

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ  
ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С.КУРНАКОВА

---

На правах рукописи

АКОПЯН Сурен Завенович

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ОЗОНОМ СУЛЬФИДОВ  
МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА, РЕНИЯ, МЕДИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

02.00.01 Неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

МОСКВА - 1980

Работа выполнена в Ереванском ордена Трудового Красного Знамени Государственном университете.

Научные руководители: доктор химических наук,  
профессор БАБАЯН Г.Г.  
кандидат химических наук,  
доцент ЧТЯН Г.С.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор ВОЛЬНОВ И.И.  
кандидат технических наук,  
доцент ВОЛЬДМАН Г.М.

Ведущее предприятие: Московский Государственный университет.

Защита диссертации состоится "21" 02 1980г.  
в 10 час. на заседании специализированного Совета К 002.37.02  
по химии и технологии неорганических веществ ордена Ленина ин-  
ститута общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР  
по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической  
литературы АН СССР.

Автореферат разослан "18" 01 1980г.

Ученый секретарь специализированного Совета  
кандидат химических наук



В.П.Данилов



Актуальность темы. Металлические молибден, вольфрам, рений и их соединения, благодаря ряду уникальных физико-химических свойств, используются в самых различных отраслях народного хозяйства.

Сырьем для получения молибдена и рения и их соединений являются молибденистые концентраты, которые подвергаются окислительному обжигу (пирометаллургическая переработка) с последующим выщелачиванием элементов в раствор. При этом значительная часть рения возгоняется с печными газами и теряется из-за несовершенства ренийулавливающих устройств.

Гидрометаллургические способы переработки сырья (действием азотной кислоты или кислородом в автоклавах) осуществляются при сравнительно невысокой температуре без потерь основных полезных элементов. Однако и эти способы характеризуются определенными недостатками: большой расход окислителя  $\text{HNO}_3$ , сложная и дорогостоящая аппаратура, сравнительно невысокая скорость окисления и т.д.

Следовательно, выяснение условий интенсификации процессов окисления сульфидов указанных элементов, для быстрого и полного их выщелачивания, представляет большой интерес.

Процесс окисления сульфидов гидрометаллургическим способом был изучен многими авторами с использованием различных окислителей. На примере дисульфида молибдена было установлено, что скорость и полнота окисления его определяется преимущественно величиной окислительно-восстановительного потенциала применяемого окислителя. В соответствии с этим лучшие результаты были получены при использовании гипохлорит- и перманганат-ионов. Применение более сильного окислителя - озона, по общехимическим соображениям, должно привести к значительной интенсификации процессов окисления сульфидов, а также более полного перехода элементов в раствор. Поведение же озона в этом плане вообще не исследовано.

Цель работы. Основными задачами работы являются:

1. Исследование процессов взаимодействия озона с дисульфидами молибдена, вольфрама, рения, а также с полусернистой медью в кислых, нейтральных и щелочных растворах;

2. Исследование процессов взаимодействия озона с молибденистым концентратом в кислых, нейтральных и щелочных растворах для выяснения оптимальных условий выщелачивания основных элементов;



3. Предложение эффективного гидрометаллургического способа переработки молибденитового концентрата.

Научная новизна. Методом вращающегося диска и непосредственно в барботажном реакторе впервые исследовано взаимодействие дисульфидов молибдена, вольфрама, рения, полусернистой меди и молибденитового концентрата с озоном. Получены данные, характеризующие процессы окисления исследуемых сульфидов озоном. Методом последовательного исключения внешних факторов, влияющих на процесс, определены оптимальные условия выщелачивания элементов из сульфидов исследуемых элементов.

Предложен принципиально новый и эффективный гидрометаллургический способ переработки молибденитового концентрата, позволяющий с довольно высокой скоростью перевести в раствор молибден и рений.

Практическая ценность работы. Разработан эффективный и быстрый способ переработки молибденитового концентрата, который может быть использован в технологии извлечения в раствор молибдена и рения.

Целесообразность внедрения в практику этого способа переработки молибденитовых концентратов подтверждается решением технического Совета Зангезурского медно-молибденового комбината.

Апробация работы и публикация. Основные результаты работы докладывались на Второй межвузовской конференции по озону (Москва, 1977г.), на Всесоюзной конференции по редким и рассеянным элементам (Ереван, 1978 г.), на четвертом республиканском совещании по неорганической химии (Ереван, 1976 г.), на Кобозевских чтениях химического факультета МГУ (Москва, 1979 г.), на техническом Совете Зангезурского медно-молибденового комбината (1979 г.).

