

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.03/30.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

РАСУЛОВА СИТОРАБОНУ НОРМУРОДОВНА

**МАҚСАДЛИ МАҲСУЛОТ ОЛИШ УЧУН ҚАТОР
ОКСИДЛОВЧИЛАРНИНГ СУВЛИ МУҲИТДАГИ СУЛЬФИДЛИ
БИРИКМАЛАР БИЛАН ЎЗARO ТАЪСИР ҚОНУНИЯТЛАРИ**

02.00.04 – Физик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2020

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси авторефератимундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Content of the dissertation abstract of doctor of Philosophy (PhD)

Расулова Ситорабону Нормуродовна

Мақсадли маҳсулот олиш учун қатор оксидловчиларнинг сувли муҳитдаги сульфидли бирикмалар билан ўзаро таъсир қонуниятлари..... 3

Расулова Ситорабону Нормуродовна

Закономерности взаимодействия ряда окислителей с сульфидными соединениями в водных средах с получением целевых продуктов..... 21

RasulovaSitorabonu

Regularities of interaction of a number of oxidizing agents with sulfide substances in aqueous media to obtain the desired products..... 39

Эълонқилинганишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 41

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.03/30.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

РАСУЛОВА СИТОРАБОНУ НОРМУРОДОВНА

**МАҚСАДЛИ МАҲСУЛОТ ОЛИШ УЧУН ҚАТОР
ОКСИДЛОВЧИЛАРНИНГ СУВЛИ МУҲИТДАГИ СУЛЬФИДЛИ
БИРИКМАЛАР БИЛАН ЎЗARO ТАЪСИР ҚОНУНИЯТЛАРИ**

02.00.04 – Физик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2020

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси хузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2019.1.PhD/K157 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Фанлар академиясининг Умумий ва ноорганик кимё институтида бажарилган.

Диссертация автореферати учта тилда (ўзбек, рус ва инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси манзили ik-kimyo.nau.uz ҳамда «ZiyoNet» ахборот таълим порталида www.ziyounet.uz жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Гуро Виталий Павлович,
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Сидиқов Абдужалил Сидиқович,
кимё фанлари доктори, профессор

Каттаев Нуриддин Тўраевич,
кимё фанлари доктори

Етакчи ташкилот:

Самарқанд давлат университети

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети хузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.03/30.2019.K.01.03 рақамли илмий кенгашнинг 2020 йил «29» сентябр соат 10⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (+99871) 227-12-24, факс: +(99871) 246-53-21; 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (№ 51 рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: 100174, Тошкент, Талабалар шаҳарчаси, ЎзМУ Фундаментал кутубхонаси. Тел.: (+99871) 246-67-71).

Диссертация автореферати 2020 йил «21» 07 да тарқатилди.
(2020 йил 20.07 даги 5- рақамли реестр баённомаси)



КИРИШ (фалсафа доктори PhD диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кундажаҳонда электр ўтказувчан халкогенидлар, хусусан табиий минераллар ва улар асосида яратилган синтетик маҳсулотлар таркибига кирадиган металл сульфидлар юзасида оксидланиш-қайтарилиш реакциялар кинетикаси ва сульфид бирикмаларни қайта ишлашда пирометаллургия (куйдириш) усулига алтернативларни излашга қизиқиш ўсиб бормоқда. Экологик жиҳатдан хавфсиз гидрометаллургик қайта ишлаш усуллари билан конларни ўзлаштириш натижасида улар таркибидаги қимматбаҳо таркибий қисмлар улуши камаяди, шунингдек, Мо-, Cu-, Au- тутган сульфидли бирикмаларни оксидлаш ва танлаб эритмага ўтказиш учун етарли гидроксимёвий технологияларни ишлаб чиқиш катта аҳамият касб этади.

Дунёда оралиқ металллар сульфидларининг оксидланиш реакцияларининг кинетикасини ривожлантириш учун турли оксидловчи моддалар иштирокида сувли муҳитда оксидланиш реакцияларининг жараёнларни тадқиқотлари олиб борилмоқда. Хусусан катод ва анодда олиб бориладиган реакцияларни электрохимёвий тадқиқотлар электр ўтказувчан синтетик металл сульфидларидан тайёрланган, айланадиган диск электрод усули билан амалга ошириш муҳим аҳамиятга эга.

Бугунги кунда республикада металл сульфидли рудаларни, шу жумладан маҳаллий конлардаги оловбардош олтин тутган рудаларни қайта ишлашнинг гидроксимёвий технологияларини яратиш бўйича маълум натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «юқори сифат даражага ўтказиш йўли билан саноатни кўтариш, маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида тайёр маҳсулотларни ишлаб чиқаришни янада жадаллаштириш, янги турдаги маҳсулотларни ишлаб чиқаришни ва технологияларни ўзлаштириш» га қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган¹. Шу сабабли Cu-, Mo-, Au- тутган руда ва концентратларни оксидлаш технологик режимларини танлашни назарий асослашга йўналтирилган фундаментал тадқиқотлар муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг беш устивор йўналишлари бўйича ҳаракатлар стратегияси», 2020 йил 26 майдаги ПҚ-4731-сон «Олмалиқ ТМК АЖ кони асосида рангли ва қимматбаҳо металллар ишлаб чиқаришни кенгайтириш бўйича қўшимча чоралар ҳақида» ва 2017 йил 15 сентябрдаги ПҚ-3280-сон «Олмалиқ ТМК АЖ бошқариш тизимини янада такомиллаштириш чоратadbирлари тўғрисида»ги, шунингдек мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устивор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармони

ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устивор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устивор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёнинг ривожланган мамлакатларида камёб, рангли ва қimmatбахо металллар металлургиясига экологик тоза, яъни «яшил кимё» тушунчасида ифодаланувчи, ёндашувни ривожлантириш муаммосига катта эътибор қаратилмоқда. У пирометаллургия технологиялардан воз кечиб, гидрометаллургия ва автоклав технологияларига ўтишни назарда тутди. Сульфид рудаларининг гидрооксидланиши мавзусидаги нашрлардан гетерофазали системаларда редокс жараёнлар заряд ташилиши кузатиладиган электрокимёвий механизмда боради.

Шу билан боғлиқ равишда сульфид минераллари оксидланиш жараёнларининг кинетикаси ва механизмини электрокимёвий нуқтаи назардан ўрганишга тадқиқотчиларнинг қизиқиши оширилмоқда. Минералларнинг (пирит, халькопирит, арсенопирит ва х.к.) сиртидаги жараёнларни электрокимёвий ва физик-кимёвий усулларда ифодаловчи мақолалар пайдо бўлди. Аммо, бундай тадқиқотлар кам, муаммонинг ўрганилганлик даражаси юқори эмас, айниқса Ўзбекистоннинг ўзига хос руда хомашёсига нисбатан.

Металл тутган сульфид рудалари конларини гидрооксидлаш мавзуси бўйича М.Ж.Буленбаев, Е.И.Мельниченко, В.Г.Моисеенки, В.И.Сергиенко, М.И.Жаркенов, М.Т.Токтамисов, В.А.Гуров, Х.К.Оспанов, Р.Н.О'брайен, Э.А.Блюмберг, С.Б.Сон, Klfuber, P.Marion, P.Molliger, M.C.Voiron, M.Cathelineau, F.E.Wagner, В.И.Луцик, Ю.М.Поташников ва бошқалар шуғулланганлар.

Ўзбекистонда ушбу мавзу бўйича Л.М.Богачева, Х.Р.Исмаев, Б.А. Степанов, А.Б.Ежков, А.К.Кунбазаров, Х.Т.Шарипов, Р.Д.Аллабергенов, А.М.Мусаев, М.Г.Сагдиева, К.С.Санакулов, Г.А.Лукомская, Н.Н.Намазбаев ва бошқалар шуғулланганлар, аммо электрокимё нуқтаи назаридан тадқиқотлар олиб борилмаган, конларнинг сульфид хомашёси жуда ажойиб ва ўзига хос эканлигини ҳисобга олсак, уларни тадқиқот усуллари ўрганилмаган.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Умумий ва ноорганик кимё институти илмий-тадқиқот ишлари режасининг И13-ФА-Т028 «Металлургия тармоғининг молибденит концентратини шихталаш учун СК полимерини саноат миқёсида ишлаб чиқаришни ўзлаштириш» (2016-2017 й) инновацион лойиҳаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсадимақсадли маҳсулот олиш учун қатор оксидловчиларнинг сувли муҳитдаги сульфидли бирикмалар билан ўзаро таъсир қонуниятларни аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

гравиметрик ва электрохимёвий усулларда кинетик тадқиқотлар ўтказиш учун айрим металл сульфидларини синтез қилиш;

маҳаллий Мо-, Cu- тутган сульфидли ҳомашё намуналарини минералогик ва элемент таҳлил қилиш;

оксидловчи реагентларни (озон, натрий гипохлорит ва бошқалар) қўллаб, физик-химёвий усулларда, муҳитнинг оксидланиш-қайтарилиш жараёнини назорат қилган ҳолда, сульфидли минераллар сиртининг ҳолатини уларнинг оксидланиши давомида тадқиқ қилиш;

электр ўтказувчи молибденит анодининг қутбланиш даражасини назорат қилган ҳолда электрохимёвий усулларни қўллаб сульфидли минералларнинг оксидланиши давомида уларнинг сирт ҳолатини тадқиқ қилиш;

металл сульфидларининг электр ўтказувчан сиртида реакцияларнинг вольтампер тавсифларини олиш;

айрим сульфид материаллар намуналари сиртида оксидланиш жараёнлари кинетикаси ҳақида маълумотлар олиш;

металл тутган сульфидли руда ҳомашёси оксидланишининг аниқланган кинетик қонуниятлари асосида мақсадли маҳсулотлар олишнинг янги услубларини ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти: сифатида мис, темирларнинг синтетик сульфидли бирикмалари, водород сульфиднинг сувли эритмалари, табиий сульфидли минераллар ва руда концентратлари (Олмалиқ ТМК АЖ молибденит кони, Кўкпатас конининг флотоконцентрати) танланган.

Тадқиқотнинг предмети: жараёнларнинг механизми, мис ва молибденлар синтетик сульфидларининг, табиий сульфидли минералларнинг (молибденит ва бошқалар) оксидланиши ва сув муҳитида эришининг кинетик қонуниятларидан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари: вольтамперометрия, потенциометрия, рН-метрия, атом-абсорбцион спектроскопия, оптик эмиссион спектрометрия, ИҚ-спектроскопия, рентгенография, рентгеноспектрал микроэлемент таҳлил, сканирловчи электрон микроскопия усулларидадан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор электролит эритмаларда айланадиган диск усули билан, оксидловчи моддалар (озон-кислород, натрий гипохлорит) мавжуд бўлганда, сульфид бирикмаларининг оксидланиш реакциясининг чекланган босқичи аниқланган.

металл ионларининг (Cu, Fe, Mo) диффузия коэффициентларининг қийматлари, диффузия қатламининг қалинлиги ва Cu, Fe, Mo сульфид бирикмаларнинг оксидланиш жараёнларининг фаолланиш энергиялари аниқланган;

илк бор молибден дисульфидини натрий гипохлоритда оксидланиш жараёни учун кинетик тенглама таклиф қилинган ва уни натрий гипохлоритда оксидланиш жараёни учун реакция тартиби ҳисобланган;

Мо-тутган сульфидли руда ҳомашёсидан гидрокимёвий оксидлаш ва эритмага ўтказиб бериш натижасида, мақсадли маҳсулотларни (Mo, Re, Cu, Fe, Au, Ag) ажратиш олиш муҳитнинг оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари, оксидловчининг концентрацияси, температура ва таъсирлашиш вақти орқали назорат қилиниши аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижаси қуйидагилардан иборат:

Cu, Fe, Мосульфидларининг индивидуал бирикмаларда, рудалар ва сийрак металллар концентратлари таркибида оксидланиш реакциялари кинетикаси ҳақида температура, оксидловчининг табиати ва концентрацияси, ўрганилаётган материалдан тайёрланган дискнинг айланиш тезлигига боғлиқ равишда солиштира маълумотлар олинган, булар сульфид рудаларини гидрокимёвий оксидлаш технологияларининг физик-кимёвий асосларини олиб бериш шароитлари аниқланган;

минераллар сульфидларини иқтисодий жihatдан самарали бўлган оксидловчиси – натрий гипохлоританиқланган, у молибден, мис, олтинларни ҳам кислотали, ҳам ишқорий муҳитларда рудадан эритмага ўтказиш қобилиятига эга, унинг сульфидларни оксидлаш тезлиги азот кислотасига нисбатан юқорилиги аниқланган;

нодир металлларнинг сульфидли концентратларидан фақат ренийни оксидлаб эритмага ўтказишнинг технологик схемаси яратилган.

