлүүд ( $\text{NaNO}_3\text{-HCl-HNO}_3$ )-ийн холимог уусмалаар уусган зайлуулах замаар цэвэршүүлэх боломжийг судалсан. Энэ судалгаагаар хамгийн оновчтой нөхцөлд 10 цагийн турш уусгахад Мо-ийн агуулга 59% хүртэл нэмэгдсэн байна. Молибденитийн баяжмалаас зэсийг олон төрлийн исэлдүүлэгч бодисууд, тухайлбал бихроматын хүчиллэг уусмал [9], хүчилтөрөгч ба хүхрийн хүчлийн уусмалд даралтаар уусгах [10], сульфиджүүлсний дараах уусгалт [11] зэрэг аргыг ашигласан хэд хэдэн судалгааны ажлууд байдаг. Мөн молибденитийн баяжмалаас металлуудыг хлоридууд ( $\text{CaCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-FeCl}_3$ )-ын холимог уусмалаар уусгах механизмыг Х.Л.Женнингс [12] нар судлаад Cu, Pb, Ca-ийн уусалтын зэрэг харгалзан 98%, 98% ба 79%-д хүрэх боломжийг илрүүлсэн. Олон жилийн турш хлоридууд ялангуяа төмрийн хлорид дээр суурилсан арга техникийг сульфидын эрдсээс янз бүрийн металлыг уусган ялгаж авахад хэрэглэж ирсэн [13]. Төмрийн ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ионийг бусад исэлдүүлэгчтэй харьцуулбал, исэлдэн-ангигжих потенциал нь хүчиллэг орчинд 0.77 mV, металлыг уусгах чадвар өндөр, илүү үр дүнтэй учраас металлыг илүү хурдан ялган авах боломжтой [14].

Молибденитийн баяжмал дахь зэсийн эрдсийг бүрэн уусгах зорилгоор сөрөг нөлөөлөл багатай, хямд, хор багатай, хүчтэй исэлдүүлэгч болох төмрийн хлорид (FeCl<sub>3</sub>)-ыг сонгох нь тохиромжтой хэдий ч Fe<sup>3+</sup> исэлдүүлэгч ашиглан зэсийн сульфидын хүхэр (S)-ийг исэлдүүлэхэд нэмэлт урвалж ороогүй тохиолдолд үр дүн нь бага байдаг [15, 16]. Иймд энэхүү ажилд молибденитийн баяжмалаас зэсийг уусгахдаа төмрийн (II) хлорид (FeCl<sub>2</sub>)-ын нэмэлттэй FeCl<sub>3</sub> уусмалыг ашигласан. Уусгалтанд FeCl<sub>2</sub> оролцуулсны давуу тал нь тухайн уусмалын H<sup>+</sup> ионы идэвх, уусмалын буцлах температур нэмэгдэнэ. Мөн хэрэглэсэн уусгагч уусмалыг дахин сэргээх процесст шилжүүлж, FeCl<sub>3</sub>-ыг шингэн хлортой урвалд оруулан FeCl<sub>2</sub> болгон хувиргаж, уусаагүй зэсийн хольцыг боловсруулах зорилгоор дахин ашигладаг. Халькопиритын баяжмалыг уусгахад [17, 18] төмрийн (Fe<sup>3+</sup>) ба төмрийн (Fe<sup>2+</sup>) ионоор исэлдүүлэх аргыг өргөн хэрэглэж байсан ч молибденитийн баяжмалаас зэсийг уусгахад төмрийн (III) болон (II) хлорид, ялангуяа тэдгээрийн хосолсон процессыг ашигласан судалгаа байхгүй байна. Иймд молибденитийн баяжмалын 2 өөр дээж дэх MoS<sub>2</sub>-ийн талст бүтцийг эвдэхгүйгээр түүний агуулгыг ихэсгэхийн тулд баяжмалаас зэсийг FeCl<sub>3</sub>/FeCl<sub>2</sub>-ын холимог уусмал ашиглан хүчлийн оролцоотой болон оролцоогүйгээр уусгах шинэ процессыг харьцуулан судлав. Дээжүүд дэх зэсийн уусах шинж чанарыг хугацааны янз бүрийн интервал дахь уусгалтын параметруудийн нөлөө болон *shrinking core* загвар ашиглан уусгалтын кинетик механизмийг судалсан.

**СУДАЛГААНЫ МАТЕРИАЛ, АРГА ЗҮЙ**

**Материал:** “Эрдэнэт” ТӨҮГ-ын 2008 (M1) болон 2019 (M2) оны молибденитийн баяжмалын дээжийг судалгааны объект болгон ашигласан. Мөн БНХАУ-д үйлдвэрлэсэн химийн цэвэр зэрэглэлийн 99% FeCl<sub>3</sub> (CAS 7705-08-0), 99% FeCl<sub>2</sub> (CAS 7758-94-3), 37% HCl (CAS 7647-01-0) бодисуудыг хэрэглэсэн.

**Судалгааны арга:** Молибденитийн баяжмалын дээжүүд болон уусгалтын дараах хатуу үлдэгдлийн химийн найрлагыг индукцийн холбоот плазмын спектрометр (ICP-OES), атом шингээлтийн спектрофотометр (AAS) зэрэг багажит шинжилгээний аргуудаар, харин кварц (SiO<sub>2</sub>) болон хүхрийн (S) агуулгыг жингийн аргаар тодорхойлсон. Эрдэс бүрдлийг XRD (XRD-7000, Shimadzu) болон SEM-EDS (HITACHI TM-1000) аргуудаар тус тус тодорхойлсон.