Основное содержание диссертации изложено в шести публикациях.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, двух глав экспериментальной части, обсуждения результатов, общих выводов, приложения и списка литературы. Диссертация изложена на 123 страницах, включающих 41 таблицу и 40 рисунков.

#### Методика исследования

Для исследования гетерогенного взаимодействия в нейтральных, кислых и щелочных средах между озоном и дисульфидами молибдена, вольфрама, рения и полусернистой меди был применен барботажный реактор, который обеспечивал в пульпе контакт сульфидов как с газообразным, так и с растворенным озоном. Применен также метод вращающегося диска (МВрД), обеспечивающий взаимодействие только между дисульфидами (поверхности дисков) и растворенным озоном. Предвари-



только были синтезированы сульфиды исследуемых элементов.

Синтез  $\alpha$  и  $\beta$  - дисульфидов молибдена был осуществлен из соды ("ХЧ"), серы ("ОСЧ") и молибденового ангидрида. Последний был получен разложением парамолибдата аммония ("ХЧ") при температуре  $500^{\circ}\text{C}$  в течение двух часов.

Дисульфиды вольфрама и рения и полусернистая медь были синтезированы из соответствующих металлов и серы ("ОСЧ") в запаяных кварцевых ампулах (табл. I). Металлический порошкообразный вольфрам был получен восстановлением водородом при температуре  $920^{\circ}$  в течение двух часов вольфрамового ангидрида ("ХЧ"). Порошкообразный рений был получен восстановлением перрената аммония ("ХЧ") водородом в течение 3 часов в кварцевой трубке при температуре  $1000^{\circ}$ . Медь использовалась марки ("ХЧ").

С помощью химического, спектрального и рентгеновского методов анализа была установлена индивидуальность синтезированных соединений. Параметры их кристаллических решеток, рассчитанные по дифрактограммам, снятым на УРС-50 ИМ, согласуются с литературными данными.

Исследования методом вращающегося диска проводились в реакторе из органического стекла емкостью 1,5 л. Температура реакционной среды поддерживалась термостатом. Скорость вращения диска контролировалась тахометром. Предварительно в реактор подавался озон. Через 5-10 мин его концентрация в растворе приобретала постоянное значение; не прекращая подачу озона при соприкасающейся поверхности вращающегося диска с поверхностью раствора, начинали отсчет времени. Через определенные интервалы времени отбиралась аликвотная часть раствора и определялось количество элемента, перешедшего в раствор. Рассчитывались скорость растворения и константа скорости реакции.

Изучение процессов взаимодействия вышеуказанных сульфидов с озоном проводилось в реакторе барботажного типа. В нижней части реактора помещался фильтр Шотта № 3, обеспечивающий эффективное барботирование пульпы озонкислородной смесью. Расход газа контролировался заранее градуированным реометром. Концентрация озона определялась йодометрическим методом, а концентрация молибдена, вольфрама, рения, меди - колориметрическим на ФЭК-М, СФ-4А, а также на атомно-адсорбционном анализаторе "Спектр-1".

Для определения скорости окисления в данном случае использовались общепринятые графические методы.



Данные о синтезированных сульфидах

Соединения		$\alpha$ -MoS <sub>2</sub>	$\beta$ -MoS <sub>2</sub>	WS <sub>2</sub>	ReS <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> S
Синтез	Температура, °C	700	800	900	1000	500
	Выдержка, час	1	1,25	5	15	3
Химический состав	Определено металла, %	59,41	59,47	73,25	73,54	78,73
	Определено серы, %	39,65	39,79	25,55	25,36	19,86
	Общее, %	99,06	99,26	98,80	99,01	98,59
Кристаллическая решетка	Структура	гексагональная	ромбоэдрическая	гексагональная	гексагональная	ромбоэдрическая
	Параметры, Å	a c b	3,154 12,19 -	3,155 18,26 -	3,165 12,30 -	3,162 12,09 -
Спрессование диска, кг/см <sup>2</sup>		7600	-	5600	5600	-
Площадь дисков, см <sup>2</sup>		4,99	-	4,99	4,99	-
Термическая обработка дисков	температура	600	-	800	900	-
	выдержка час	2	-	5	10	-

При установлении зависимости перехода исследуемого элемента в раствор от времени в барботажном реакторе для каждого отдельного промежутка времени были поставлены отдельные опыты. В каждом отдельном случае после приостановления опыта, брались аликвотные части раствора и проводились определения концентраций исследуемого элемента. Кислотность растворов измерялась потенциометром pH-340 со стеклянным электродом. Для предотвращения процесса полимеризации количество дисульфида молибдена, при исследовании процесса окисления озоном в барботажном реакторе, было взято с таким расчетом, чтобы после 100%-ного его растворения в растворе образовалось  $1 \cdot 10^{-3}$  мол/л Mo (VI). Это исключает влияние фактора полимеризации



$\text{Mo(VI)}$  на общий процесс. По аналогии с  $\text{MoS}_2$  такие же концентрации были взяты при исследовании процессов окисления  $\text{WS}_2$ ,  $\text{ReS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  и молибденитового концентрата.