Олинган натижаларнинг ишончлилиги лаборатория шароитида ўтказилган кимёвий (аналитик кимё) ва физик-кимёвий таҳлил натижалари ҳамда тажриба-лаборатория ва тажриба-ишлаб чиқариш синовлари билан тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти айланувчан диск усулида мис, темир, молибден, рений бирикмалари асосидаги сульфидли руда минералларини оксидланиб эриши ва ишқорий ажратилишининг кинетик қонуниятлари рН нинг кенг диапазони, температура, қатор оксидловчилар иштирокида аниқланганлиги ҳамда қатор кинетик параметрларини (диффузия коэффициентлари, фаолланиш энергиялари ва реакцияларнинг тартиби) ҳисобланганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти мис, темир, молибден сульфидларини турли оксидловчилар таъсирида гидрокимёвий оксидлаш жараёнининг физик-кимёвий асосларини ривожлантирилгани бўлиб, бу Cu-, Mo-, Au-тутган руда ва концентратлардан очиш ва қайта ишлаш бўйича гидрометаллургик технологияларни яратишнинг рационал йўллари танлашга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий этилиши. Қатор оксидловчиларнинг сульфидли бирикмалар билан ўзаро таъсир қонуниятлари

бўйича олинган илмий натижалар асосида:

молибден тутган хомашёни намунавий тайёрлаш технологияси “Олмалиқ кон-металлургия комбинати” АЖда амалиётга жорий этилган (“Олмалиқ кон-металлургия комбинати” АЖнинг 2020 йил 15 июлдаги ХА-005571-сон маълумотномаси). Натижада, реагент эритмасидаги молибденитли концентратнинг тортилган намунасидадан электрооксидлаш ва эритмага ўтказиш: 8–18 % натрий гипохлорит ёки 10 % ли NaCl эритмасида диафрагмасиз электролиз қилинганда Mo, Re, Au эритмага ўтиш, кекда Si, Fe қолиш имконини берган;

куйдириш натижасидаги молибденли sanoat маҳсулотининг тортилган намунасидадан металлларни эритмага ўтказиш натижаси: 8–18 % ли натрий гипохлорит ёки 10% ли NaCl эритмасида диафрагмасиз электролиз “Олмалиқ кон-металлургия комбинати” АЖда амалиётга жорий этилган (“Олмалиқ кон-металлургия комбинати” АЖнинг 2020 йил 15 июлдаги ХА-005571-сон маълумотномаси). Натижада 20–35 °Cда Mo, Re, Au эритмага ўтиш, кекда Si, Fe қолиш имконини берган;

комбинатнинг шлам майдонидан олинган Mo-тутган кекнинг (8,5% гача) тортилган намунасидадан реагент эритмасида металлларни эритмага ўтказиш натижаси: 8-18 % ли натрий гипохлорит ёки 10% ли NaCl эритмасида диафрагмасиз электролиз “Олмалиқ кон-металлургия комбинати” АЖда амалиётга жорий этилган (“Олмалиқ кон-металлургия комбинати” АЖнинг 2020 йил 15 июлдаги ХА-005571-сон маълумотномаси). Натижада Mo, Re, Au эритмага ўтиш, кекда Si, Fe қолиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 12 та жумладан 10 та халқаро ва 2 таресублика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 17 илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссияси фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 5 мақола, жумладан 4 республика ва 1 хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, урта тажрибавий боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 114 бетни ташкил қилади.

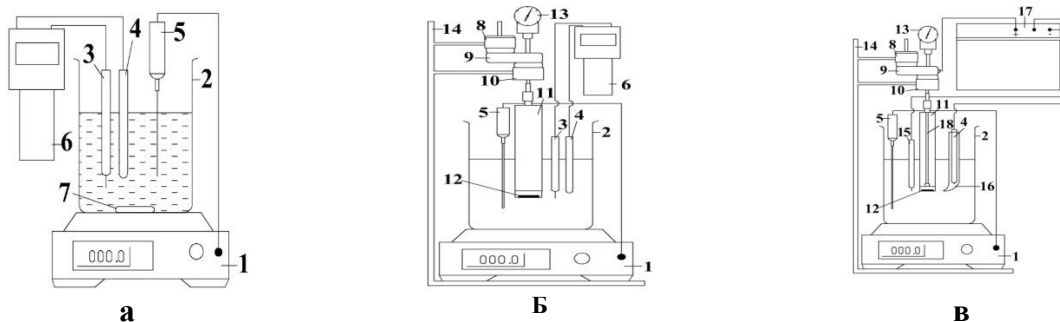
ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати асосланган, мақсад ва вазифалар, тадқиқот объектлари ва предметлари берилган, тадқиқотнинг республика фан ва технологияларини ривожлантиришнинг устивор йўналишларига мослиги кўрсатилган, унинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, тадқиқот натижаларининг амалиётга жорий этилганлиги ҳақида маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «Сульфидли минералларнинг оксидланиши

мавзуси бўйича чоп этилган ишларнинг тахлилий шарҳи» номли биринчи бобида диссертация мавзуси бўйича маълум бўлган маълумотлар кўриб чиқилган. Металл сульфидларининг оксидланиб парчаланиш кинетикасини ўрганишда олимларнинг ушбу муаммога қизиқиши юқори бўлганлиги ҳамда экологик тоза бўлган гидрометаллургия услуби – 10% ли NaCl эритмасида электрооксидлаш ва ушбу жараёнга натрий гипохлорит, водород пероксид, озонларнинг қўлланилиши янада қизиқишни кучайтирди. Бундай реакцияларнинг кинетикасини электрокимё нуқтаи назаридан ўрганиш бошланди. Аммо, ушбу йўналишда биринчи қадамлар маълум бўлиб, улар Mo, Re, Cu, Fe бирикмалари сульфид фазадан оксид фазага ўтиши билан бораётган жараёнларни тушунтириши бахслидир.

Иккинчи боб «Синтез қилинган ва табиий металл сульфидлари ва уларни физик-кимёвий тадқиқоти» деб номланган. Тадқиқот объекти: «Олмалиқ ТМК АЖ» нинг молибденит концентрати (MoK), таркиби, %: 38% Mo (MoS₂ фазасида), Re 0,7; Cu 2,5; P 0,009; Sb 0,025; WO₃ 0,05; S 25,2; SiO₂ 10,80; Au 35 g/t, Ag 76,3 g/t; класс 0,074 мм, 75%, зичлиги 1,12 г/см³, намлик 42; мис ва темирнинг синтетик сульфидлари, Кўкпатаснинг флотацион сульфидли концентрати (Au 17г/т, майдаланиш 0,074 мм; пирит ва арсенопирит тутган: 90-97% сульфидларга нисбатан). Намуна тайёрлаш («шоҳ ароғи» ва натрий гипохлорит билан) ва MoK намуналарининг тахлили ГОСТ 2082.3, ГОСТ 2082.16 бўйича ва спектрометрия усулларида: атом-абсорбцион Perkin-Elmer 3030В индукцион-боғланган ICP-Agilent 7500 ICP MS плазмали. Cu(II), Fe(III), Mo(VI), Re(VII) ларнинг концентрациясини КФК-2 да ўлчанди. Намуналарнинг термик тахлили Паулик-Эрдей дериватографида регистрация қилинди. ИҚ-спектроскопик тахлил – UR-20 спектрографида (700-3600 см⁻¹) ва Фурье Nicolet iS50 ThermoScientific асбобида. Диффуз қайтарилувчи электрон спектрни – UV-2600 (Shimadzu)



1-расм. Ишқорий ажратиш қурилмалари: кукунларни (а), АДЭ ни гравиметрик назорат билан (б), электрокимёвий (в). 1 - иситгич, 2 – реактор, 3,4 – кумуш хлорид электроди, 5 – термометр, 6 – ОҚЖ назорати, 7 – магнит, 8 – электродвигатель, 9 – редуктор, 10 – подшипниклар, 11 – фторопласт, 12 – диск, 13 – тахометр, 14 – штатив, 15 – Pt, 16 – Луггин капилляри, 17 – ПИ-50-1 потенциостати, 18 – дискка ток ўтказгич.

УФ-спектрометрда. Сиртнинг назоратини – сканирловчи электрон микроскопда (СЭМ) (2.4-расм): SEM-EDS, EVO-MA (Carl Zeiss Group, Germany, Oxford Instrum,UK) ва JCM-6000 Neoscope II (Jeol, Japan) 10-60000

марта, 30 нм гача. Кукуннинг таркибидаги молекуляр ва ион бирикмаларнинг структуравий ва фазавий тахлилини ДРОН-УМ, СоК, Су-катодли ва XRD Empyrean PANalytical.

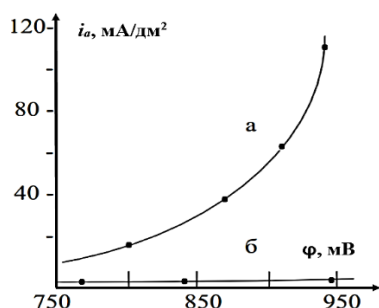
Оксидланиш-кайтарилиш потенциали (ОҚП) ва электрохимёвий ўлчашларни кукунсимон суспензияларда (МоК, СуS, FeS ларнинг электрон ўтказувчанлигини хисобга олиб) айланувчан компакт диск электродларида (АДЭ) (Ø 5-12 мм, ўзгарувчан бурчак ϖ тезлигида) ПИ-50-1 потенциостатида олиб борилди. АДЭ айланиш тезлигини гравиметрик ва электролитлардаги Су(II), Fe(III), Мо(VI), Re(VII) ларнинг концентрацияларини ўлчаш орқали баҳоланди (1-расм).

«Сульфид минералларнинг сиртида редокс-жараёнларнинг кинетикасини тадқиқ қилиш» номли учинчи бобида назарий асослар ва тадқиқот босқичларининг натижалари келтирилган.

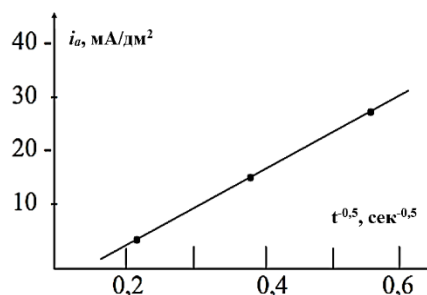
Металлар сульфидларини реагентли оксидаш кинетикаси.

Синтетик СуS ва молибденит табиий минералдан (МоS₂ молибден дисульфид) тайёрланган АДЭ дан фойдаланилди.

1-босқичнинг вазифаси: Мис сульфиди ва молибден дисульфидидан иборат АДЭ усулида уларнинг электролитларда эриш кинетикасини ўрганиш (2, 3 - расмлар).



2-расм. СуS оксидланиш анод токи-нинг i_a электроднинг қутбланиш вақтига боғлиқлиги: $\varphi = +850$ мВ, 20 °С, шу эритманинг ўзиди.



3-расм. СуS оксидланиш анод токининг i_a электрод қутбланиши вақтининг илдиз ости-даги қийматига (қутбланиш бошланиш моментидан) боғлиқ-лиги: $\varphi +850$ мВ, 20 °С, шу эритманинг ўзиди.

$i_a(t)$ эгрилар 2 турга бўлинади. Биринчиси – эриш тезлиги электроннинг ташилиш босқичи билан лимитланади ва «плато» га чиқади: $i_a \rightarrow const$. 2-тур - i_a нинг потенциостатик режимда вақт ўтиши билан пасайиши, бу тезликнинг диффузион чегараланишини билдиради (диффузион назорат).

Сульфид материалининг электролитда айланувчан диск электродида эриш кинетикаси қуйидаги тенгламалар асосидаги кинетик эгрилар билан ифодаланди:

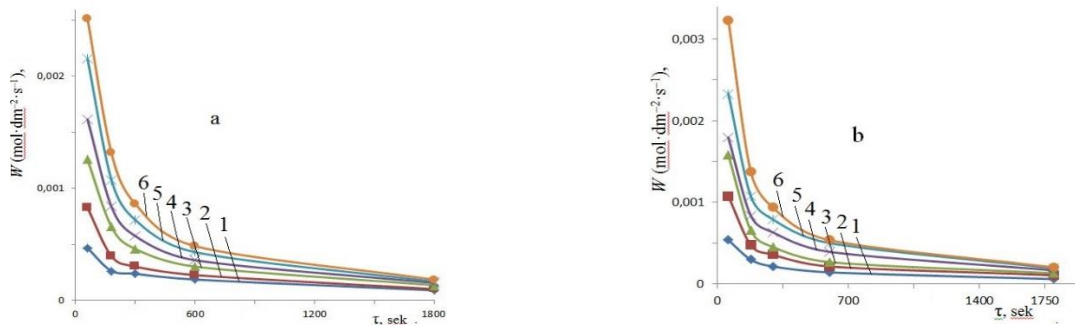
$$m_i = q_i \cdot \left(\frac{V}{v_i} - i \right) + \sum_{i=1}^n q_i, \quad (1)$$

бу ерда V – эритманинг умумий ҳажми, см³; v_i – i -пробанинг ҳажми, см³; q_i – i -пробадаги металлнинг массаси, г; n – пробаларнинг сони; m_i – i -проба

олингандан сўнг эритилган материалнинг массаси, г. 1 дм² АДЭ учун эритмага ўтган металлнинг миқдори Q_i (моль·дм⁻²), (2) тенглама орқали аниқланган:

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

бу ерда M – металлнинг молекуляр массаси, г·моль⁻¹. $Q_i = f(\tau)$ кинетик эгриси тузилди ва унинг оғиш бурчаги тангенсидан эриш тезлиги W аниқланди.



4-расм. MoS₂ АД оксидланишининг $W-t$ боғлиқлиги (хисоб Мо(VI) бўйича, турли ω ларда, айл./мин, 1–0; 2–140; 3–380; 4–480; 5–700; 6–840; NaClO электролитда, 12%, O₂: а, б – температура, °С, мос равишда: 24, 45.

Мис сульфиди учун токнинг «параболик» камайиши (2-расм) ишқор ёрдамида оксидлашга хос бўлган +850 мВ потенциалда кузатилди. Электродни давомий кутбланганда ҳам мувозанат ҳолатига эришиб бўлмади: i_a нинг қийматига эритмани аралаштириш тезлиги ҳам таъсир қилмади, бу эса сув фазасидаги диффузияни оксидланиш реакциясининг лимитловчи босқичи эканлигини инкор қилди.

3-расмда мис сульфиди эриш токи зичлигининг $t^{0.5}$ боғлиқлиги келтирилган: доимий потенциалда у тўғри чизиқли, бу эса сульфидларнинг қаттиқ фазада оксидланиш реакцияси устидан диффузия назорати ўрнатилганлигидан далолат беради.

4-расмда $\varphi = +850$ мВ да сульфат кислотада анод кутбланган CuS дан иборат АД эриш реакциясининг лимитловчи босқичи ҳақидаги хулоса MoS₂ учун оксидловчи гипохлорит эритмасида ОҚП +850 мВ.

Кузатилаётган жараёнларнинг модели сифатида CuS, MoS₂ минераллар панжараларининг ташқи қаватларидан металлнинг эриши натижасида қисман «ювилиши» таклиф қилинган, бу жараён бошланғич юқори i_a , сўнггра Cu-, Fe-ионларининг панжара интерфейси орқали ташқарига «секин» диффузияси, унинг олтингугурт билан бойиши натижасида металллар диффузия коэффициентларининг (D_{Me}) камайиши ва диффуз қаватнинг (δ) панжара ичига кенгайиши билан кузатилади.