**Уусгалтын процесс:** Судалгаанд 500 мл

багтаамжтай, дөрвөн амсартай шилэн реактор ашиглан дараах нөхцлийн дор уусгалтыг явуулав: M1 дээжийн хувьд уусгалтын хугацаа 30-240 мин, FeCl<sub>2</sub>-ийн концентраци 20-30%, FeCl<sub>3</sub>-ийн концентраци 10-20%, X:III фазын харьцаа 1:10-1:2.5, температур 70-100°C, уусмалын орчин pH=0 болтол концентрацитай давсны хүчил (HCl)-ээр хүчиллэгжүүлэх, хугалтын хурд тогтмол 300 эрг/мин; M2 дээжийн хувьд уусгалтын хугацаа 30-240 мин, FeCl<sub>2</sub>-ийн концентраци 10-30%, FeCl<sub>3</sub>-ийн концентраци 10-30%, X:III фазын харьцаа 1:10-1:2.5, температур 70-100°C, хугалтын хурд тогтмол 300 rpm. Уусгалт бүрийн дараах усан уусмал дахь зэсийн агуулгыг химийн болон AAS, ICP-OES аргуудаар тодорхойлсон.

**Кинетикийн судалгаа:** Зэсийг уусгах урвал нь хатуу ба шингэн фазын харилцан үйлчлэл дээр

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k_c t \tag{1}$$

$$1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = k_d t \tag{2}$$

$$\left[ (1 - \alpha)^{-\frac{1}{3}} - 1 \right] + \frac{1}{3} \ln (1 - \alpha) = k_m t \tag{3}$$

явагдаж буй гетероген процесс учраас уусалтын механизм, шинж чанарыг *shrinking core* загвараар (SCM) хялбар тайлбарлаж болно. SCM загварын дагуу уусалтын процессыг ерөнхийд нь дараах алхмуудаар хянадаг [19]. Үүнд: гадаргуугийн химийн урвал (Тэгшитгэл 1), бүтээгдэхүүний давхаргаар тархах (Тэгшитгэл 2), эсвэл холимог загвар (Тэгшитгэл 3)

Энд: *a*-зэсийн уусалтын зэрэг, *t*-урвалын хугацаа (мин), *k<sub>c</sub>*, *k<sub>d</sub>*, *k<sub>m</sub>*-урвалын хурдны тогтмол (мин<sup>-1</sup>); Мөн Аррениусын тэгшитгэл (Тэгшитгэл 4) дээр үндэслэн *lnk*-ийг 1/*T*-гээс хамааруулан графикаар илэрхийлж, идэвхжлийн энергийг (*E<sub>a</sub>*) тодорхойлдог.

$$k = A \exp \left( - \frac{E_a}{RT} \right) \tag{4}$$

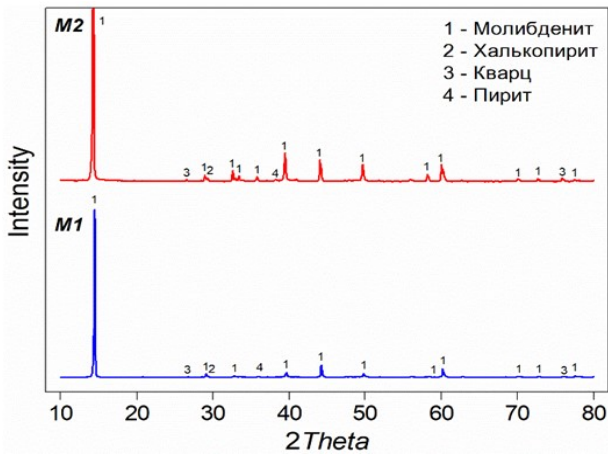
Энд: *k*-хурдны тогтмол (мин<sup>-1</sup>), *A*-урьдчилсан илтгэгчийн коэффициент (мин<sup>-1</sup>), *E<sub>a</sub>*-идэвхжлийн энерги (кЖ/моль), *T*-температур (К), *R*-хийн нийтлэг тогтмол (Ж/мольК).

**ҮР ДҮН, ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ**

**Дээжийн шинж чанарын судалгаа:** Дээж тус бүрийн химийн найрлагыг ICP, AAS болон химийн шинжилгээний аргаар судалж, 1-р хүснэгтээр харуулав. Үр дүнгээс харахад ижил ордоос авсан шинжилж буй дээжүүдийн хувьд ойролцоо

**Хүснэгт 1. Дээжүүдийн химийн найрлага (%)**

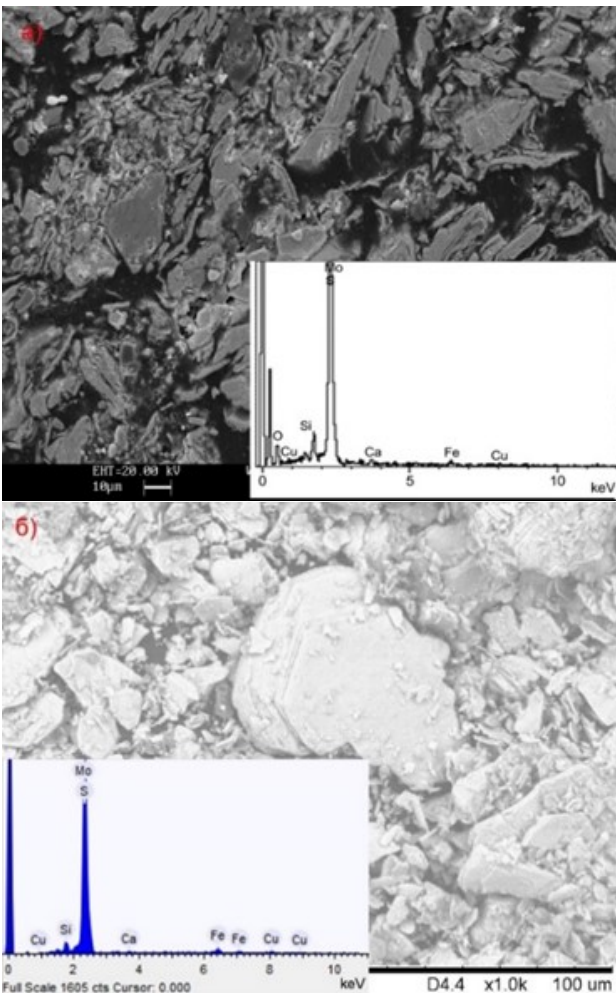
Элемент	Mo	S	Fe	Cu	Si	Pb	Ca	Mn	Al	K
M1	50.09	37.01	4.30	2.71	1.96	0.07	1.78	0.06	0.09	0.34
M2	49.98	34.86	2.69	1.89	2.16	0.07	0.52	0.01	1.59	0.20



Зураг 1. Дээжүүдийн рентген дифрактограмм

агуулгатай байгаа боловч олборлолт гүн болох тусам цахиурлаг эрдсийн агуулга бага зэрэг нэмэгдсэн байх магадлалтай.