Изучение процессов окисления  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{ReS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$   
озоном

Известно, что окислительный потенциал озона достигает максимального значения (2,07 в) в кислой среде. Поэтому возникла необходимость установления зависимости скорости окисления сульфидов исследуемых элементов от кислотности среды.

Как показывают исследования, увеличение концентрации азотной кислоты от 0,01 до 1,6 мол/л не приводит к изменению скорости окисления дисульфидов молибдена и вольфрама (рис. I, кр. 1, 2, 3). Следовательно, скорость окисления дисульфидов озоном в указанном интервале концентрации азотной кислоты зависит только от концентрации озона.

Закономерное понижение pH при окислении дисульфидов в нейтральных растворах обусловлено одновременным образованием серной кислоты, что способствует быстрому приобретению озоном своего максимального значения окислительного потенциала. Было установлено, что концентрация сульфат-ионов практически в два раза превышает концентрацию молибдат-, вольфрамат- и ренат-ионов.

При окислении  $\text{Cu}_2\text{S}$  озоном в нейтральных растворах ионы  $\text{Cu}$  (II) не обнаруживаются, так как  $\text{Cu}_2\text{S}$  при этом превращается в нерастворимую в воде  $\text{CuO}$ . Введение в систему серной кислоты способствует полному окислению  $\text{Cu}_2\text{S}$  и переходу меди в раствор в виде ионов  $\text{Cu}$  (II). Увеличение концентрации серной кислоты от 0,35 до 1,07 мол/л приводит к повышению скорости перехода  $\text{Cu}$  (II) в раствор (рис. I, кр. 4). Дальнейшее увеличение концентрации серной кислоты до 1,44 мол/л приводит к уменьшению скорости перехода  $\text{Cu}$  (II) в раствор, по-видимому, в результате уменьшения растворимости озона в сравнительно более концентрированных растворах. Такое уменьшение скорости окисления в зависимости от концентрации серной кислоты наблюдается и в случае молибденитового концентрата и  $\beta$ - $\text{MoS}_2$  (кр. 5 и 3). В случае же азотной кислоты этого не наблюдается вплоть до концентрации 1,6 мол/л, так как проявляются в этих условиях ее окислительные свойства. Исследования показали также, что увеличение концентрации азотной кислоты до 1 мол/л не влияет на скорость окисления  $\text{WS}_2$ . Такая же зависимость существует и у  $\text{ReS}_2$ .

В щелочной среде скорость окисления  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$ , а также



молибденита из молибденитового концентрата падает за счет заметного разложения озона.

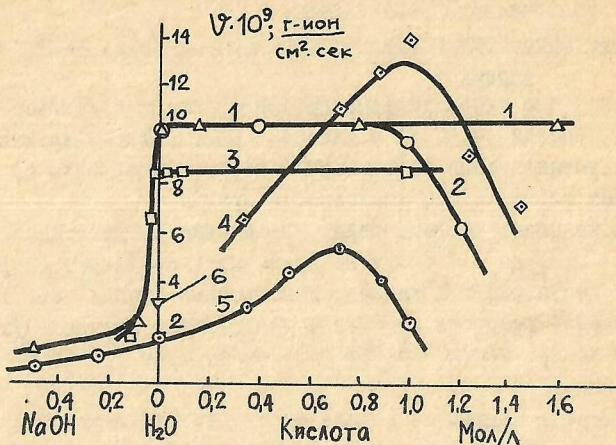


Рис. I Зависимость начальной скорости окисления сульфидов от кислотности среды

в  $\text{HNO}_3$  : 1-  $\beta\text{-MoS}_2$  ; 2-  $\text{WS}_2$  ;  
 в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 3-  $\beta\text{-MoS}_2$  ; 4-  $\text{Cu}_2\text{S}$  ; 5-  $\text{MoS}_2$  из концентрата,  
 в  $\text{H}_2\text{O}$  : 6-  $\text{ReS}_2$

Было изучено влияние концентрации озона от  $0,23 \cdot 10^{-4}$  мол/л до  $2,17 \cdot 10^{-3}$  мол/л на скорость окисления сульфидов и перехода элементов в раствор. Результаты исследований показали, что скорость окисления сульфидов увеличивается пропорционально повышению концентрации озона (рис. 2).