(2) тенглама ва ишлаб чиқилган АДЭ назариясидан Q нинг T боғлиқлиги оксидловчи концентрацияси C , айланиш тезлиги ω , вақт τ , тезлик константаси k лардан даражали ва экспоненциал боғлиқлиги келиб чиқади:

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

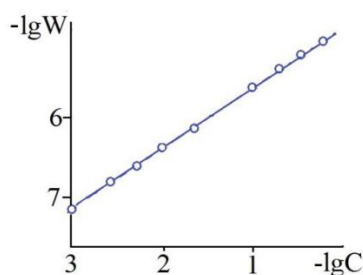
$$W = dQ/d\tau = p \cdot k \cdot C^n \cdot \omega^m \cdot \tau^{p-1} \cdot \exp(-E_{акт}/RT) \quad (4)$$

(4) ни логарифмлашнатигасида (6) ни оламиз:

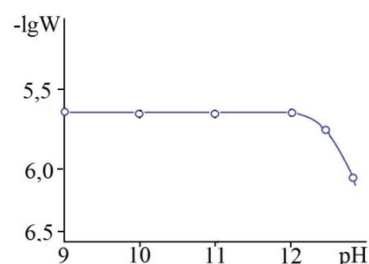
$$\ln Q = \ln k + n \cdot \ln C + m \cdot \ln \omega + p \cdot \ln \tau + q/T \quad (5)$$

Металл сульфидларидан тайёрланган АДЭ нинг эриш кинетикасини ўрганаётганда қуйидаги жуфт эффектлар алоҳида х собга олинади: «W-C», «C-T», «C- ω », « ω -T».

MoS₂ учун натрий гипохлоритнинг ишқорий электролитида оксидланиш тезлигининг оксидловчи концентрацияси ва рН га боғлиқлиги баҳоланди. Бунинг учун «W-C» и «W-pH» (5,6-расмлар) боғлиқликлари ўрганилди.



5-расм. Мо (моль·дм⁻²·с⁻¹) учун W нинг концентрацияга NaOCl (моль·дм⁻³) боғлиқлиги (298 К, $\omega = 300 \text{ min}^{-1}$, рН 11,8



6-расм. Мо (моль·дм⁻²·с⁻¹) учун W нинг рН га боғлиқлиги (298 К, $\omega = 300 \text{ min}^{-1}$, [NaOCl] 0,1 моль·дм⁻³).

W нинг гипохлорит концентрациясидан (логарифмлагандан кейин) боғлиқлигининг биринчи тартибли ҳосиласи (5-расм) оксидловчи реагент бўйича тажрибавий реакция тартибини аниқлади: $n = 0,73$ (концентрация C нинг (4) даража кўрсаткичи). Мухитнинг ишқорийлиги жараён тезлигига рН = 12 гача таъсир қилгани йўқ (6-расм).

Диффузион назорат учун Котрелл бўйича D_{Me} ва δ ларнинг қийматлари қуйидаги тенгламадан аниқланди:

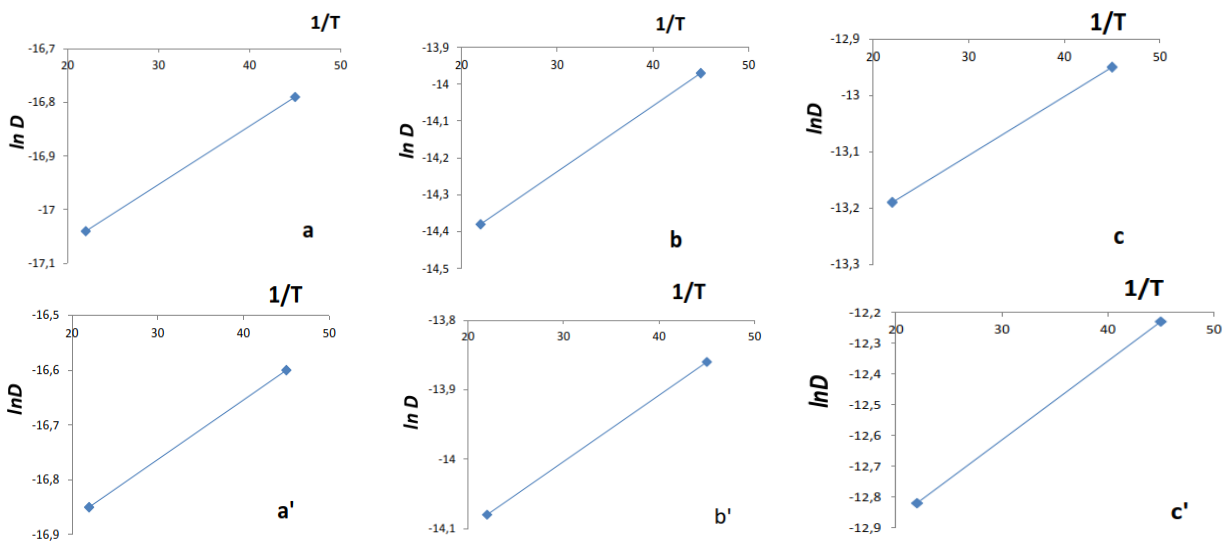
$$i(t) = \frac{nFD^{0.5}C_b}{\pi^{0.5}t^{0.5}}, \quad (6)$$

бу ерда $i(t)$ – вақт бўйича ток зичлиги; n – заррачалар диффузияси натижасида ташиб ўтилган электронларнинг сони; D – чегаравий тезликдаги диффузия коэффициенти; C_b – диффузияланаётган заррачаларнинг ҳажмий концентрацияси; F – Фарадей доимийси; t – вақт.

Аввал парциал D лар учун ҳисоб қилинди (Cu, Fe, Mo лар учун), сўнгра ўртача D $D_{\text{молибденит}} = (D_{\text{Cu}}^{0.5} + D_{\text{Fe}}^{0.5} + D_{\text{Mo}}^{0.5})^2$ тенглама оркали аниқланди. Аррениус қонуни бўйича $D = D_0 \exp(-E_{акт}/RT)$, бунда D_0 – экспонента олди фактори; R – газ доимийси, T – температура, К (7-расм). D нинг температурага боғлиқлигининг $\ln D = f(1/T)$ бурчак тангенсидан фаолланиш энергияси $E_{акт} = (ln D_0 - ln D)RT$ ҳисобланди (1-жадвал).

1-жадвал. МоК эришининг ўртача диффузия коэффициентларини хисоблаш (22 и 45 °C - D_{22} , D_{45} , [cm²/s], диффуз қават $\delta = \sqrt{\pi D t}$ ва Ме-ионлари диффузияси фаоланиш энергияси $E_{\text{фаол}}$ [Ж/моль], D ни (3) бўйича хисобланган).

t, сек	6		300		1800	
ω , об/мин	700	1700	700	1700	700	1700
D_{22}	$3,97 \cdot 10^{-8}$	$5,32 \cdot 10^{-8}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$7,87 \cdot 10^{-7}$	$1,87 \cdot 10^{-6}$	$3,67 \cdot 10^{-6}$
δ_{22} , мкм	0.86	1.0	23.17	27.23	103	144
D_{45}	$5,06 \cdot 10^{-8}$	$6,85 \cdot 10^{-8}$	$8,6 \cdot 10^{-7}$	$9,98 \cdot 10^{-7}$	$2,37 \cdot 10^{-6}$	$4,96 \cdot 10^{-6}$
δ_{45} , мкм	0.97	1.14	28.46	30.66	116	167
$E_{\text{акт}}$	8518,4	8518,4	13667,8	8000,7	8000,66	10667,5

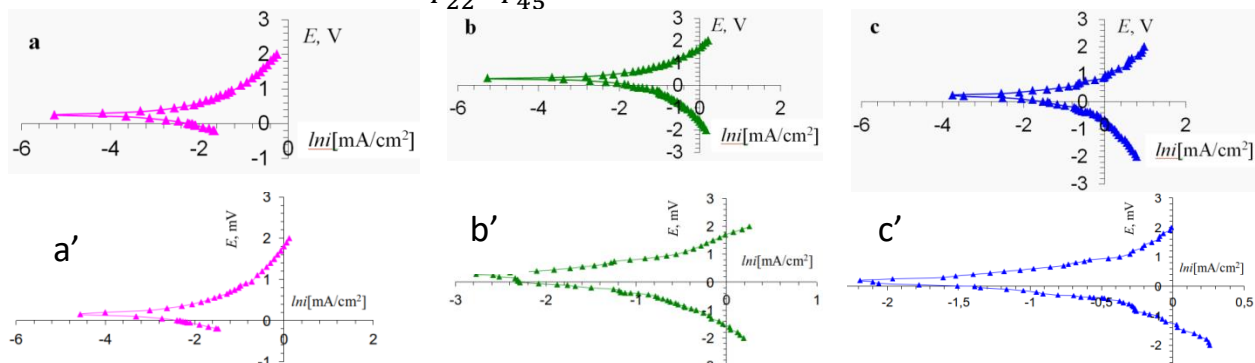


7-расм. D диффузия коэффициентининг хароратга боғлиқлиги. Белгиланиш a, b, c (22 °C), a', b', c' (45 °C), мухит 10% NaCl, МоК АДЭ да, турли ω ларда, айл./мин, 0, 700, 1200.

6-формуладаги $i(t)$ қийматлари 8-расмдаги i -рбоғлиқликларидан олинган.

Гравиметрик тадқиқотларда МоК нинг эриш реакцияси кинетикаси натижаларидан унинг фаоланиш энергиясини $E_{\text{акт}}^*$ (2-жадвал) қуйидаги формуладан хисобланди:

$$E_a = \frac{(\ln W_{45} - \ln W_{22}) 2.3R}{\left(\frac{1}{T_{22}} - \frac{1}{T_{45}}\right)} = \frac{(\ln W_{45} - \ln W_{22}) 7.314}{(0.00025)} \quad (7)$$



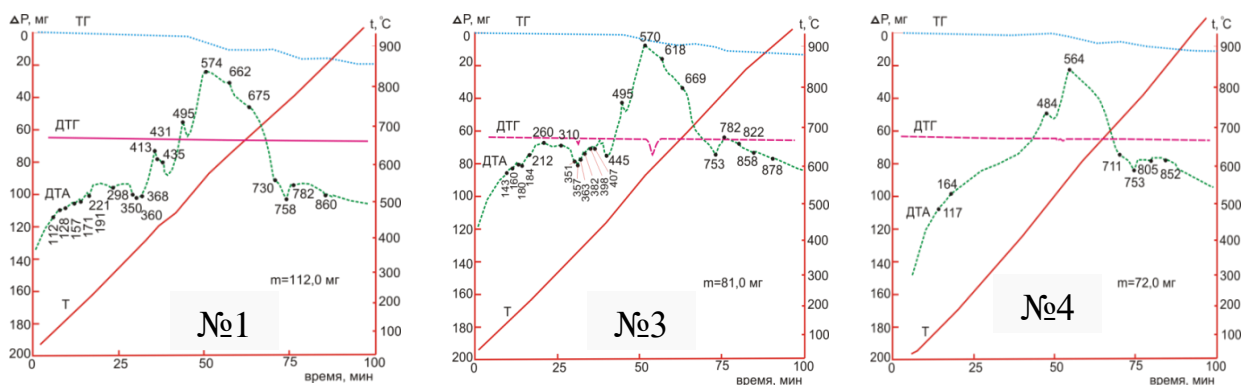
8-расм. i - φ эгрилари i - φ : a, b, c (22 °C), a', b', c' (45 °C), мухит 10% NaCl, МоК АДЭ да, турли ω ларда, айл./мин, 0, 700, 1200.

2-босқичнинг вазифаси: Мо дисульфиди ва молибденит концентратидан тайёрланган намуналарнинг электролитларда оксидлангандан кейинги сиртини тадқиқ қилиш. Тадқиқотда 18% ли натрий гипохлорид эритмасидаги экспозицияга мос бўлган МоК намуналари ишлатилган, сек: №1- 0; №2- 60; №3- 600; №4- 1800 (расм. 9-11).

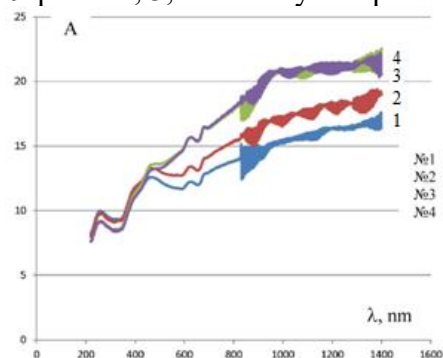
9-расмда 18% ли натрий гипохлорид эритмасида 5% ли H₂SO₄ электролит фонида турли экспозицияга мос бўлган МоК намуналарининг термик анализ натижалари вақтнинг 0-1800 сек диапазонида келтирилган.

2-жадвал. МоК (Мо бўйича) эриш жараёнининг фаолланиш энергияси E*_{акт}.

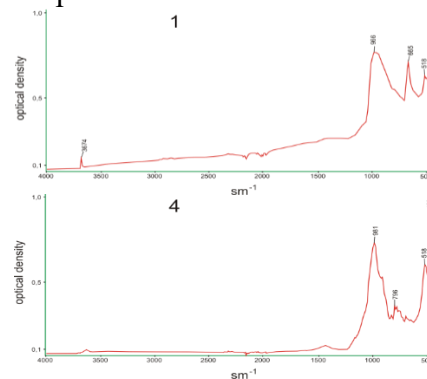
t, сек	60	300	1800
W, моль·дм ⁻² ·с ⁻¹ , ω об в мин = 0			
T=22 °C	4.663·10 ⁻⁴	2.151·10 ⁻⁴	8.958·10 ⁻⁵
T=45 °C	5.381·10 ⁻⁴	2.366·10 ⁻⁴	5.972·10 ⁻⁵
E _a	4189.9	2787.2	11862.3
W, моль·дм ⁻² ·с ⁻¹ , ω об в мин = 380			
T=22 °C	12.555·10 ⁻⁴	4.517·10 ⁻⁴	13.14·10 ⁻⁵
T=45 °C	15.783·10 ⁻⁴	4.589·10 ⁻⁴	13.513·10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



9-расм. 1, 3, ва 4 намуналарнинг дериватограммалари.