Эрдсийн найрлагыг судалсан XRD шинжилгээний дүнгээс (Зураг 1) харахад үндсэн эрдэс болох молибденит ( $\text{MoS}_2$ ) давамгайлахаас гадна бусад сульфидын эрдэс халькопирит ( $\text{CuFeS}_2$ ), пирит ( $\text{FeS}_2$ ) болон кварц ( $\text{SiO}_2$ ) агуулагдаж байна. Морфологийн судалгааны дүрс зургаар нарийн савх

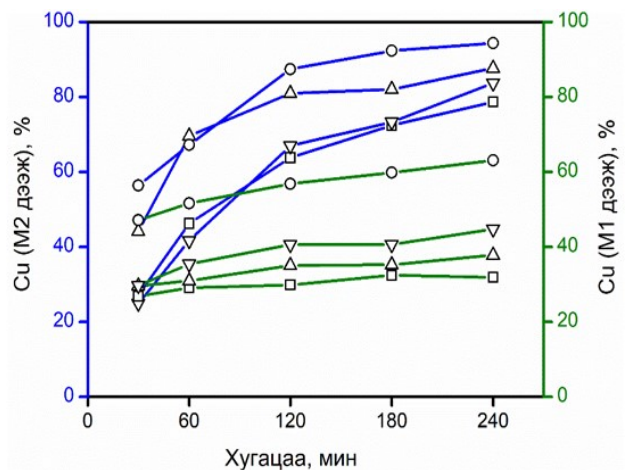


Зураг 2. Дээжүүдийн SEM-EDS зураг (а - M1 дээж; б - M2 дээж)

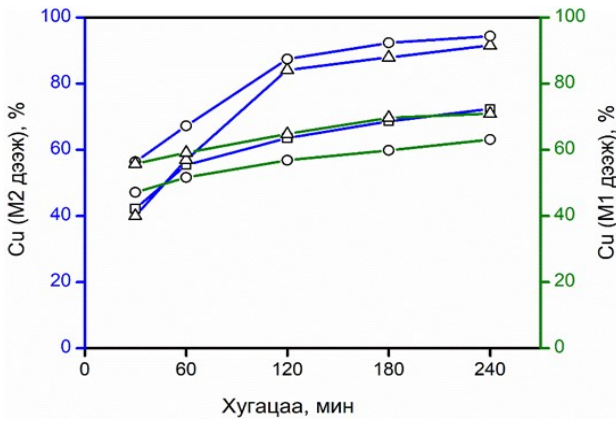
хэлбэртэй молибденит байгаагаас гадна зэсийн эрдэс ковеллин ( $\text{CuS}$ ), халькопирит болон пирит, цахиурын эрдэс (Зураг 2) илрэв. Энергийн спектрийн дүнгээс үндсэн эрдэс нь бусад хольц элементүүдийг бага хэмжээгээр агуулж байгаа нь харагдаж байна. Шинжилгээний үр дүнгүүд 2 дээжийн хувьд ижил эрдсүүд агуулж буйг харуулж байна.

**Уусгалтын зохистой горим тогтоох:** Төмрийн хлоридуудын уусмалаар молибденитийн баяжмалаас зэсийг уусгах уусгалтын зохистой горимыг тогтоохын тулд голлох параметрууд болох уусгагчдын концентраци, хатуу шингэн фазын харьцаа, температур, хугацааны нөлөөллийг судаллаа.

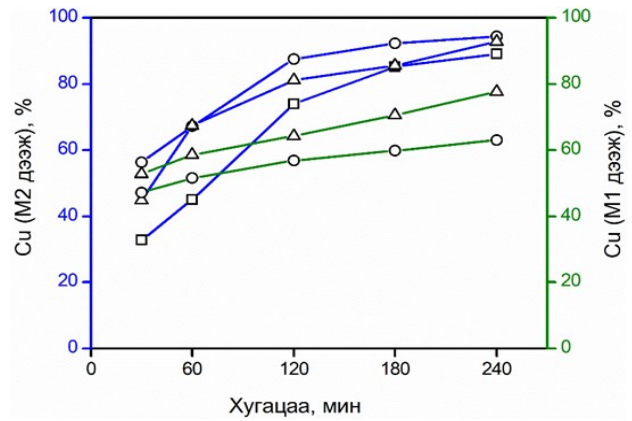
**Температурын нөлөөлөл:** Молибденитийн баяжмалын 2 дээжээс зэсийг уусгахад температур хэрхэн нөлөөлөхийг  $70\text{-}100^\circ\text{C}$ -ын хязгаарт, тогтмол  $10\% \text{FeCl}_3$ ,  $30\% \text{FeCl}_2$ , Х:Ш=1:10 нөхцөлд 30-240 минутын хугацаанд гүйцэтгэж, туршилтын үр дүнг 3-р зурагт үзүүлэв. Давсны хүчлээр уусмалын орчинг ( $\text{pH}=0$ ) тохируулсан хлоридуудын холимог уусмалаар уусгасан M1 дээжийн хувь хугацааны төгсгөлд температур  $70^\circ\text{C}$ - $100^\circ\text{C}$  нэмэгдэхэд зэсийн уусалтын зэрэг харгалзан 31.86-63.05% хүртэл ихэссэн. Харин давсны хүчлийн нэмэлтгүйгээр уусгасан M2 дээжийн хувьд зэсийн уусалт 120 минут хүртэл хугацаанд хурдацтай явагдсаны дараа 63.76-87.43% хүртэл өссөн байна. Уусгах хугацаа цааш нэмэгдэхэд 78.70-94.38%-д хүрч мэдэгдэхүйц сайжирсан ч хугацааны төгсгөлд зэсийн уусалтанд температурын нөлөөлөл буурч байна. Эдгээр 2 дээжийн хувьд халькопиритын талст бүтцийн задрал, төмрийн хлоридуудын холимогт хамгийн өндөр температурт үр дүнтэй явагдаж байна. Иймд зохимжтой температураар  $100^\circ\text{C}$ -ыг сонгож, Cu-ийн уусалтын кинетикийг сайжруулахад эерэгээр нөлөөлөх боломжтой гэж үзэв.