Сравнение скоростей окисления молибденита азотной кислотой и озоном показывает, что при увеличении концентрации применяемой  $\text{HNO}_3$  от I до 6 N скорость окисления дисульфида молибдена возрастает от  $0,24 \cdot 10^{-5}$  г-ион/мин до  $2,77 \cdot 10^{-5}$  г-ион/мин и меньше скорости окисления озоном почти в полтора раза ( $W_0 = 4,25 \cdot 10^{-5}$  г-ион/мин при концентрации озона  $3,4 \cdot 10^{-4}$  мол/л). При применении же в качестве окислителя дисульфида молибдена перекиси водорода (от  $2 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-2}$  мол/л  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) скорость окисления ( $W_0 = 0,04$  и  $0,08 \cdot 10^{-5}$  г-ион/мин соответственно) намного уступает скорости озонирования. Значения констант скоростей реакций, энергии активации и температурных коэффициентов, определенные нами, приведены в табл. 2.



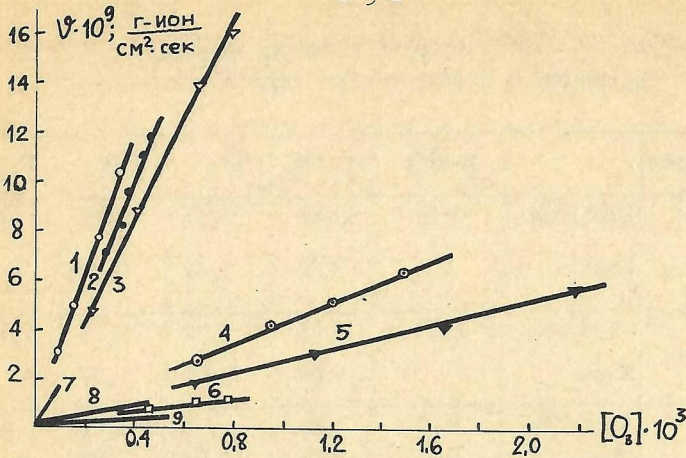


Рис.2 Зависимость скорости окисления сульфидов от концентрации озона.

(Барботаж) - 1-  $\beta$ - $\text{MoS}_2$ ; 2-  $\text{WS}_2$ ; 3-  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; 4-  $\alpha$ - $\text{MoS}_2$ ;  
 5-  $\text{Mo}$ -концентрат; 6-  $\text{ReS}_2$ ;  
 (МВрД) - 7-  $\text{WS}_2$ ; 8-  $\text{ReS}_2$ ; 9-  $\alpha$ - $\text{MoS}_2$ .

Изучено также влияние температуры реакционной среды ( $15-70^\circ$ ) на скорость окисления сульфидов и перехода элементов в раствор, как при непосредственном взаимодействии в барботажном реакторе, так и МВрД (табл.3).

Повышение температуры смещает равновесие газообразный озон  $\rightleftharpoons$  растворенный озон в сторону газообразного озона. В связи с чем, используя значения коэффициентов Генри, при применении МВрД нами были созданы такие исходные концентрации газообразного озона, которые поддерживали концентрацию растворенного озона во всем изученном интервале температур ( $15-40^\circ$ ) постоянной.

Определенная при помощи МВрД (рис.3, кр.4,6) константа скорости реакции увеличивается с повышением температуры ( $15-40^\circ$ ). Исследования процессов окисления сульфидов озонem в барботажном реакторе показывают, что константа скорости реакции увеличивается в приведенном интервале температур, однако в интервале температур ( $40-70^\circ$ ) начинает уменьшаться, что связано с покрытием поверхности частиц  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  соответственно окислами  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CuO}$  и уменьшением растворения озона в этих условиях. Известно, что при  $60^\circ \text{C}$  растворение озона в воде равняется нулю.

Таблица 2

Значения констант скоростей реакции, энергии активации и температурных коэффициентов

Соединение		$\beta$ -MoS <sub>2</sub>	$\alpha$ -MoS <sub>2</sub>	WS <sub>2</sub>	ReS <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> S
K · 10 <sup>5</sup> ; л см <sup>2</sup> · сек	Барботаж	3,06	0,42	2,54	0,15	2,01
	МВрД	-	0,26	1,67	0,19	-
E ; ккал/мол	Барботаж	2,63	4,43	2,77	5,94	0,83
	МВрД	-	4,69	2,78	5,04	-
γ	Барботаж	1,15	1,25	1,19	1,96	1,06
	МВрД	-	1,29	1,12	1,20	-

В отличие от вышеуказанных сульфидов, дисульфид рения ведет себя при окислении озоном иначе - в этом случае константа скорости непрерывно возрастает с повышением температуры, что объясняется хорошей растворимостью образовавшейся семиоксида рения в кислой, нейтральной и щелочной средах.