10-расм. 1-4 намуналарнинг УБ-спектрлари.

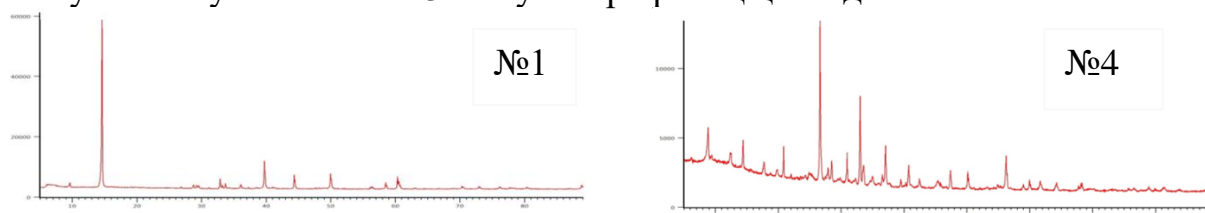


11-расм. 1 ва 4 намуналарнинг ИҚ-спектрлари.

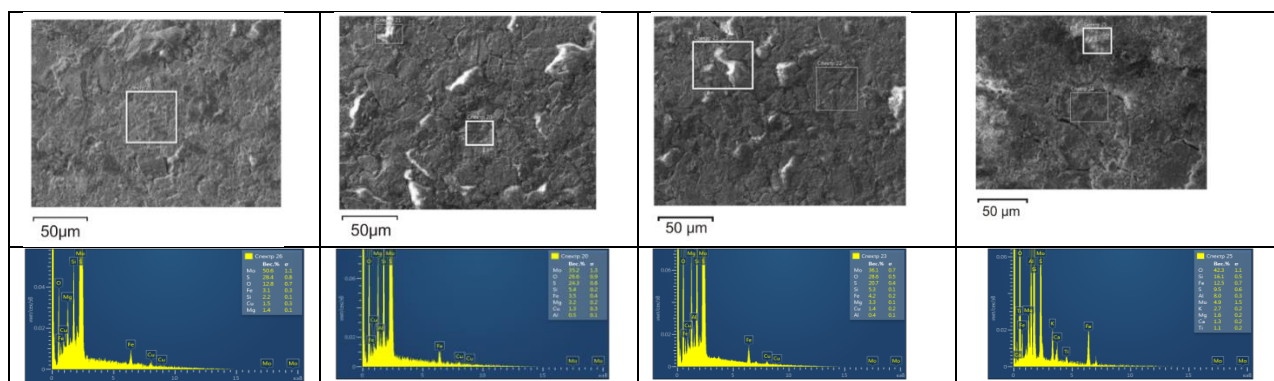
№1-4 намуналарни термик барқарорлиги уларнинг УБ ва ИҚ-спектрлари (10 ва 11-расмлар) билан мутаносиб: натрий гипохлорит эритмасида 0-1800

сек давомида №1-№2-(№3-№4) қаторда намуналарда сульфидларнинг қисми камайиши билан кимёвий боғланишнинг табиати сифат жихатдан ўзгаради ва Mo-S боғи Mo-O боғига ўтади: №3 ва №4 намуналарнинг спектрлари деярли бир хил, бу эса 600 сек дан кўпроқ вақтда MoK нинг тўлиқ оксидланишини билдиради.

Термик анализ натижалари кўрсатишича, намуналарда масса камайиш катталиги уларнинг таркиби ва электролит температураси, намуналарнинг экспозиция вақтларига боғлиқ. 1-4 намуналарнинг термик барқарорлиги қуйидаги қаторда ошиб борди: №1 – 15,18%, №4 – 13,89%, №3 – 8,40. Максимал барқарор намуналар №1 (бошланғич MoK) ва №4 (гипохлоритда оксидланишга учраган) 1800 сек давомида оксидлаб эритмага ўтказиш шу намуналарнинг ўзи. №2 ва №3-намуналар оралик ҳолатда.



12-расм. № 1-4 намуналарнинг рентгенограммалари. Белгилашлар 9-11 расмлардагидек.



13-расм. Намуналарнинг SEM-EDS сирти, EVO-MA маркали (CarlZeiss, Germany, OxfordInstrum, UK). Белгилашлар 9-11 расмлардагидек.

№1-3 намуналарнинг ИҚ-спектрлари №4 намунадан фарқли ўлароқ бири-бирдан деярли фарқланмайди. №1-3 намуналар учун энг интенсив тебраниш полосалари 966 ва 664 cm^{-1} да намоён бўлган (11-расм). Ушбу чўққилар симметрик $\nu(\text{S}-\text{S})$ валент тебранишларга мос келади. Оксидланиш тебраниш полосаларини силжишига ва спектрларда S-O симметрик ва асимметрик валент тебранишлар, O-S-O деформацион тебранишлар, симметрик (O-S-O) валент тебранишлар, шунингдек $[\text{MoO}_4]^{2-}$ тебраниш полосаларининг пайдо бўлишига олиб келгани кўриниб турибди.

№2,3 намуналар оксидланишига қарамасдан ИҚ-спектрлардаги юқорида кўрсатилган ўзгаришлар фақат №4 намуналарнинг оксидланиши учун кузатилди, бу 981, 796, 517, 452 cm^{-1} соҳаларда янги тебраниш полосаларининг пайдо бўлишида намоён бўлди. Бундан ташқари, сульфидлардан фарқли, металлларнинг кислородли бирикмалари кристалл

структурада водород боғларининг ҳар хил турларига эга ва 3600 см^{-1} да ва О-Н боғнинг (1670 см^{-1}) соҳаларида валент ва деформацион тебранишларга тегишли кенг полосалар билан тавсифланади. Бундай натижалар 4-намунада металл сульфидларидан ташқари сульфатлар ёки сульфитлар, молибдатларгача оксидланган компонентлар мавжудлигини тасдиқлайди.

Қайтиш электрон спектрлари намуналарнинг оксидланишига сезгир бўлади, буни қайтиш полосаларининг секин-аста силжиши кўрсатади. Молибденнинг сульфидли бирикмалари $1000\text{-}588\text{ нм}$ да $d-d$ – ўтишни намоён қиладилар, ундан кейин $588\text{ дан }333\text{ нм}$ гача соҳада заряднинг ташилиши (Мо дан S га) содир бўлади. Оксидланган 3,4-намуналарнинг спектрлари заряд ташилишининг узун тўлқинлар томон силжиши билан тавсифланади. Сканирловчи электрон микроскопия усулида 1-4 намуналар қаторида гипохлоритли электролитда вақт ўтиши билан Мо ва Cu ларнинг кристалл матрицадан элементларнинг тақсимланиши билан (3-жадвал) «йўқотилиши» кўрсатилган.

3-жадвал. Мо-концентрати намуналарининг сульфат-гипохлорит электролитида ишқорий оксидлаш давомида таркиб ўзгариши (вақт бўйича)

Намуна №	Сульфидларнинг оксидланиш вақти, сек	Қаттиқ фазада элементларнинг таркиби, масс. %				
		Mo	S	Si	Cu	O
1	0	50,6	28,4	2,2	1,5	12,8
2	90	35,2	24,3	5,4	1,3	26,6
3	600	36,1	20,7	5,3	1,4	28,6
4	1800	4,9	9,5	16,1	0	42,3

3-жадвалдан 0-1800 сек вақт давомида металлларнинг улуши қуйидагича камайган: Мо – 50,6 дан 4,9 %, Cu – 1,5 дан 0 %, S – 28,4 дан 9,5 % гача; қуйидаги элементлар учун ортган: Si – 2,2 дан 16,1 %, кислород – 12,8 дан 42,3% гача. МоК ишқорий оксидлаш вақти Мо ни 100 % эритмага ажратиш ва металлларнинг сульфидли бирикмаларини оксид-сульфатга ўтказиш учун камлик қилди. Шундай қилиб, МоК га 1800 сек давомидаги реагент таъсиридан кейин ҳосил бўлган қаттиқ фазани термик таҳлил, оптик, УБ ва ИҚ-спектрокопия, рентгенография, электрон микроскопия усулларида тадқиқ қилиш Мо, Cu, ... сульфид фазасининг бузилишини кўрсатди, уларни ионларини эритмага ўтиши ва қолган қисмининг сульфид фазадан оксидланган-сульфат фазага трансформацияланиши аниқланди.

Тадқиқотнинг амалий жихатлари. 3-босқичнинг вазибалари: Кўкпатас сульфидли рудалари намуналарини оксидланишини NaClO ва озон таъсирида $5\text{ H}_2\text{SO}_4 + 5\text{-}55\text{ HNO}_3 + \text{O}_3$ мухитида ўрганиш, уларнинг хроно-ОҚП ва эриш кинетикасини автоклавда (бомбочкаларда) баҳолаш, 12 г тортилган руда, Қ:С = 1:5 таркибда, % : № 1 – гипохлорит 17,0; сульфат кислота 1,25 (120°C , 0,5-5 қисм); № 2 – азот кислотаси 10, сульфат кислота 1,25 ($30\text{-}105^\circ\text{C}$, 0,5-5 қисм). Оксидлагандан кейин №3 эритмада ишқорий ишлов ўтказилди: сульфат кислота 5,0; тиомочевина 5,0; барботаж O_2 (25°C , 5 соат).

4-жадвалда Кўкпотас рудасидан Au ва Ag ларни ажратиш, г/т: Au 14,6; Ag 14,8 натижалари келтирилган.

4-жадвал. Кўкпатас рудаси концентратидан Au ва Ag ларни ажратиш.

Босқич эритмаларда №1-№2-№3	АжратишAu,%	АжратишAg,%
Оксидланиш (№1)	0,34-0,13	64,2
Оксидланиш (№1), (№3)	14,1	62,3
Оксидланиш (№2)	0,35-0,27	6,3-14,5
Оксидланиш (№2), (№3)	7,05	10,1-14,5

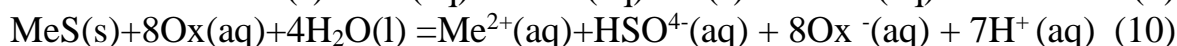
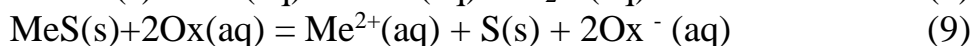
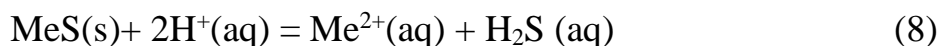
4-жадвалдан Ag ни ажратиб олиш Au дан юқори эканлиги; гипохлорит азот кислотасига нисбатан самаралироқ эканлиги келиб чиқади. Олтинни ажратилишининг камайишига (5-жадвал) руда зарралари сиртини пассивлаштириш ўз хиссасини кўшади. 5-жадвалда Кўкпатас рудаси учун олинган гравиметрик маълумотлар ва ОҚЖ ни ўлчаш натижалари келтирилган.

5-жадвал. Кўкпатас рудасини очиш: $\eta=100\%$ ($m_{исх}-m_{конеч}=\Delta m$, $m_{исх}-m_{конеч\max}=\Delta m_{\max}$, $\eta=\Delta m : \Delta m_{\max}$), 24 °С, 20 мин, Т:Ж 1:75 (№1-2), 1:7 (№3-4)

№	Танлаб эритмага ўтказиш, таркиб, %	Масса, г		ОҚП (х.с.э.), мВ	η_m , %
		бошланғ	охирги		
1	5% H ₂ SO ₄ +25% HNO ₃ + руда + O ₃	1,04	0,702	+ 960	98,54
2	Бошқарув (1 соат, иссиқHNO ₃ +O ₂)	1,03	0,687	-	-
3	5% H ₂ SO ₄ +5% HNO ₃ + руда + O ₃	11,05	8,984	+ 830	52,96
4	Бошқарув, 1 соатқайноқ конц. HNO ₃ + O ₂	11,04	7,139	-	-

Руда намуналарини очиш даражаси (η) № 1 (с Т:Ж=1:75) кўрсатилган мухитда, кадам-бакадам 5 дан 55 % HNO₃ га ўтганда аввал 87,7 % (5% HNO₃) дан максимумдан 98,5 % гача ортади (25 % ли HNO₃). η - с(HNO₃) боғланиш – парабола. Руда зарраларининг сирти Redox-потенциали +960 мВ га етганда пассивлашади. 3,4 намуналар К:С=1:7, HNO₃: 5-55% η - с(HNO₃) қонуниятига бўйсунди. Уларнинг сирти ОҚП +960 мВ бўлганда пассив. 1 ва 3-намуналарнинг фарқ қилиши зарраларнинг ўзаро ишқаланиб сиртнинг механохимёвий реактивланиши билан боғлиқ.

Сульфид минераллари хусусиятларининг термодинамик таҳлилидан (Eh-pH –Пурбе диаграммалари) 2 валентли металл сульфидининг кислоталарда эриш реакциялари таклиф қилинган: оксидланиш кузатилмайдиган (8) ва оксидланиш билан борадиган (9,10), бу ерда s = solid, l = liquid, масалан, Fe(II) учун:

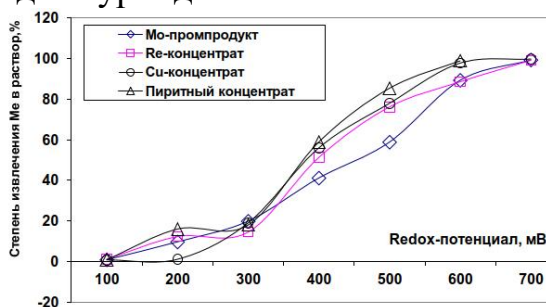


Қатор ҳолларда Пурбе диаграммаларидан (8) реакцияни амалга ошириш мумкин эмаслиги келиб чиқади. Бошқа тарафдан, бундай реакция термодинамик нуқтаи назардан бориши мумкин бўлса ҳам, оксидланиш билан борувчи эриш кинетикаси секинлашган (4-5 жадвал).