Зураг 3. Зэсийн уусалт болон температурын хамаарал ( $\nabla$  -  $70^\circ\text{C}$ ,  $\blacktriangledown$  -  $80^\circ\text{C}$ ,  $\blacktriangle$  -  $90^\circ\text{C}$ ,  $\circ$  -  $100^\circ\text{C}$ ) [M1 дээж -  $10\% \text{FeCl}_3$ ,  $30\% \text{FeCl}_2$ , 1:10; M2 дээж -  $10\% \text{FeCl}_3$ ,  $30\% \text{FeCl}_2$ , 1:10]



**Зураг 4.** Зэсийн уусалт болон FeCl<sub>2</sub>-ын хамаарал (γ - 10%, ▲ - 20%, ○ - 30% FeCl<sub>2</sub>) [M1 дээж - 10% FeCl<sub>3</sub>, 1:10, 100°C; M2 дээж - 10% FeCl<sub>3</sub>, 1:10, 100°C]



**Зураг 5.** Зэсийн уусалт болон FeCl<sub>3</sub>-ын хамаарал (○ - 10%, ▲ - 20%, γ - 30% FeCl<sub>3</sub>) [M1 дээж - 30% FeCl<sub>2</sub>, 1:10, 100°C; M2 дээж - 30% FeCl<sub>2</sub>, 1:10, 100°C]

**FeCl<sub>2</sub>-ын концентрацийн нөлөөлөл:**

Исэлдүүлэгчийн концентраци тогтмол 10% FeCl<sub>3</sub> үед FeCl<sub>2</sub>-ын концентрацийг 10-30% сонгон (100°C, 1:10, 30-240 мин) уусгалт явуулж туршилтын дүнг 4-р зурагт үзүүлэв. FeCl<sub>2</sub>-ын концентрацийг ихэсгэхэд M1 дээжийн зэсийн уусалтын түвшин ижил (40%) боловч уусалтын зэрэг нь буурсан. Харин M2 дээжийн тухайд FeCl<sub>2</sub>-ын концентрацийг ихэсгэхэд зэсийн уусалтын зэрэг нэмэгдсэн байна. Энэ нь дээжүүд дэх зэс, төмрийн сульфидын эрдсүүдийн агуулга ба тэдгээрийн гадаргуугийн шинж чанар ялгаатайг харуулж байна.

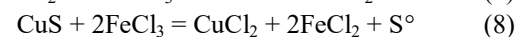
Энэ нь дээжүүд дэх зэс, төмрийн сульфидын эрдсүүдийн агуулга ба тэдгээрийн гадаргуугийн шинж чанар ялгаатайг харуулж байна.

Зохиогчдын [20] тоон симуляцийн аргаар судалсан дүнгээс харахад устөрөгчийн ионы идэвх (a<sub>H<sup>+</sup></sub>) болон уусмалын буцлах цэг нь FeCl<sub>2</sub>-ын концентраци нэмэгдэхэд хурдацтайгаар нэмэгдэж, өндөр температурт зэсийн уусалт сайн явагдах боломжтойг дурдсан. M2 дээжийн хувьд энэхүү үр дүнтэй нийцэж байна. Өөрөөр хэлбэл, уусмал дахь Fe<sup>2+</sup> ионы концентрацийг нэмэгдүүлэх нь зэсийн уусалтад ихээхэн нөлөөлж уусалтын үр ашгийг нэмэгдүүлсэн. M1 дээжийн уусгалтын дүнгээс харахад HCl-ээр хүчиллэгжүүлсэн уусгагч ашигласан тохиолдолд FeCl<sub>2</sub>-ын концентраци 20%-иас их байх шаардлагагүй, хэт хүчиллэг орчинд FeCl<sub>3</sub>/FeCl<sub>2</sub>-ын уусмал халькопиритыг задалж, зэсийг уусмалд шилжүүлэх үйл явц саарсан байна.

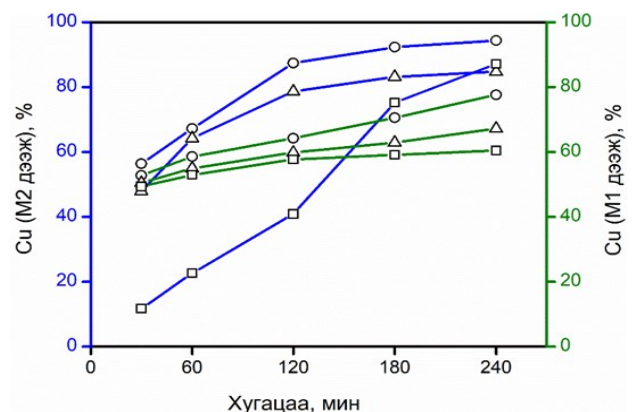
**FeCl<sub>3</sub>-ын концентрацийн нөлөөлөл:** Төмрийн (III) хлоридын уусмал нь зэсийн сульфидыг (CuFeS<sub>2</sub>, CuS, Cu<sub>2</sub>S гэх мэт) уусгах чадвартай гол исэлдүүлэгч [14] учраас молибденитийн баяжмалаас зэсийг уусгахад түүний нөлөөллийг судлах шаардлагатай. Зэсийн уусалтанд төмрийн (III) хлоридын нөлөөг FeCl<sub>2</sub>-ын концентраци тогтмол 30% үед судалж, үр дүнг 5-р зурагт үзүүлэв. M1 дээжийн хувьд исэлдүүлэгчийн (FeCl<sub>3</sub>) концентраци

ихсэхэд зэсийн уусалт мөн аажмаар нэмэгдэн 63.08-77.62% хүрсэн байна. Харин M2 дээжийн хувьд FeCl<sub>3</sub>-ын концентраци нэмэгдэхийн хэрээр хугацааны эхний 120 минутанд зэсийн уусалт эсрэгээрээ 87.43-73.97% болж буурсан. Цааш хугацааг ихэсгэхэд процессын явц удааширч уусалтын түвшин ерөнхийдөө тогтвортой болох хандлагатай байна.