Полученные небольшие значения кажущихся энергий активации процессов изменяющиеся от 0,8 до 6,0 ккал/мол (табл.2), подтверждают диффузионный характер окисления сульфидов озоном.

Методом вращающегося диска исследовано также влияние числа оборотов дисков на скорость окисления исследуемых дисульфидов. Скорость вращения дисков изменялась от 18 до 1155 об/мин. Как сказано выше МВрД позволяет изучать окисление сульфидов растворенным озоном. Скорость растворения Mo(VI) в течение одного часа остается постоянной (с постоянной скоростью окисляются также WS<sub>2</sub> в щелочной среде и ReS<sub>2</sub> в кислой, нейтральной и щелочной средах), после чего она постепенно уменьшается вследствие образования на поверхности дисков труднорастворимой пленки MoO<sub>3</sub> или H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> препятствующей переходу Mo(VI) в раствор. Поэтому для определения скорости выщелачивания был выбран интервал времени от 0 до одного часа.

Скорость окисления дисульфидов в зависимости от увеличения скорости вращения дисков возрастает (диффузионная область) и далее остается практически постоянной (кинетическая область) (рис.4). Переход от диффузионного режима выщелачивания элементов в раствор



к кинетическому для  $WS_2$ ,  $ReS_2$  и  $MoS_2$  происходит соответственно при 470, 500, 700 об/мин. Скорость окисления в диффузионной области обуславливается подводом окислителя к поверхности дисков и отводов в раствор продуктов реакции.

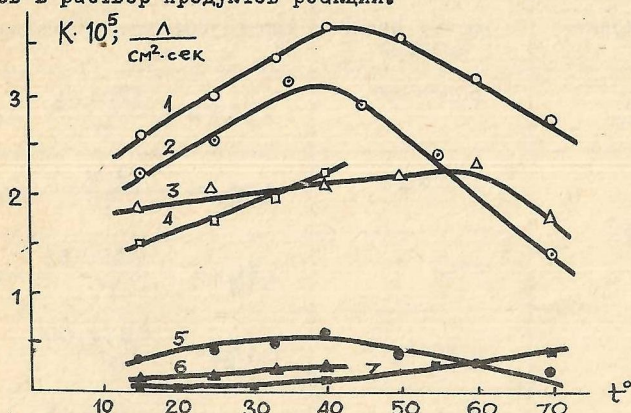
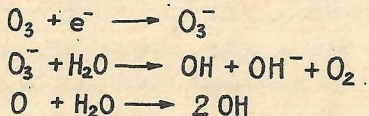


Рис.3 Зависимость константы скорости реакции от температуры

(Барботаж) - 1-  $\beta$ - $MoS_2$ ; 2-  $WS_2$ ; 3-  $Cu_2S$ ; 5-  $\alpha$ - $MoS_2$ ; 7-  $ReS_2$ ;  
(МВрД) - 4-  $WS_2$ ; 6-  $\alpha$ - $MoS_2$ ,  $ReS_2$ .

О диффузионном характере процессов свидетельствуют, в частности, также сравнительно низкие энергии активации от 2,77 до  $5,04 \pm 0,05$  ккал/мол (табл.2). В кинетической области скорость окисления дисульфидов следует объяснить преимущественно скоростью их химического взаимодействия с озоном.

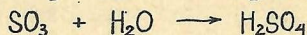
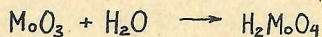
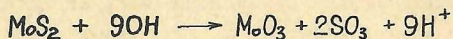
При химических реакциях с участием озона основное окисляющее действие в газовой фазе происходит за счет атомарного кислорода. Общепринятым является тот факт, что окисляющее действие озона в кислых, нейтральных и щелочных растворах обусловлено генерированием  $OH$ -радикалов, которые являются сильнейшими окислителями. Генерирование  $OH$ -радикалов в присутствии озона происходит при наличии катализаторов-доноров электронов ( $OH^-$  - ионов, ионов металлов переменной валентности). Гидроксильные радикалы могут образоваться также при действии атомарного кислорода на воду:



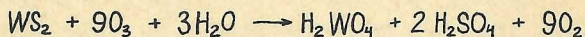
ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ  
СУЛЬФИДОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Соединение	Метод исследования	Аррениусовское уравнение
$\beta\text{-MoS}_2$	Барботаж	$2,3\lg K = -\frac{1324,64}{T} - 4,95$
$\alpha\text{-MoS}_2$	Барботаж	$2,3\lg K = -\frac{2229,42}{T} - 4,84$
	МВрД	$2,3\lg K = -\frac{2357,81}{T} - 6,16$
$WS_2$	Барботаж	$2,3\lg K = -\frac{1392,04}{T} - 5,20$
	МВрД	$2,3\lg K = -\frac{1399,63}{T} - 6,24$
$ReS_2$	Барботаж	$2,3\lg K = -\frac{2988,60}{T} - 3,79$
	МВрД	$2,3\lg K = -\frac{2538,98}{T} - 4,73$
$Cu_2S$	Барботаж	$2,3\lg K = -\frac{417,84}{T} - 9,37$

Учитывая вышесказанное, окисление дисульфида молибдена можно представить следующей схемой:



Реакции окисления дисульфидов вольфрама, рения и полусернистой меди можно представить по следующим суммарным уравнениям:



Окисление дисульфида вольфрама протекает по аналогии с  $\text{MoS}_2$



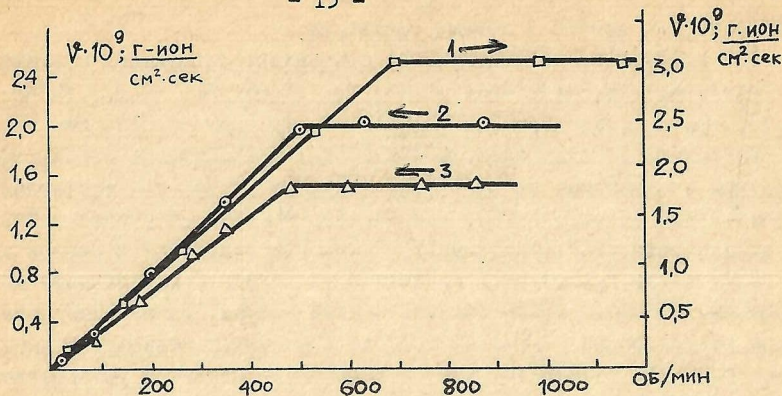


Рис. 4 Зависимость скорости окисления исследуемых соединений от скорости вращения дисков

1-  $MS_2$  ; 2-  $ReS_2$  ; 3-  $WS_2$

Окисление дисульфида рения и полусернистой меди протекают через стадии образования семиоксида рения и оксида меди, с последующим растворением последнего в серной кислоте.

Следует отметить, что окисление полусернистой меди озонем, без применения кислоты, протекает до образования  $CuO$ .

Реакции в щелочной среде протекают до образования молибдата, вольфрамата и перрената натрия, а с перекисью водорода — до соответствующих кислот. Уменьшение скорости окисления  $MoS_2$  при применении МВрд обусловлено образованием в продуктах реакции трудно-растворимого молибденового ангидрида в нейтральных и кислых растворах. Исследования этим же методом процесса окисления  $WS_2$  в щелочной среде показали, что скорость окисления  $WS_2$  имеет постоянное значение, что является результатом хорошего растворения вольфрамового ангидрида в этой среде. По этой же причине аналогичная зависимость наблюдается при окислении  $ReS_2$  в водных растворах.

#### Окисление молибденитового концентрата озонем

Исследования, проведенные нами по выяснению поведения  $MoS_2$ ,  $WS_2$ ,  $ReS_2$ ,  $Cu_2S$  при их окислении озонем показали, что под действием озона эти соединения достаточно быстро окисляются и составляющие элементы этих соединений переходят в раствор. Следовательно было необходимо изучить поведение молибденитового концентрата (в состав которого входят вышеуказанные сульфиды, кроме  $WS_2$ ) при



окислении его озоном в водных растворах.

Был исследован молибденитовый концентрат следующего состава (в %-ах): Mo - 49,85; S общ. 34,41; Ca - 1,05; Fe - 1,92; SiO<sub>2</sub> - 7,12; Cu - 1,16; Mg - 0,12; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,46; Re - 0,024; Se - 0,011.