4-босқич вазифаси МоК га турли схемалар бўйича ишқорий ишлов бериб ажратиш: куйдириб-аммиакли (ёки содали) ва куйдирмасдан азот кислотаси, гипохлорит эритмаларида ишқорий ажратиш. Аммиак ва содада Au, Ag лар кекда локаланди, гипохлоритда – эритмада, азот кислотасида – Au кекда, Ag кекда ва қисман эритмада. МоК гранулуларини куйдириш (каолин ва органик боғловчи билан) печларда бажарилди: барабанли саноат ва қайнаётган қаватни лаборатория печларида. МоК ни гипохлоритли ишқорий ажратиш 12 % ли гипохлорит реагентида (ГОСТ 11086-76) ва 10 % ли NaCl эритмасида электрооксидлаш орқали, бунда гипохлорит анодда генерирланади.

Куйдирилган намунадан Cu, Mo, Re аммиакли мухитда 90 минутда тўлиқ ажралади, 12 % ли гипохлоритда худди шундай ажралади даражасига фақат 270 минутда эришилади, Mo эса 60 минутда тўлиқ ажралади; қимматбаҳо металллар аммиакда ажралмайди, азот кислотасида Au ажралмайди, Ag қисман ажралади; гипохлоритда Au 90 минутда тўлиқ ажралади. МоК гипохлорит иштирокида реагентли ишқорий ажратишдан ташқари 10% ли NaCl билан тўлдирилган диафрагмасиз электролизерда электрооксидлаш жараёни ҳам ўрганилди, электролиз вақти 49 соат. Барча ҳолларда Mo, Au, Ag ларни тўлиқ (>97 %) ажратиб олишга эришилган.

5-босқич вазифаси рений концентратидан рений гептасульфидни оксидлаш жараёнининг қонуниятларини ўрганиш. Хозирча «Олмалик ТМК» АЖ ИИЧБ нинг шламларига рений бўйича иккиламчи хомашё сифатида зарурат бўлмасдан турибди.



14-расм. Мо, Ре, Cu, Fe ларни ажратиб олиш даражасининг ОҚЖ ларига боғлиқлиги.
6-жадвал. Мо, Ре, Cu, Fe (15-расмга қаранг) гидросистемаларнинг редокс потенциаллари

Хомашё	Минерал	Структура	Редокс-парчаланиш потенциаллари, мВ
Молибденли промпродукт	MoS ₂	Олти бурчакли тригонал призма	+720-740
Ренийли концентрат	Re ₂ S ₇	Аморф модда	+700-720
Мисли концентрат	CuFeS ₂	Тетраэдр[Cu ^I S ₄], [Fe ^{III} S ₄], [SCu ₂ Fe ₂]	+690-710
Пиритли концентрат	FeS ₂	Куб	+605-625

Рений умумий концентратда Мо ва W лар учсульфидлари аралашмаси билан биргаликда рений гептасульфид Re₂S₇ кўринишида мавжуд. 1 м³ ҳажмдаги намунадан рН 4, d 1,17-1,20 г/см³, таркиби, г/л: Re 0,056; Mo 0,76; W 0,30; Cu 1,1; Fe 0,40 1,44 кг Fe(OH)₃·30H₂O чўкма Re, Mo, W, Cu қолдиқлари билан ажратиб олингандан кейин, 1 м³ эритмадан Fe, As, P, Si

ларни рН 8,5-9,0 да ажратиб тозалаш жараёнида, сўнгра мисдан тозалаб (44,3 кг CuS концентрати Re, Mo, W, Cu қолдиқлари билан олинган), рН 8-9 да 1 м³ сийрак металллар эритмаси қуйидаги таркибда олинган, г/л: Re 0,0558; Mo 0,649; W 0,272; Cu 0,0044, бундан сульфидирлаб қуйидаги таркибда концентрат, %: Re 1,82; Mo 22,3, W 7,7 ва 0,8 м³ Re 0,006; Mo 0,030; W 0,07 таркибли (г/л) эритма (маточный) олинган. Оксидант сифатида кислород ва 5% ли сульфат кислотадаги натрий нитрит ишлатилган. Ренийни ажратиб олишнинг тўлиқлиги ОКЖ орқали назорат қилинган (14-расм ва 6-жадвал). Mo>Re>Cu>Fe қаторида сульфидли хомашёни парчалаш учун зарур бўлган редокс-потенциалнинг қиймати камаяди.

Шундай қилиб, рений гептасульфиднинг гидроксимёвий шароитлардаги хусусиятлари ўрганилган. Сиртнинг олтингугурт билан пассивланиши туфайли ренийни умумий сульфидли концентратдан ишқорий ажратиш жараёни тормозланиши кўрсатилган. Олтингугуртни сульфат-ионларгача оксидлаш йўли билан ренийни тўлиқ ажратиш имконияти кўрсатилган. «Олмалиқ ТМК» АЖ ИИЧБ нинг чиқинди эритмаларидан ренийни ажратиб олишнинг комплекс технологияси таклиф қилинган.

ХУЛОСА

1. Айланувчан диск усулида мис ва молибден сульфидларини оксидланиш ва эриш жараёнларининг лимитловчи босқичлари ўрнатилган: реакция диффузия орқали назорат қилиниши ёки аралаш диффузион-кинетик режимда бориши, электролит эритмаларида борувчи редокс жараёнлар ва молибден дисульфиди сиртининг анод кутбланиши натижасида ҳосил бўладиган металл ионлари диффузия коэффициентларининг қийматлари ҳамда диффуз қават қалинликлари аниқланди.

2. Молибден дисульфидини натрий гипохлоритда оксидланиш жараёни учун кинетик тенглама таклиф қилинганлиги ва уни натрий гипохлоритда оксидланиш жараёни учун реакция тартиби ҳисобланганлиги, молибден, мис, темир, рений сульфидларини оксидловчилар билан таъсирлашиш механизмларитавсия қилинди.

3. Мо-тутган сульфидли руда хомашёсидан гидроксимёвий оксидлаш ва эритмага ўтказиш натижасида мақсадли маҳсулотларни (Mo, Re, Cu, Fe, Au, Ag) ажратиб олиш муҳитининг оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари, оксидловчининг концентрацияси, температура ва таъсирлашиш вақти орқали назорат қилиш имконияти ўрнатилди.

4. Молибденит концентратини анализ қилиш учун намунани тайёрлашнинг йўллари бўйича Олмалиқ ТМК АЖ ўтказилган тажриба-саноат синовлари Мо-кеклари ва Мо-чиқиндилари ГОСТ 2082.3 ва ГОСТ 2082.16 (АА ва ICP остида) бўйича: а) «шоҳ ароғи», б) анодди генерацияланган натрий гипохлоритни қўллаб, экологик, технологик (битта намунадаги Mo, Re, Au ни таҳлил қилиш) ва иқтисодий (харажатла фақат NaCl ва электр токи) жихатлардан охириги ёндашувнинг авзаллигини кўрсатди; ушбу услуб Олмалиқ ТМК АЖ амалиётига жорий этиш тавсия этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSC 03.30.2019.К.01.03 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
УЗБЕКИСТАНА**

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

РАСУЛОВА СИТОРАБОНУ НОРМУРДОВНА

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЯДА ОКИСЛИТЕЛЕЙ
С СУЛЬФИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ
С ПОЛУЧЕНИЕМ ЦЕЛЕВЫХ ПРОДУКТОВ**

02.00.04-Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Ташкент-2020

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2019.1.PhD/K157.

Диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии Академии наук.
Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу: www.ik-kimyo.nuu.uz и Информационно-образовательном портале Ziyonet по адресу: www.ziyonet.uz.

Научный руководитель: **Гуро Виталий Павлович,**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Сидиков Абдужалил Сидикович,**
доктор химических наук, профессор

Каттаев Нуриддин Тўраевич,
доктор химических наук

Ведущая организация: **Самаркандский государственный университет**

Защита диссертации состоится "20 июля" 2020 г. в 10⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc.03.30.2019.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4. Тел.: (99871)227-12-24, факс: (99824) 246-53-21; 246-02-24. E-mail: chem0102@mail.ru).

С докторской диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за № 53). Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4. Административное здание Национального университета Узбекистана, 2-й этаж, 4-й каб.

Автореферат диссертации разослан "21.07" 2020 года.
(протокол рассылки № 5 от "20.07" 2020 года).


Х.Т. Шарипов
Председатель Научного совета по
присуждению учёных степеней,
д.х.н., профессор
Д.А. Гафурова
Ученый секретарь Научного совета
по присуждению учёных
степеней, д.х.н.
М.Г. Мухамедиев
Председатель научного семинара
при научном совете по
присуждению учёных степеней,
д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (Аннотация диссертации на ученую степень PhD)

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день в мире возрастает интерес к поиску альтернатив существующей схеме переработки сульфидных руд, основанной на окислительном обжиге и развитию представлений о кинетике окислительно-восстановительных реакций на электропроводящих поверхностях халькогенидов, в частности, сульфидов металлов, в составе природных минералов. По мере выработки месторождений методами экологически безопасной гидрометаллургической переработки снижается доля ценных компонентов в сырье, в том числе Mo-, Cu- содержащем и упорном золотоносном, что является важным разработкой адекватных гидрохимических технологий его окисления и выщелачивания.

В мире для развития научных представлений о кинетике реакций окисления сульфидов переходных металлов проводятся исследования редокс-процессов на их поверхности в водных средах, в присутствии окислителей. Для этой же цели проводят электрохимические исследования катодных и анодных реакций методом вращающегося дискового электрода, изготовленного из электропроводных синтетических сульфидов металлов.

На сегодняшний день в республике достигнуты результаты в теории и практике гидрохимических технологий переработки металлоносных сульфидных руд, в том числе, упорного золотосодержащего сырья местных месторождений. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан предусмотрены задачи: «подъем промышленности путем перевода ее на качественно новый уровень, к дальнейшей интенсификации производства готовой продукции на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов, освоению выпуска новых видов продукции и технологий»². В связи с этим, важны исследования фундаментального характера, направленные на обоснованный выбор режимов окисления Cu-, Mo-, Au-содержащих руд и концентратов.

Данное диссертационное исследование, в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в указах № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах», № ПП-4731 от 26 мая 2020 "О дополнительных мерах по расширению производства цветных и драгоценных металлов на базе месторождений АО "Алмалыкский ГМК" и в постановлениях №ПП-3280 от 15 сентября 2017 «О мерах по дальнейшему совершенствованию системы управления АО «Алмалыкский ГМК», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии республики. Данное исследование выполнено в

² Указ Президента Республики Узбекистан «О стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах»

соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий в республике Узбекистан VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. В передовых, развитых странах уделяется повышенное внимание проблеме продвижения экологически чистого подхода к металлургии редких, цветных и благородных металлов, выражающегося в понятии «зеленой химии» в этой области. Он подразумевает отказ от пирометаллургических технологий в пользу гидрометаллургических и автоклавных. Из публикаций по теме гидроокисления сульфидных руд следует, что редокс-процессы в гетерофазных системах протекают по электрохимическому механизму переноса заряда.

В этой связи наметился интерес исследователей к изучению кинетики и механизма процессов окисления сульфидных минералов с позиций электрохимии. Появились публикации, описывающие процессы на поверхности минералов: пирита, халькопирита, арсенопирита... электрохимическими и физико-химическими методами. Однако, подобных исследований мало, степень изученности проблемы невелика, тем более, применительно к специфическому рудному сырью Узбекистана.

Темой гидроокисления сульфидных руд металлоносных месторождения занимались: Буленбаев М.Ж., Мельниченко Е.И., Моисеенко В.Г., Сергиенко В.И., Жаркенов М.И., Токтамысов М.Т., Гуров В.А., Оспанов Х.К., О'брайен Р. Н., Блумберг Э.А., Сон С.Б., Klauber, MarionP., MolligerP., VoironM.C., CathelineauM., WagnerF.E., Луцик В.И., Поташников Ю.М. и др.

В Узбекистане этой тематикой занимались: Богачева Л.М., Исматов Х.Р., Степанов Б.А., Ежков А.Б., Кунбазаров А.К., Шарипов Х.Т., Аллабергенов Р.Д., Мусаев А. М., Сагдиева М.Г., Санакулов К.С., Лукомская Г.А., Намазбаев Н.Н. и др. Но с позиций электрохимии, работы не проводились, а поскольку сульфидное сырье месторождений уникально и своеобразно, то необходимость вовлечения его в исследования, очевидна.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Института общей и неорганической химии по инновационному проекту И13-ФА-Т028 «Освоение промышленного производства полимера СК для шихтования молибденитового концентрата металлургической отрасли»(2016-2017 гг.), а также утвержденных в установленном порядке темы и индивидуального плана исследования докторанта, (2018-20 гг.).

Целью исследования является определение закономерности взаимодействия ряда окислителей с сульфидными соединениями в водных средах, с получением целевых продуктов.

Задачи исследования:

синтез сульфидов некоторых металлов для кинетических измерений окисления гравиметрическим и электрохимическим методами;

минералогический и элементный анализ образцов местного Мо-, Cu-сульфидного сырья;

применяя реагенты-окислители (озон, гипохлорит натрия и др.), исследовать состояние поверхности сульфидных минералов физико-химическими методами, по мере их окисления, с контролем окислительно-восстановительного процесса среды;

применяя электрохимические методы, исследовать состояние поверхности сульфидных минералов, по мере их окисления, с контролем степени поляризации анода из электропроводного молибденита;

получить вольтамперные характеристики реакций на электропроводящей поверхности сульфидов металлов;

получить сведения о кинетике окислительных процессов на поверхности образцов некоторых сульфидных материалов;

на основе выявленных кинетических закономерностей окисления металлосодержащего сульфидного рудного сырья разработать новые способы получения целевых продуктов.

Объектом исследования являются синтетические сульфидные соединения меди, железа, молибдена, природные сульфидные минералы и рудные концентраты (из Мо-Cu-месторождения АО «Алмалыкский ГМК» и флотоконцентрата месторождения Кокпатас ГП «Навоийский ГМК»).