Сульфидын исэлдэлтийн бүтээгдэхүүн нь доорх урвалуудын (Урвал 5-8) дагуу элемент хүхэр (S<sup>0</sup>) үүсэх магадлал өндөртэй. Уусгалтын процессын явцад төмрийн (III) хлорид нь төмрийн (II) хлорид болтол ангижрах ба баяжмалаас зэсийн нэгдлийг бүрэн уусгахад усан уусмалыг дахин ашиглах боломжтой.



Зарим судлаач [21]-[23] халькопиритын баяжмал дахь халькопирит эрдсийн гадаргуу дээр байгаа элемент хүхэр нь сульфидын хүхэр (S<sup>0</sup> → S<sup>2-</sup>)-рүү хувирсантай холбоотой гэж тэмдэглэжээ.



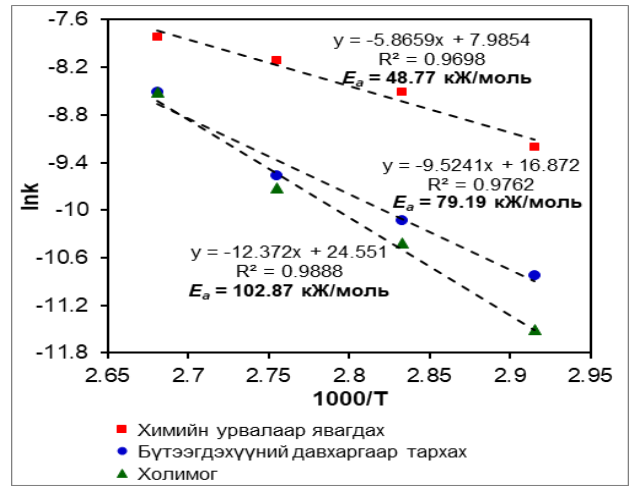
**Зураг 6.** Зэсийн уусалт болон X:III фазын хамаарал (○ - 1:10, ▲ - 1:5, γ - 1:2.5) [M1 дээж - 20% FeCl<sub>3</sub>, 30% FeCl<sub>2</sub>, 100°C; M2 дээж - 10% FeCl<sub>3</sub>, 30% FeCl<sub>2</sub>, 100°C]

**Хатуу:шингэн фазын нөлөөлөл:** Зэсийн уусалтыг хатуу шингэн фазын харьцаанаас хамааруулан температур (100°C), хугацаа (10-240 минут) ижил нөхцөлд М1 дээжийн хувьд 20% FeCl<sub>3</sub>, 30% FeCl<sub>2</sub> уусмал, М2 дээжийн хувьд 10% FeCl<sub>3</sub>, 30% FeCl<sub>2</sub> уусмалаар тус тус уусгах туршилтыг явуулав. Зэсийн уусалт ба фазын харьцааны хамаарлыг 6-р зурагт үзүүлэв.

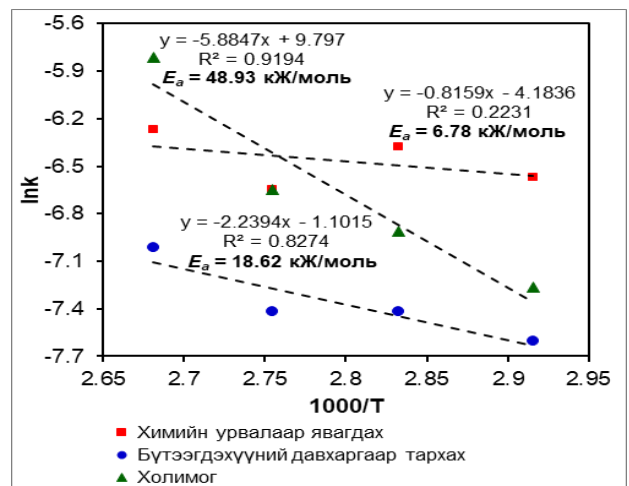
Туршилтаар хатуу шингэн фазын харьцаа 1:2.5-1:10 болтол ихсэхэд зэсийн уусалтын зэрэг 2 дээжийн хувьд мөн ихсэж байгааг тогтоосон ба М2 дээжийн хувьд Cu уусалт харьцангуй өндөр байгаа нь харагдаж байна. Энэ нь Х:Ш харьцаа бага үед баяжмал болон исэлдүүлэгчийн хооронд богино хугацаанд зэс уусах урвал явагдах магадлал багатай болохыг харуулж байна. Өөрөөр хэлбэл, шингэн фазын хэмжээ их, хатуу фазын хэмжээ бага байх энэ тохиолдолд диффузлэгдэх процесс [24] сайжирснаар урвал илүү үр дүнтэй явагдана.

**Кинетикийн судалгаа:** Зэсийн уусалтын процессын дүнд үндэслэн (Зураг 3) уусалтын механизмын кинетикийн тооцоог 1, 2, 3-р тэгшитгэлүүдийг ашиглан тооцоолж, Хүснэгт 2-т үзүүлэв. Хүснэгтээс харахад төмрийн хлоридын холимогоор уусгах уусгалтын температур 70-100°C хүртэл өсөхөд 2 дээжийн хувьд ижил 100°C-д зэсийн уусалтанд харгалзах шугаман хамаарлын коэффициент нь хамгийн өндөр буюу 1 рүү илүү ойр байна. Энэ нь туршилтыг 100°C температурт явуулахад тохиромжтой гэсэн туршилтын дүнтэй зохицож байна.