Изучалось влияние кислотности среды, концентрации озона, температуры и отношения твердой фазы к жидкой (Т:Ж). Как показывают исследования (рис.1, кр.5), извлечение Mo (VI) из молибденитового концентрата имеет максимальную скорость окисления в кислой среде (0,72 мол/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), что связано с удалением с поверхности молибденита образовавшихся оксидов меди и железа. Дальнейшее повышение концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от 0,72 до 1,07 мол/л приводит к уменьшению скорости окисления, что по-видимому, связано с уменьшением концентрации растворенного озона в более концентрированных сернокислых растворах. С уменьшением кислотности и увеличением концентрации щелочи скорость выщелачивания уменьшается в связи с покрытием поверхности нерастворимой в нейтральных и щелочных растворах оксидов железа и меди и самое главное - заметным разложением озона в щелочных растворах. При увеличении концентрации озона, как и при окислении остальных сульфидов (рис.2, кр.5) скорость выщелачивания Mo (VI) из концентрата увеличивается. Оптимальная температура выщелачивания Mo (VI) соответствует 35-45°C. При изучении влияния отношения Т:Ж интервал величин отношений изменялся примерно от 1:5000 до 1:5. При больших значениях величин отношений изучена также скорость выщелачивания рения, меди, железа, входящих в состав концентрата. Данные табл. 4 показывают, что при увеличении отношения Т:Ж увеличивается и степень извлечения элементов Mo (VI); Re (УП); Cu (П); Fe (Ш) в раствор. Сравнение степеней извлечения Mo (VI) и Re (УП) из концентрата в раствор показывает что переход Re (УП) в раствор происходит пропорционально количеству Mo (VI), что обусловлено одновременным окислением молибденита и входящего в кристаллическую структуру молибденита в изоморфном состоянии рения.

На основании полученных данных можно предложить принципиально новый способ переработки молибденитового концентрата гидрометаллургическим методом с применением озона, который позволяет осуществить быстрое и практически полное извлечение молибдена и рения в раствор. После озонирования молибденитового концентрата в кислой среде в растворе образуются серная, молибденовая, рениевая кислоты, сульфаты меди и железа, а в осадке остаются нерастворимые силикаты и частично молибденит, покрытый труднорастворимой



пленкой молибденового ангидрида. Находящиеся в растворе ионы можно разделить экстракционным, ионообменным или другими известными способами.

Таблица 4

Зависимость степени извлечения элементов в раствор из молибденитового концентрата при изменении отношения Т:Ж.

Время выщелачивания 2 ч;  $[O_3] = 2,17 \cdot 10^{-3}$  мол/л;  
 $[H_2SO_4] = 0,72$  мол/л;  $t = 40^{\circ}$ ; подача озонкислородной смеси - 28 л/ч; объем раствора - 350 мл; степень измельчения твердых частиц - 80 меш.

Т:Ж	Mo (VI) мг/л	Re (VII) мг/л	Cu (II) мг/л	Fe (III) мг/л	$\vartheta \cdot 10^5$ г-ион мин для Mo (VI)
I:5224	35,51	-	-	-	0,318
I:350	304,94	-	-	-	2,449
I:35	701,81	0,35	50,02	260,01	3,492
I:10	1000,74	0,47	89,75	275,23	4,378
I:5	1415,26	0,70	166,32	349,60	6,254

Для удаления пленки молибденового ангидрида осадок следует обработать раствором аммиака. Из полученного раствора извлекается Mo (VI), а из осадка получается флотационный концентрат, содержащий молибденит.

Озонирование молибденитового концентрата в щелочной среде протекает значительно медленнее, чем в кислой среде и со значительным расходом озона, однако растворы молибдата и перрената получаются чистыми от примесей - солей железа и меди, что упрощает схему извлечения Mo (VI) и Re (VII) из раствора.

Выведена математическая модель степени выщелачивания молибдена из молибденитового концентрата от концентрации серной кислоты и озона и имеет вид:

$$z = 1 - e^{-K \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot \tau}$$

с начальными условиями  $\tau = 0, z = 0$

где  $z$  - доля выщелачивания Mo (VI) из молибденитового концентрата,

$K$  - коэффициент пропорциональности

$f_1$  - функциональная зависимость  $z$  от концентрации серной кислоты,



$f_2$  - функциональная зависимость  $Z$  от концентрации озона,  
 $\tau$  - время выщелачивания  $M_0(v)$ , мин.

Полученные данные ( на ЭВМ "Наири - 2") показывают, что найденные нами экспериментальные оптимальные условия выщелачивания  $M_0(v)$  совпадают с расчетными данными.

Анализ полученных данных дает возможность выбора наиболее целесообразных внешних параметров (концентрации серной кислоты и озона), которые обеспечивают максимальную скорость извлечения  $M_0(v)$  в раствор.