Предметом исследования являются детали механизма, кинетические закономерности окисления и растворения в водной среде синтетических сульфидов Cu, Mo, природных сульфидных минералов (молибденита и др.) методами физико-химических, в том числе электрохимических, измерений.

Методы исследования: вольтамперометрия, потенциометрия, рН-метрия, атомно-абсорбционная спектроскопия, оптическая эмиссионная спектрометрия, ИК-, УФ- спектроскопия, рентгеноспектральный элементный анализ, сканирующая электронная микроскопия.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые определена методом вращающегося диска в растворах электролитов, в присутствии окислителей (озона-кислорода, гипохлорита натрия) лимитирующая стадия реакции окисления сульфидных соединений.

определены значения коэффициентов диффузии ионов металлов (Cu, Fe, Mo), толщин диффузионного слоя и энергий активации процессов окисления сульфидов Cu, Fe, Mo;

впервые предложено кинетическое уравнение процесса окисления дисульфида молибдена в растворе гипохлоританатрия и рассчитан порядок реакции его окисления гипохлоритом натрия;

определена высокая эффективность гидрохимического выщелачивания молибденитового концентрата при извлечении целевых продуктов (Mo, Re, Au, Ag, Cu), эффективно контролируемого редокс-потенциалом среды, концентрацией окислителя, температурой и временем взаимодействия.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработан кинетический метод контроля процесса окисления сульфидов Cu, Fe, Mo в составе руд редких металлов, путем регулирования температуры, природы и концентрации окислителя, плотности анодного тока, скорости вращения диска из изучаемого сульфидного материала;

определен экономически целесообразный окислитель сульфидных минералов - гипохлорит натрия, он переводит Cu, Mo, Re, Au в раствор и в кислую, и в щелочной средах, отличающийся от азотной схемы повышенной скоростью процесса;

разработана технологическая схема окислительного выщелачивания рения из сульфидного концентрата редких металлов.

Достоверность результатов исследования. Подтверждается результатами, полученными при помощи химического (аналитическая химия) и физико-химического анализа, проводимого в процессе исследования в лабораторных условиях, опытно-лабораторными и опытно-производственными испытаниями.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в выявлении методом вращающегося диска сравнительных кинетических закономерностей окислительного растворения и выщелачивания сульфидных рудных минералов на основе соединений меди, железа, молибдена, рения в водных средах, в широком диапазоне pH, температуры, в присутствии ряда окислителей, с расчетом ряда кинетических параметров (коэффициентов диффузии, энергий активации и порядка реакций).

Практическая значимость результатов исследования заключается в развитии физико-химических основ гидрохимического окисления меди, железа, молибденовых сульфидных минералов различными окислителями, что служит выбору рациональных путей создания гидрометаллургических технологий выщелачивания и переработки Cu, Mo, Re, Au-содержащих концентратов.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов проведено изучение закономерностей взаимодействия ряда окислителей с сульфидными соединениями:

внедрен способ электроокисления и выщелачивания металлов из молибденитового концентрата в растворе 8-18% гипохлорита натрия или в электролизере с 10% NaCl (справка АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» № ХА005571 от 15.07.2020 года). Результаты дали возможность излекать Mo, Re, Au из молибденитового концентрата;

внедрен способ выщелачивания металлов из огарка промышленного продукта молибденового в растворе 8-18% гипохлорита натрия или в электролизере с 10 % NaCl (справка АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» № ХА005571 от 15.07.2020 года). Результаты дали возможность извлекать Mo, Re, Au из огарка в раствор;

внедрен способ выщелачивания металлов из Mo-содержащих кеков (до

8,5%), в растворе 8-18% гипохлорита натрия или в электролизере с 10% NaCl (справка АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» № ХА005571 от 15.07.2020 года). Результаты дали возможность извлекать Mo, Re, Au из кека.

Апробация результатов исследования. Результаты работы доложены и обсуждены на 12 конференциях, из них 10 международных и 2 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По материалам диссертации опубликовано всего 17 научных работ. Из них 5 научных статей, в том числе 4 в республиканских и 1 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации составляет 114 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, его цель и задачи, характеризуются объект и предмет исследования, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, даются сведения о внедрении в практику результатов исследования.

В первой главе диссертации под названием «**Аналитический обзор публикаций по теме окисления сульфидных минералов**» рассмотрены известные сведения по теме исследования. Отмечено, что повышенный интерес ученых к этой проблематике выражен при изучении кинетики окислительного разрушения сульфидов металлов, а также к экологичному способу гидрометаллургии - электроокислительных в растворе 10% NaCl, а также применения для этого гипохлорита натрия, пероксида водорода, озона. Одним из приемов исследования кинетики таких реакций стало описание их с позиций электрохимии. Однако, известны лишь первые попытки в этом направлении, спорно отражающие происходящие с соединениями Mo, Re, Cu, Fe преобразования их сульфидных фаз в оксидные.

Вторая глава по теме «**Синтезированные и природные сульфиды металлов и физико-химические методы их исследования**». Объект исследования: молибденитовый концентрат (MoK) АО «Алмалыкский ГМК» состава, %: 38% Mo (в фазе MoS₂), Re 0,7; Cu 2,5; P 0,009; Sb 0,025; WO₃ 0,05; S 25,2; SiO₂ 10,80; Au 35 g/t, Ag 76,3 g/t, класс 0,074 мм, 75 %, плотность 1,12 г/см³, влажность 42; сульфиды меди и железа, флотационный сульфидный концентрат Кокпатас (Au 17 г/т, класс 0,074 мм; содержит пирит,

арсенопирит: 90-97% от сульфидов). Пробоподготовка (с «царской водкой», гипохлоритом натрия) и анализ проб МоК - по ГОСТ 2082.3, ГОСТ 2082.16 и методами спектрометрии: атомно-абсорбционной Perkin-Elmer 3030В, с индукционно-связанной плазмой ICP-Aligent 7500 ICP MS. Термоанализ проб - на дригатографе Паулик-Эрдей. ИК-спектральный анализ - на спектрометрах UR-20 ($700-3600\text{ см}^{-1}$), и Фурье Nicolet iS50 ThermoScientific. Электронные спектры диффузного отражения - на УФ-спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu). Контроль поверхности – микроскопом SEM-EDS, EVO-MA (CarlZeiss Group, Germany, OxfordInstrum, UK) и JCM-6000 Neoscope II (Jeol, Japan) 10-60000 крат, до 30 нм. Структурный и фазовый анализ соединений – дифрактометрами ДРОН-УМ, XRD Empyrean PANalytical.

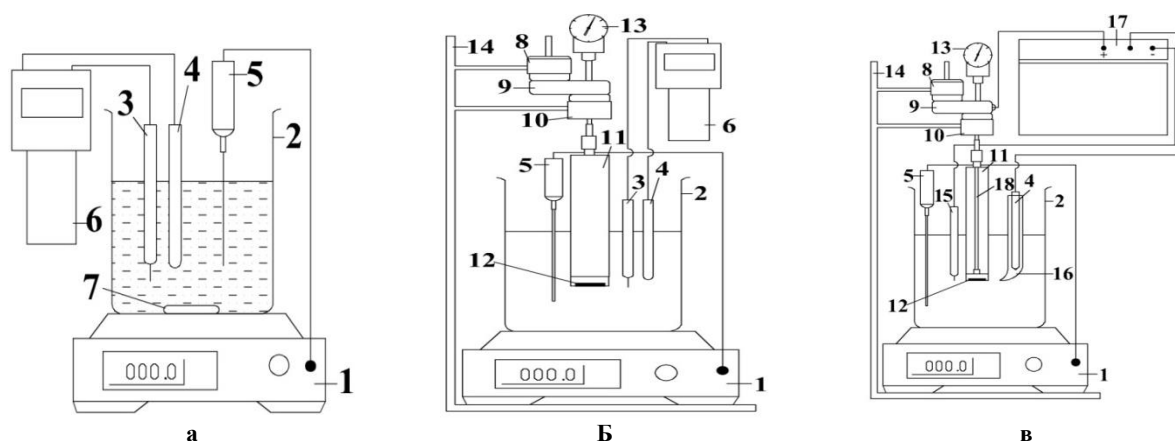


Рис. 1. Установки выщелачивания: порошков (а), ВД, с контролем гравиметрией (б), электрохимией (в). 1- нагреватель, 2- реактор, 3,4- х.с.э., 5- термометр, 6- ОВП контроль, 7- магнит, 8- электродвигатель, 9- редуктор, 10- подшипники, 11-фторопласт, 12-диск, 13- тахометр, 14-штатив, 15- Pt, 16- капилляр Луггина, 17- потенциостат ПИ-50-1, 18- проводник тока к диску.

Redox- или окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) и электрохимические измерения (плотности анодного i_a и катодного i_c тока) окисления сульфидов в суспензиях и вращающихся дисковых электродах (ВДЭ), \varnothing 5-12 мм (электронная проводимость МоК, CuS), с угловой скоростью ω - на потенциостат ПИ-50-1 (электрохимическое измерение i_a). Скорость растворения ВД оценивали также гравиметрически и измерением концентрации Cu(II), Fe(III), Mo(VI), Re(VII) в электролитах (рис. 1).

В Главе 3 «Исследование кинетики редокс-процессов на поверхности сульфидных минералов» изложены полученные результаты.

Кинетика реагентного окисления сульфидов металлов. Использовали ВДЭ из синтетического CuS и природного минерала молибденита (дисульфида молибдена MoS_2). *Задачей 1-го этапа стало исследование кинетики их растворения методом ВД в электролитах (рис. 2-3).*

Форму кривых $i_a(t)$ разделяют на 2 типа. Первый – скорость растворения лимитируется стадией переноса электрона, с «платом»: $i_a \rightarrow \text{const}$. Второй – спад i_a , в потенциостатическом режиме (диффузионный контроль).

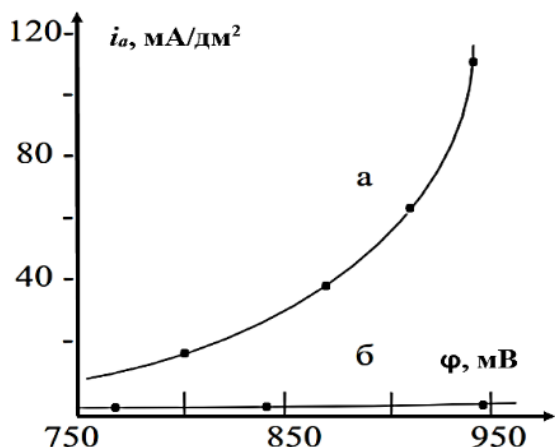


Рис. 2. Зависимость i_a окисления CuS от времени t поляризации электрода при $\varphi +850$ мВ, 20 °С, в растворе

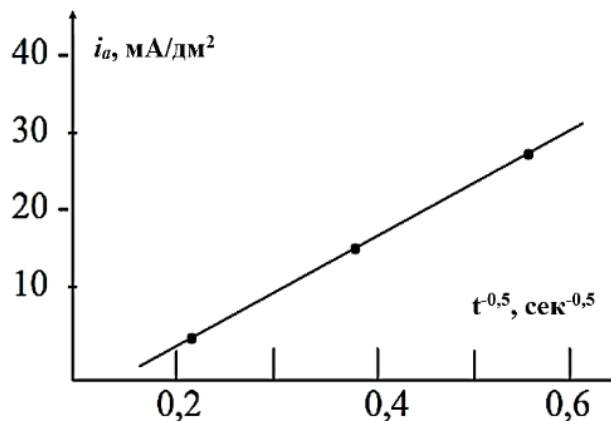


Рис. 3. Зависимость i_a окисления CuS от \sqrt{t} с момента поляризации ВДЭ, при $\varphi +850$ мВ и 20°С, там же.

Кинетику растворения в электролите сульфидного материала, во вращающемся диске, описывали кинетическими кривыми, из расчета:

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

где V – общий объем раствора, см³; v_i – объем i -й пробы, см³; 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 дм² ВД, Q_i (моль·дм⁻²) определяли по (2):

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

где M – молярная масса металла, г·моль⁻¹. Строили кинетическую кривую $Q_i = f(\tau)$ (), по тангенсу угла наклона которой находили скорость растворения W .

Для CuS «параболический» тип (рис. 2) наблюдался при +850 мВ. Равновесное состояние не достигалось, ω -скорость перемешивания не влияла на i_a , что не типично для диффузионного контроля в растворе.

Однако, i_a , функция от $t^{0.5}$ (рис. 3), в потенциостатическом режиме, линейна, что означает диффузионный контроль реакции в твердой фазе.

Вывод о лимитирующей стадии реакции растворения ВД из CuS, анодно поляризованного при $\varphi +850$ мВ в серной кислоте, справедливы и для MoS₂ в окислительной гипохлоритной среде, ОВП +850 мВ (рис. 4).

В качестве модели процесса предложено «вымывание» металла из внешних слоев решетки минералов на основе CuS, MoS₂, при растворении, с начальным высоким i_a , затем «медленная» диффузия Cu-, Fe-ионов через интерфейс решетки вовне, обеднение ими поверхности ВД, обогащение ее серой, с падением коэффициентов диффузии металлов (D_{Me}); утолщение диффузионного слоя (δ) вглубь решетки.