Зэсийн уусалтын процессын идэвхжлийн энергийг Аррениусын тэгшитгэл (4)-ийг ашиглан тооцоолсон үр дүнг Зураг 7, 8-д үзүүлэв. Зургаас (Зураг 7) харахад (М1) урвалын идэвхжлийн энергийн утга химийн урвалаар явагдах загвар, бүтээгдэхүүний давхрагаар тархах загвар, холимог загвар тус бүрт харгалзан 48.77 кЖ/моль, 79.19 кЖ/моль болон 102.87 кЖ/моль, харин 8-р зурагт (М2) харгалзан 6.78 кЖ/моль, 18.62 кЖ/моль болон 48.93 кЖ/моль болохыг тус тус тооцоолсон. Ерөнхийдөө



Зураг 7. Аррениусын диаграмм (М1 дээж)

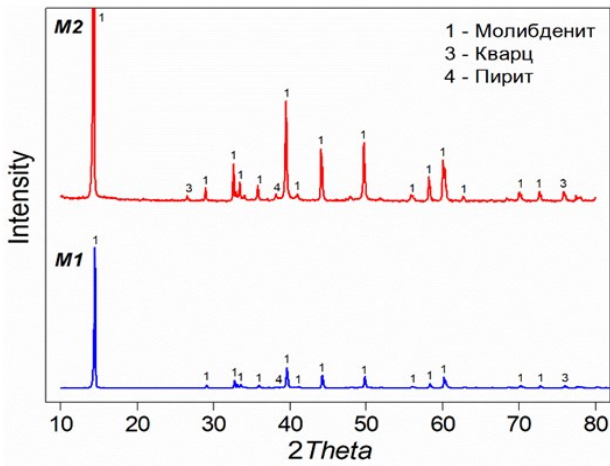


Зураг 8. Аррениусын диаграмм (М2 дээж)

идэвхжлийн энерги 42 кЖ/моль-ээс их үед процесс гадаргуугийн химийн урвалын загвараар хянагддаг учраас М1 дээж уг загварт тохирч байна. Харин процесс бүтээгдэхүүний давхрагаар тархах загвараар хянагдаж байвал идэвхжлийн энерги нь <20 кЖ/моль [25] байх тул М2 дээж диффузийн хяналттай загвараар явагдсан болохыг баталж байна.

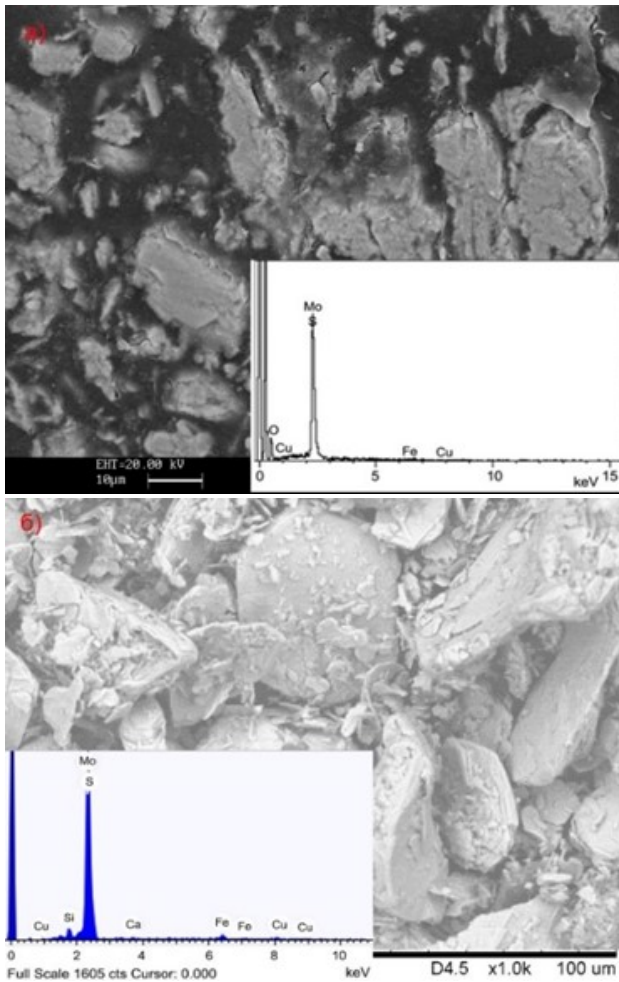
**Хүснэгт 2.** Зэсийн уусалтыг SCM кинетик загвар ашиглан тооцоолсон хурдны тогтмол ( $k$ ) ба шугаман хамаарлын коэффициентийн ( $R^2$ ) утгууд

Темп. (°C)	Химийн урвалаар явагдах		Бүтээгдэхүүний давхрагаар тархах		Холимог (химийн урвал ба тархалт)	
	$k_c$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$k_d$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$k_m$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
М1 дээж						
70	0.0001	0.8384	0.00002	0.8414	0.00001	0.8421
80	0.0002	0.9300	0.00004	0.9362	0.00003	0.9388
90	0.0003	0.8829	0.00007	0.9060	0.00006	0.9167
100	0.0004	0.9723	0.00020	0.9830	0.00020	0.9926
М2 дээж						
70	0.0014	0.9565	0.0005	0.9901	0.0007	0.9961
80	0.0017	0.9683	0.0006	0.9861	0.0010	0.9490
90	0.0013	0.8325	0.0006	0.8734	0.0013	0.9501
100	0.0019	0.9317	0.0009	0.9369	0.0030	0.9922