### ВЫВОДЫ

1. Впервые изучено поведение дисульфидов молибдена, вольфрама, рения, а также полусернистой меди при окислении озоном в нейтральных, кислых и щелочных растворах.
2. Доказано, что при окислении озоном дисульфиды молибдена, вольфрама, рения в кислой среде окисляются, переходя в молибденовую, вольфрамовую и рениевую кислоты. Сульфидная сера окисляется до сульфатной; промежуточные соединения серы при ее окислении не обнаружены.
3. Извлечение меди из полусернистой меди озоном в раствор осуществимо лишь в кислой среде, поскольку количество образовавшейся серной кислоты в процессе окисления полусернистой меди озоном в нейтральных растворах недостаточно для перевода оксида меди в сульфат.
4. Изучено влияние концентрации озона, температуры реакционной среды, скорости вращения диска, изменения отношения твердой фазы к жидкой (Т:Ж) на скорость окисления и перевода элементов в раствор. Выведены уравнения зависимости констант скорости реакций от температуры. Определены кажущиеся энергии активации соответствующих реакций окисления сульфидов и температурные коэффициенты.
5. Введена математическая модель степени выщелачивания  $M_0(v)$  из молибденитового концентрата от концентрации серной кислоты и озона. Из молибденитового концентрата при окислении его озоном в кислой среде в раствор переходят с довольно высокой скоростью молибден, рений, железо и медь. Переход  $R_c(v)$  в раствор из молибденитового концентрата происходит пропорционально количеству  $M_0(v)$ ; это доказывает, что  $R_c(v)$  изоморфно входит в кристаллическую решетку молибденита.
6. Сопоставлены окислительные свойства озона, азотной кислоты и перекиси водорода и показано, что при окислении изученных сульфидов



фидов наиболее эффективным окислителем является озон и в отличие от других окислителей он окисляет сульфидную серу до сульфатной.

7. Предложен принципиально новый, эффективный способ переработки молибденитового концентрата гидрометаллургическим методом. По сравнению с общепринятым пирометаллургическим методом переработки молибденитового концентрата, который протекает двухстадийно до получения молибдата (обжиг, растворение в щелочах), предложенный нами способ одностадийен, переход молибдена и рения в раствор протекает с высокой скоростью. При этом потери рения практически отсутствуют.

8. Преимуществами данного гидрометаллургического способа переработки молибденитового концентрата озоном являются: комплексное использование сырья (высокие скорости окисления сульфидных соединений и практически полное извлечение  $Mo(VI)$  и  $Re(VII)$  в раствор), проведение процессов окисления при сравнительно невысоких температурах ( $35-40^{\circ}$ ); исключение необходимости введения в систему в качестве окислителей различных ионов ( $NO_3^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $MnO_4^-$ ) затрудняющих разделение вышеуказанных элементов из растворов; легкость перевода непрореагировавшего озона в кислород и тем самым, исключение опасности загрязнения окружающей среды.

Разработанный нами способ переработки молибденитовых концентратов одобрен Техническим советом Зангезурского медно-молибденового комбината, признавшим целесообразность его внедрения на комбинате.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Г.С.Чтян, С.З.Акопян, Г.Г.Бабаян. Извлечение вольфрама в водный раствор из дисульфида воздействием озона. ЕРНИ, Межвузовский сборник научных трудов, сер. ХХ, Химическая технология, вып. П. с. 33. Ереван, 1975.
2. Г.С.Чтян, С.З.Акопян, Г.Г.Бабаян. О возможности извлечения молибдена в водный раствор под воздействием озона из дисульфидов  $\alpha$  - и  $\beta$  -модификации и молибденового концентрата. Армянский химический журнал, 29, № 5, 250 (1976).
3. Г.С.Чтян, С.З.Акопян, Г.Г.Бабаян. О возможности извлечения рения в водный раствор из дисульфида под воздействием озона. Ученые записки Ереванского государственного университета, №2 (135), 127 (1977).
4. С.З.Акопян, Г.С.Чтян. Извлечение меди из полусернистой меди в кислый раствор озоном. Материалы IV республиканского

- совещания по неорганической химии, Ереван, изд. ЕрГУ, 1976, с.91.
5. С.З.Акопян, Г.С.Чтян, Г.Г.Бабаян. Кинетика окисления дисульфида молибдена, озоном. Материалы всесоюзной второй межвузовской конференции по озону, Москва, изд. МГУ - хим.факультета, 1977, с.127.
6. С.З.Акопян, Г.С.Чтян, Г.Г.Бабаян. Изучение кинетики окисления дисульфида рения в водных растворах озоном. Тезисы докладов всесоюзного совещания по химии и технологии редких и рассеянных элементов, Ереван, изд. ЕрГУ, 1978, с.127.

Подписано к печати 10. I. 80г.

Бум. 60x84, 1,20 печ.л.

Заказ 10                      ВФ 03608                      Тираж 150

---

Цех Ротапэнт Ереванского госуниверситета

Ереван, ул. Мравяна № 1