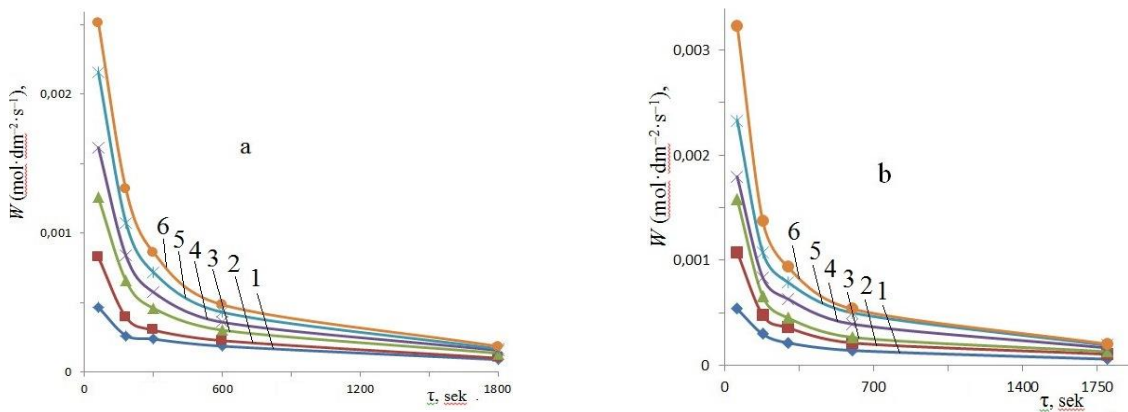


Рис. 4. Зависимость $W-t$ окисления MoS_2 ВД (расчет по Mo(VI) , при ω , об/мин, 1–0; 2–140; 3–380; 4–480; 5–700; 6–840; в электролите NaClO , 12%, O_2 ; а, б – температура, $^\circ\text{C}$, соответственно: 24, 45;

Исходя из (2) и разработанной теории растворения ВД, Q , находится в степенной или экспоненциальной для T зависимости от: концентрации окислителя C , скорости вращения ω , времени τ , константы скорости k :

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

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

Логарифмирование (4) дает (6):

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

При изучении кинетики растворения ВД сульфидов металлов выделяют парные эффекты: « $W-C$ », « $C-T$ », « $C-\omega$ », « $\omega-T$ ».

Для MoS_2 в щелочном электролите гипохлорита натрия оценивали зависимости скорости окисления его от концентрации окислителя и рН. Для этого построены кинетические зависимости в парах « $W-C$ », « $W-pH$ » (рис. 5-6).

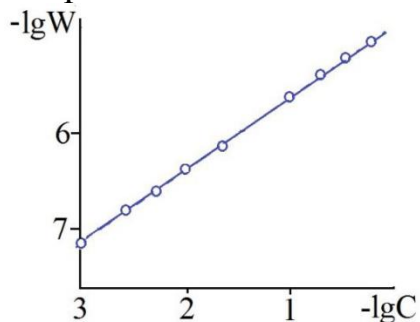


Рис. 5. Зависимость W для Mo (моль· дм^{-2} · с^{-1}) от концентрации (C) NaClO (моль· дм^{-3}), 298 К, ω 300 min^{-1} и рН 11,8

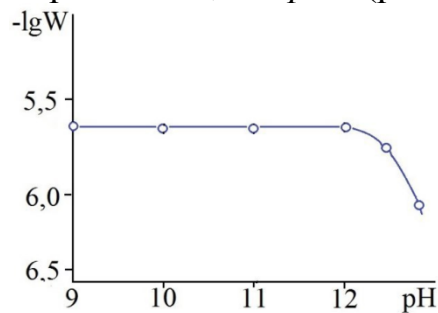


Рис. 6. Зависимость W для Mo (моль· дм^{-2} · с^{-1}) от рН при 298 К, ω 300 min^{-1} при $[\text{NaOCl}] = 0,1$ моль· дм^{-3} .

Первая производная зависимости W от концентрации гипохлорита (после логарифмирования) (рис. 5) определила экспериментальное значение порядка по реагенту-окислителю: $n=0,73$ (показатель степени концентрации C в (4)). Щелочность среды на скорость процесса не влияла до рН 12 (рис, 6).

Расчет значений D_{Me} и δ вели по Коттреллу для диффузионного контроля:

$$i(t) = \frac{nFD^{0.5}C_b}{\pi^{0.5}t^{0.5}}, \quad (6)$$

где $i(t)$ - плотность тока; n - количество электронов, при диффузии; D –коэффициент диффузии на предельной скорости; C_b - объемная концентрация диффундирующих частиц; F - постоянная Фарадея; t – время. Причем, сначала вели расчет парциальных D (для Cu, Fe, Mo), а затем среднего D , по формуле $D_{\text{молибденит}} = (D_{\text{Cu}}^{0.5} + D_{\text{Fe}}^{0.5} + D_{\text{Mo}}^{0.5})^2$. Исходя из температурной зависимости D по закону Аррениуса: $D = D_0 \exp(-E_{\text{акт}}/RT)$, где D_0 – предэкспоненциальный фактор; R – газовая постоянная, T –температура, К (рис 7), построив $\ln D$ от $1/T$, рассчитали $E_{\text{акт}} = (\ln D_0 - \ln D)RT$ по тангенсу угла наклона (табл. 1).

Таблица 1- Расчет усредненных коэффициентов диффузии растворения МоК, при 22 и 45 °С - D_{22} , D_{45} , [см²/с], толщины диффузионного слоя $\delta = \sqrt{\pi Dt}$ и энергии активации $E_{\text{акт}}$ диффузии Ме-ионов [Дж/моль], расчет D по (3).

t, сек	6		300		1800	
ω , об/мин	700	1700	700	1700	700	1700
D_{22}	$3,97 \cdot 10^{-8}$	$5,32 \cdot 10^{-8}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$7,87 \cdot 10^{-7}$	$1,87 \cdot 10^{-6}$	$3,67 \cdot 10^{-6}$
δ_{22} , мкм	0.86	1.0	23.17	27.23	103	144
D_{45}	$5,06 \cdot 10^{-8}$	$6,85 \cdot 10^{-8}$	$8,6 \cdot 10^{-7}$	$9,98 \cdot 10^{-7}$	$2,37 \cdot 10^{-6}$	$4,96 \cdot 10^{-6}$
δ_{45} , мкм	0.97	1.14	28.46	30.66	116	167
$E_{\text{акт}}$	8518,4	8518,4	13667,8	8000,7	8000,66	10667,5

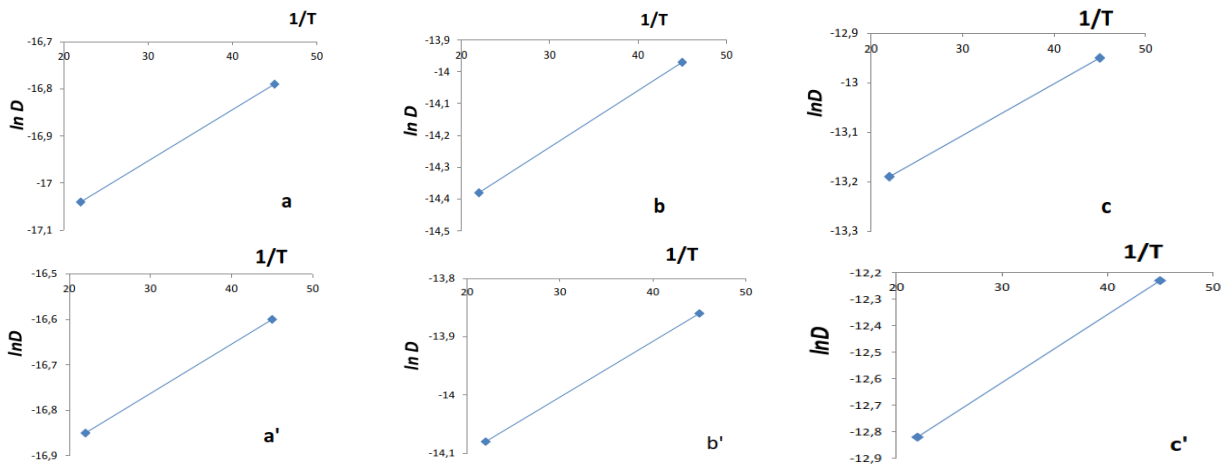


Рис. 7. Температурные зависимости коэффициента диффузии D . Обозначения a, b, c (22 °С), a', b', c' (45°С), в среде NaCl10%, на МоК ВДЭ, соответственно, при $\omega = 0, 700, 1200$, где ω -угловая скорость вращения, об/мин.

Значения $i(t)$ для (6) брали из i -ф зависимостей, полученных методом вращающегося дискового электрода электрохимическим путем (рис. 8).

При гравиметрических измерениях кинетики реакции растворения МоК, расчет энергии ее активации $E_{\text{акт}}^*$ (табл. 2) вели по формуле:

$$E_a = \frac{(\ln W_{45} - \ln W_{22}) 2.3R}{\left(\frac{1}{T_{22}} - \frac{1}{T_{45}}\right)} = \frac{(\ln W_{45} - \ln W_{22}) 7.314}{(0.00025)} \quad (7)$$

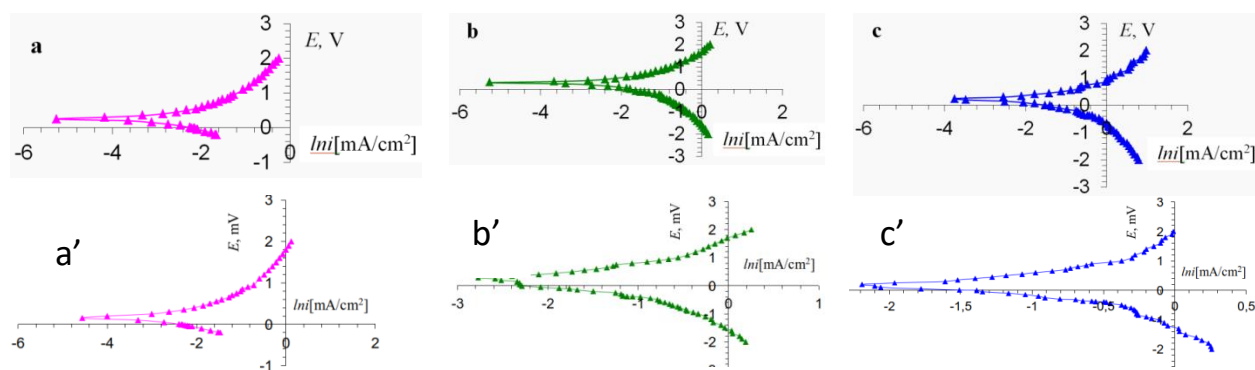


Рис. 8. $i-\varphi$ кривые: a, b, c (22 °C), a', b', c' (45 °C) в среде NaCl 10%, на MoK ВДЭ. Обозначение: ω - угловая скорость вращения, об/мин (0, 700, 1200).

Задача 2-го этапа: исследование поверхностей образцов из дисульфида Мо, молибденитового концентрата после их окисления в электролитах.

Использованы образцы MoK, соответствующих экспозиции в растворе 18% гипохлорита натрия, сек: №1- 0; №2- 60; №3- 600; №4- 1800 (рис. 9-11).

На рис. 9 представлены результаты термического анализа проб Mo-концентрата, различной экспозиции в растворе гипохлорита натрия (18%) на фоне 5% H₂SO₄ электролита, в диапазоне времени: 0-1800 сек.

Таблица 2- Энергия активации $E_{акт}^*$ растворения MoK (расчет по Mo)

t, сек	60	300	1800
$W, \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}, \omega (\text{об в мин}) = 0$			
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
$W, \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}, \omega (\text{об в мин}) = 380$			
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
$W, \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}, \omega (\text{об в мин}) = 700$			
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

Характер термической устойчивости образцов №1-4 коррелирует с их УФ и ИК-спектрами (рис. 10-11): по мере уменьшения доли сульфидов, за 0-1800 сек в растворе гипохлорита натрия, изменение природы связи: от Mo-S к Mo-O идет в ряду №1-№2-(№3-№4): спектры образцов №3 и №4 мало различимы, что означает полное окисление MoK за время, большее 600 сек.

Термическое поведение образцов зависит от состава, температуры электролита, времени экспозиции. Устойчивость проб №1-4 росла в ряду: №1 (15,18%), №4 (13,89%), №3 (8,40%). Образцы максимальной устойчивости: №1 (исходный MoK) и №4 (он, подвергнутый окислению в гипохлорите) после окислительного выщелачивания 1800 сек. №2 и №3 – промежуточные.

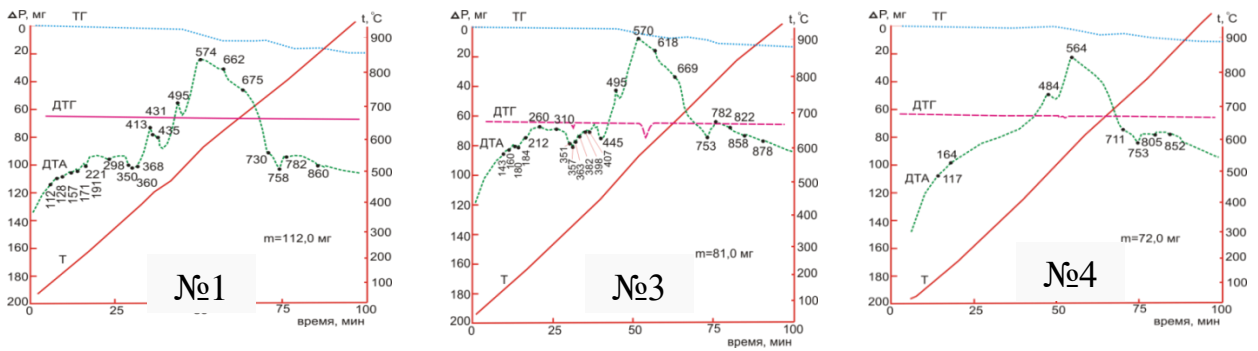


Рис. 9. Дериватограммы образцов №1,3,4.