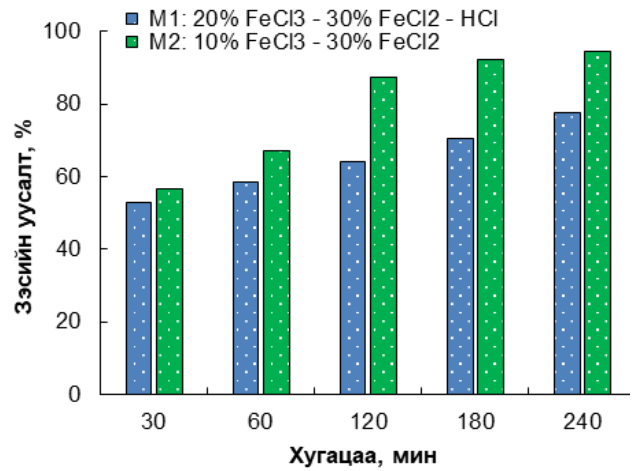


Зураг 9. Дээж тус бүрийн хатуу үлдэгдлийн рентген дифрактограмм

**Уусгалтын хатуу үлдэгдлийн шинж чанар:** Хамгийн оновчтой нөхцөл дэх (M1 дээж: 100°C, 20% FeCl<sub>3</sub>, 30% FeCl<sub>2</sub>, 1:10, 240 минут; M2 дээж: 100°C, 10% FeCl<sub>3</sub>, 30% FeCl<sub>2</sub>, 1:10, 240 минут) уусгалтын хатуу үлдэгдлийн эрдсийн найрлагыг XRD болон SEM-EDS аргаар судалж (Зураг 9, 10), элементийн агуулгыг химийн аргаар тодорхойлов. Хатуу үлдэгдэл дэх үндсэн элементүүдийн агуулга



Зураг 10. Хатуу үлдэгдлийн SEM-EDS зураг (a - M1 дээж; б - M2 дээж)



Зураг 11. Тогтоосон зохистой нөхцлүүд дэх зэсийн уусалтыг харьцуулсан дүн

M1 болон M2 дээжинд харгалзан Mo-54.06%, S-36.04% ба Mo-52.93%, S-35.66% хүрч ихэссэн. 9-р зурагт үзүүлсэн 2 дээжийн XRD зургаас үзэхэд FeCl<sub>3</sub>/FeCl<sub>2</sub>-ын холимгоор уусгах процесст кварц (SiO<sub>2</sub>) ба бага хэмжээний пирит (FeS<sub>2</sub>) уусаагүй үлдэнийг эс тооцвол үндсэн нэгдэл нь молибдений дисульфид (MoS<sub>2</sub>) байв. Уусгалтын үлдэгдлийн SEM-EDS шинжилгээгээр (Зураг 10) 2 дээжийн EDS спектрт Cu-ийн энергийн эрчим буурч харин Mo, S давамгайлснаас гадна уусаагүй Fe, Si-ын сул эрчим илэрсэн.

Төмрийн хлоридуудын хосолсон уусгалтаар халькопиритыг үр дүнтэй уусгасан нь туршилтын дүнгээс харагдаж байна (Зураг 11). Өөрөөр хэлбэл, молибденитийн баяжмалыг FeCl<sub>3</sub>/FeCl<sub>2</sub>-ын холимгоор уусгах оновчтой нөхцөлд Cu-ийг уусган зайлуулж, MoS<sub>2</sub>-ын агуулгыг нэмэгдүүлэх боломжтой.

### ДҮГНЭЛТ

Молибденитийн баяжмал дахь сульфид (CuS, CuFeS<sub>2</sub>, CuS<sub>2</sub> г.м.)-ын хэлбэрт байгаа зэсийг төмрийн хлоридуудын (FeCl<sub>3</sub>-FeCl<sub>2</sub>/HCl) холимог уусмалаар уусгаж, уусгалтын тохиромжтой нөхцлүүдийг тогтоолоо.

Төмрийн хлоридуудын холимогт Cu уусах процессын температур (70-100°C)-аас хамаарсан кинетикийн тооцооллыг *Shrinking core* загвар ашиглан тооцоолоход M1 дээж дэх зэсийн уусгалтын механизм химийн урвалаар, M2 дээжнийх диффузийн загвараар явагдаж буйг нотлосон болно. Зэсийг уусгалтын аргаар зайлуулахад MoS<sub>2</sub>-ын агуулга 3-4%-иар нэмэгдсэн нь цаашид өндөр цэвэршилттэй MoS<sub>2</sub> гарган авах боломжтой. Өндөр цэвэршилттэй MoS<sub>2</sub> нь хуурай тослох материалын үндсэн түүхий эд болохоос гадна орчин үед электрон техник, өндөр энергийн технологи ба өвөрмөгц хайлш үйлдвэрлэхэд чухал ач холбогдолтой юм.

## АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

1. C.K. Gupta (1992). Extractive Metallurgy of Molybdenum. CRC Press, USA.
2. A.R. Lansdown (1999). Molybdenum Disulphide Lubrication. 1<sup>st</sup> Ed., Elsevier, Swansea, UK.
3. O. Samy, A.E. Moutaouakil (2021). A Review on MoS<sub>2</sub> Energy Applications: Recent Developments and Challenges. *Energies. MDPI*. 14(4586):1-20. <https://doi.org/10.3390/en14154586>
4. D. Gupta, V. Chauhan, R. Kumar (2020). A comprehensive review on synthesis and applications of molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) material: Past and recent developments. *Inorg. Chem. Commun.*, 1 (121):108200. <https://10.1016/j.inoche.2020.108200>
5. E.R. Braithwaite, J. Haber (1994). Molybdenum: An Outline of its Chemistry and Uses. v.19. Elsevier Science.
6. H. Abdollahi, S.Z. Shafaei, M. Noaparast, Z. Manafi (2017). Mixed moderate thermophilic bioleaching of Cu, Mo and Re from molybdenite concentrate: effects of silver ion, medium and energy sources. *Int. J. Min. Geo-engineering.*, 51(2):151-159. <https://10.22059/ijmge.2017-220805.594640>
7. S.O. Rastegar, S.M. Mousavi, M.Rezaei, S.A. Shojaosadati (2014). Statistical evaluation and optimization of effective parameters in bioleaching of metals from molybdenite concentrate using Acidianus brierleyi. *Ind. Eng. Chem.*, 20(5):3096-3101. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.049>
8. D. Guo, L. Fu, S. Wang, L. Zhang, J. Peng (2018). Application of Taguchi method for optimization of process parameters in preparation of high-purity molybdenum disulfide. *Chem. Pap.* 72:2997-3003. <https://10.1007/s11696-018-0544-1>
9. M.C. Ruiz, R. Padilla (1998). Copper removal from molybdenite concentrate by sodium dichromate leaching. *Hydrometallurgy*. 48:313-325. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00006-1)
10. R. Padilla, C. Opazo, M.C. Ruiz (2015) Kinetics of Copper Removal from Sulfidized Molybdenite Concentrates by Pressure Leaching. *Metall. Mater. Trans. B*. 46(1):30-37. <https://doi.org/10.1007/s11663-014-0171-3>
11. R. Padilla, H. Letelier, M.C. Ruiz (2013). Kinetics of copper dissolution in the purification of molybdenite concentrates by sulfidation and leaching. *Hydrometallurgy*. 137:78-83. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.05.012>
12. P.H. Jennings, R.H. Stanley, H.L. Ames (1973) Development of a process for purifying molybdenite concentrates. *Proceedings of Second International Symposium on Hydrometallurgy*. p. 868-883.
13. A.A. Baba, K.I. Ayinla, F.A. Adekola, M.K. Ghosh, O.S. Ayanda, R.B. Bale, A.R. Sheik, S.R. Pradhan (2012). A Review on Novel Techniques for Chalcopryrite Ore Processing. *Int. J. Min. Eng. Miner. Process.* 1(1):1-16. <https://10.5923/j.mining.20120101.01>
14. M. Nicol, H. Miki, L. Velásquez-Yévenes (2010). The dissolution of chalcopryrite in chloride solutions: Part 3. Mechanisms. *Hydrometallurgy*. 103(1-4):86-95. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.003>
15. Y. Li, F. Wang, B. Yang, J. Wu, Y. Tian (2020). Experimental Investigation of Molybdenum Disulfide Purification Through Vacuum Distillation. *J. Sustain. Metall.* 6(3):419-427. <https://doi.org/10.1007/s40831-020-00284-5>
16. N. T. Phuong Thao, S. Tsuji, S. Jeon, I. Park, C.B. Tabelin, N. Hiroyoshi (2020). Redox potential-dependent chalcopryrite leaching in acidic ferric chloride solutions: Leaching experiments. *Hydrometallurgy*. 194:105299. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105299>
17. J. Lu, D. Dreisinger (2013). Copper leaching from chalcopryrite concentrate in Cu(II)/Fe(III) chloride system. *Miner. Eng.* 45:185-190. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.03.007>
18. N. Hiroyoshi, H. Miki, T. Hirajima, M. Tsunekawa (2001). Enhancement of chalcopryrite leaching by ferrous ions in acidic ferric sulfate solutions. *Hydrometallurgy*. 60(3):185-197. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00155-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00155-9)
19. O. Levenspiel (1999). Electrochemical Reaction Engineering, 3<sup>rd</sup> Ed. John Wiley & Sons, New York.
20. G. P. Demopoulos, Z. Li, L. Becze, G. Moldoveanu, T. Cheng, G. B. Harris (2007). New technologies for HCL regeneration in chloride hydrometallurgy. *Proc.-Eur. Metall. Conf. EMC 2007*, 1(2):253-272.
21. M.E. Taboada, P.C. Hernández, A.P. Padilla, N.E. Jamett, T.A. Graber (2021). Effects of Fe<sup>+2</sup> and Fe<sup>+3</sup> in Pretreatment and Leaching on a Mixed Copper Ore in Chloride Media. *Met. MDPI*, 11(6):866. <https://doi.org/10.3390/met11060866>
22. T. Hidalgo, L. Kuhar, A. Beinlich, A. Putnis (2018). Kinetic study of chalcopryrite dissolution with iron (III) chloride in methanesulfonic acid. *Miner. Eng.* 125:66–74. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.05.025>
23. T. Hidalgo, L. Kuhar, A. Beinlich, A. Putnis (2019). Kinetics and mineralogical analysis of copper dissolution from a bornite/chalcopryrite composite sample in ferric-chloride and methanesulfonic-acid solutions. *Hydrometallurgy*. 188:140-156. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.06.009>
24. E.M. Córdoba, J.A. Muñoz, M.L. Blázquez, F. González, A. Ballester (2008) Leaching of chalcopryrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential. *Hydrometallurgy*. 93(3-4):88-96. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.04.016>
25. T. Havlík (2008) Hydrometallurgy, Principles and application, CRC Press, USA.

---

## The feasibility of copper dissolution from the molybdenite concentrate with iron chlorides

Tumen-Ulzii Narangarav<sup>1\*</sup>, Gunchin Burmaa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Inorganic chemistry, Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences, Ulaanbaatar 13330, Mongolia

\*E-mail: narangaravt@mas.ac.mn

ORCID: [0000-0003-0010-1402](https://orcid.org/0000-0003-0010-1402)

---

Submitted: 22.11.2022

Reviewed: 28.11.2022

Accepted: 30.12.2022

---

**Abstract:** In this research work, the copper compound which exists in the form of sulfide in molybdenite concentrate (M1 and M2 samples) dissolved with a mixed solution of iron chlorides ( $\text{FeCl}_3$  and  $\text{FeCl}_2$ ), and it aimed to establish optimum conditions for increasing the content of molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ) in the concentrate. The effect of various factors on copper dissolution from each concentrate was investigated and copper leaching in the optimized conditions was determined as 77.62% for sample M1 and 94.84% for sample M2. In addition, when studying the kinetics of copper dissolution in the temperature range of 343-373 K using the shrinking core model, the dissolution process for samples of the M1 and the M2 was controlled by chemical reaction ( $E_a=44.87$  kJ/mol) and by diffusion model ( $E_a=18.62$  kJ/mol), respectively. The content of copper in the solution after leaching was analyzed using ICP-OES, and the composition of the solid phase was identified by XRD and SEM analysis. As a result of the experiments, the content of  $\text{MoS}_2$  in the solid residue increased to 90.10 % (M1 sample) and 88.59% (M2 sample).

**Keywords:** molybdenum disulfide, oxidation, dissolution, chalcopyrite.

---

© The Author(s). 2022 **Open Access** This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

DOI:<https://doi.org/10.5564/bicct.v10i10.2598>