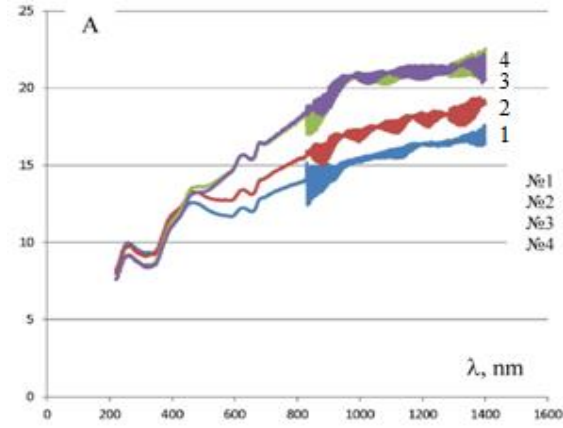


Рис. 10. УФ-спектры образцов 1-4

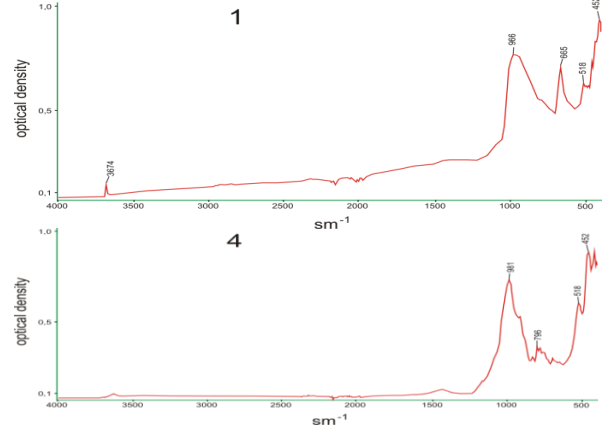


Рис. 11. ИК-спектры образцов 1,4

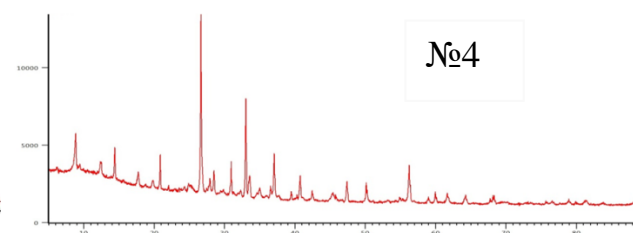
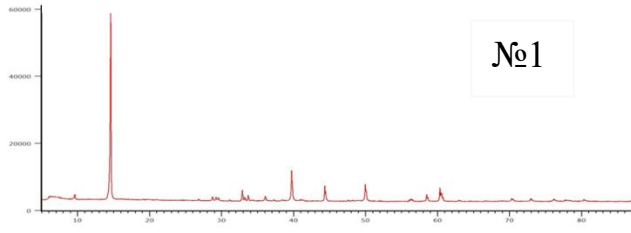


Рис. 12. Рентгенограммы образцов №1-4. Обозначение: см. рис. 9-11.

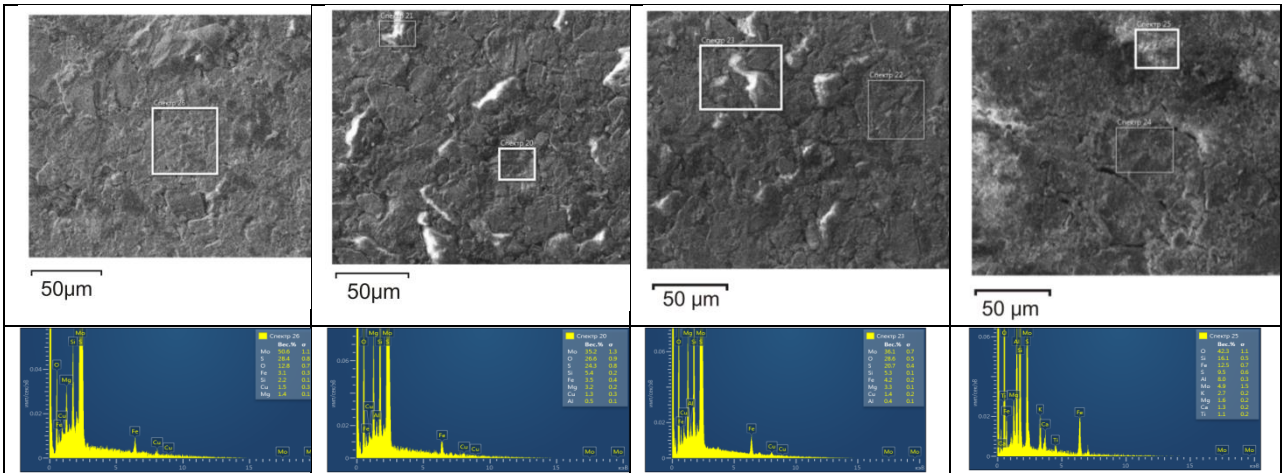


Рис. 13. Поверхность образцов SEM-EDS, марки EVO-MA (CarlZeiss, Germany, OxfordInstrum, UK) Обозначение: аналогично рис. 9-11.

ИК-спектры образцов №1-3 практически не отличаются друг от друга, в отличие спектра образца 4. Наиболее интенсивные полосы колебаний для

образцов №1-3 найдены в интервале 966 и 664 см^{-1} (рис. 11). Эти пики соответствуют симметричным валентным колебаниям $\nu(\text{S}-\text{S})$. Очевидно, что окисление должно приводить к смещению полос колебаний и появлению в спектрах полос симметричных и ассиметричных валентных колебаний $\text{S}-\text{O}$, деформационных колебаний $\text{O}-\text{S}-\text{O}$, симметричных валентных колебаний ($\text{O}-\text{S}-\text{O}$), а также колебаний $[\text{MoO}_4]^{2-}$.

Несмотря на то, что образцы №2-3 подвергаются окислению, вышеприведенные изменения в ИК-спектрах, связанные с окислением, наблюдались лишь для образца №4, что проявилось в появлении новых полос колебаний в области 981, 796, 517, 452 см^{-1} . Кроме того, в отличие от сульфидов, кислородные соединения металлов имеют разные типы водородных связей в кристаллической структуре и характеризуются широкими полосами колебаний в области 3600 см^{-1} и $\text{O}-\text{H}$ связи (1670 см^{-1}), характерными для валентных и деформационных колебаний. Эти данные подтверждают, что помимо сульфидов металлов, в образце №4 присутствуют компоненты, окисленные до сульфатов или сульфитов, молибдатов.

В то же время электронные спектры отражения являются чувствительными к окислению образцов, на что указывает постепенный сдвиг полос отражения. Сульфидные соединения Mo проявляют $d-d$ переход при 1000-588 нм, за которым следует перенос заряда (с Mo на S) в области от 588 до 333 нм. Спектры окисленных образцов №3-4 характеризуются сдвигом перехода переноса заряда в длинноволновую область.

Методом сканирующей электронной микроскопии отмечена «потеря» во времени масс Mo , Cu из кристаллических матриц, в гипохлоритном электролите, в ряду образцов №1-4, с распределением элементов (табл. 3).

Таблица 3 Изменение состава проб Mo -концентрата по мере их Redox- выщелачивания в сульфатно-гипохлоритном электролите, во времени

№ образца	Время окисления сульфидов, сек	Содержание элементов в твердой фазе, масс. %				
		Mo	S	Si	Cu	O
1	0	50,6	28,4	2,2	1,5	12,8
2	90	35,2	24,3	5,4	1,3	26,6
3	600	36,1	20,7	5,3	1,4	28,6
4	1800	4,9	9,5	16,1	0	42,3

Из табл. 3 следует, что за время 0-1800 сек, уменьшалась доля: Mo - с 50,6 до 4,9 %, Cu - с 1,5 до 0 %, серы - с 28,4 до 9,5 %, увеличилось для следующих элементов: Si - с 2,2 до 16,1%, кислород - с 12,8 до 42,3%. Время окислительного выщелачивания MoK , 1800 сек, оказалось недостаточным для 100%-го извлечения в раствор Mo и перевода сульфидных соединений металлов в оксидно-сульфатные. Итак, за 1800 сек, при исследовании твердой фазы, образовавшейся после реагентного воздействия на MoK ,

методами термического анализа, оптической, УФ и ИК-спектроскопии, рентгенографии, электронной микроскопии, установлено разрушение сульфидной фазы Mo, Cu..., с переходом их ионов в раствор, трансформации оставшейся их доли, из сульфидной - в оксидно-сульфатную фазу.

3.2. Прикладные аспекты исследования.

Задача 3-го этапа: исследование окисления образцов сульфидных руд Кокпатас, под действием NaClO и озона в среде, %: 5 H₂SO₄ +5-55 HNO₃ + O₃, оценить их хроно-ОВП и кинетику растворения в автоклаве (бомбочках), с навесками 12 г руды, Т:Ж=1:5, состава, %: №1 – гипохлорит 17,0; серная кислота 1,25 (120 °С, 0,5-5 ч); №2 – азотная кислота 10, серная кислота 1,25 (30-105 °С, 0,5-5 ч). После окисления проводили выщелачивание в растворе №3, %: серная кислота 5,0; тиомочевина 5,0; барботаж O₂(25 °С, 5 ч).

Извлечение Au и Ag из руды Кокпатас, г/т: Au 14,6; Ag 14,8 в табл. 4.

Таблица 4 - Извлечение Au и Ag из концентрата руды Кокпатас

Этап в растворах №1-№2-№3	Извлечение Au,%	Извлечение Ag,%
Окисление (№1)	0,34-0,13	64,2
Окисление (№1), (№3)	14,1	62,3
Окисление (№2)	0,35-0,27	6,3-14,5
Окисление (№2), (№3)	7,05	10,1-14,5

Из табл. 4 следует, что извлечение Ag выше, чем Au; гипохлорит эффективнее азотной кислоты. Вклад в падение извлечения золота (табл. 5), вносит пассивирование поверхности частиц руды. Получены данные гравиметрии и ОВП-измерений руды Кокпатас – в табл. 3.

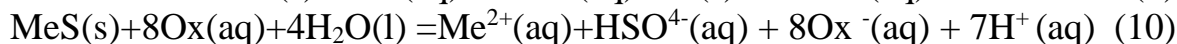
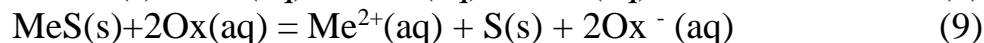
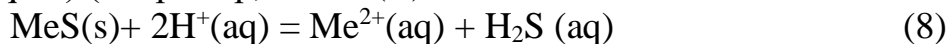
Таблица 5 - Вскрытие Кокпатас руды: $\eta=100\%$ ($m_{исх}-m_{конеч}=\Delta m$, $m_{исх}-m_{конеч\ max}=\Delta m_{max}$, $\eta=\Delta m:\Delta m_{max}$), 24 °С, 20 мин, Т:Ж 1:75 (№1-2), 1:7 (№3-4)

№	Раствор выщелачивания, состав, %	Масса, г		ОВП (х.с.э.), мВ	η м, %, отн-но контроля
		исх	конеч		
1	5% H ₂ SO ₄ +25% HNO ₃ + руда + O ₃	1,04	0,702	+ 960	98,54
2	Контроль (1 ч, горяч HNO ₃ +O ₂)	1,03	0,687	-	-
3	5% H ₂ SO ₄ +5% HNO ₃ + руда + O ₃	11,05	8,984	+ 830	52,96
4	Контроль, 1 ч кипяч в кон. HNO ₃ + O ₂	11,04	7,139	-	-

Степень вскрытия рудных образцов (η) № 1 (с Т:Ж=1:75) в указанной среде, при пошаговом переходе от 5 до 55% HNO₃, сначала нарастает с 87,7% (в 5% HNO₃) до 98,5% в максимуме (в 25% HNO₃), затем снижается до 89% (в 55% HNO₃). Вид зависимости η - с(HNO₃) - парабола. Поверхность частиц руды, при нарастании Redox-потенциала, до + 960 мВ, пассивируется. № 3-4 с Т:Ж=1:7, HNO₃: 5-55%, подчиняются зависимости η - с(HNO₃) возрастающей, с плато. Поверхность их, при ОВП +960 мВ, пассивная.

Различие в поведении образцов №1 и №3 вызвано механохимической реактивацией поверхности при трении частиц друг о друга.

Из термодинамического анализа (Eh-pH - диаграмм Пурбе) поведения сульфидных минералов предложены реакции растворения 2-х валентного сульфида металла в кислотах: неокислительные (8) и окислительные (9,10) (где: s = solid, l = liquid) (например, для Fe(II):



В ряде случаев из диаграмм Пурбе следует, что реакция (8) не реализуема. С другой стороны, хотя термодинамически такая реакция выгодна, кинетика окислительного растворения замедленна (табл. 4-5).

Задача 4-го этапа: сопоставление кинетики выщелачивания МоК по схемам: обжигово-аммиачной (или содовой) и безобжиговой, с азотнокислым, гипохлоритным выщелачиванием. В аммиаке и соде Au, Ag локализовались в кеке, а в гипохлоритной – в растворе, в азотной кислоте – Au в кеке, Ag – в кеке и, частично, в растворе.

Обжиг гранул МоК (с каолином и органическим связующим) выполнен в печах: промышленной барабанной и лабораторной, кипящего слоя. Гипохлоритное выщелачивание МоК проведено в растворах: 12% гипохлорита-реагента (ГОСТ 11086-76) и в растворе 10% NaCl электрооксидацией, с генерированием на аноде гипохлорита.

Из огарка извлечение Cu, Mo, Re - почти полно проходит в аммиачной среде за 90 мин., в 12%-м гипохлорите медь достигает того же уровня извлечения лишь за 270 мин, Mo же – полно уже за 60 мин; драгметаллы в аммиаке не извлекаются, в азотной кислоте Au - не извлекается, Ag – частично; в гипохлорите: Au – полностью за 90 мин.

Помимо реагентного гипохлоритного выщелачивания образцов МоК применялось электрооксидация МоК в бездиафрагменном электролизере (рис. 1в), заправленном исходно 10% NaCl, время электролиза до 49 ч. Во всех случаях достигнуто полное (>97%) извлечение Mo. Au, Ag.

Задача 5-го этапа: Закономерности окисления гептасульфида рения при переработке рениевого концентрата. Пока невостробованным вторичным рениевым сырьем остаются шламы НПО АО «Алмалыкский ГМК».

В коллективном концентрате рений присутствует в форме гептасульфида Re_2S_7 , в смеси с трисульфидом молибдена и вольфрама. Состав порбы объемом 1 м³, pH 4, d 1,17-1,20 г/см³, состава, г/л: Re 0,056; Mo 0,76; W 0,30; Cu 1,1; Fe 0,40 после отделения осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ массой 1,44 кг, с примесью Re, Mo, W, Cu, в процессе очистки раствора от Fe, As, P, Si, из объема 1 м³, подщелачиванием до pH 8,5-9,0; затем - от меди (получен концентрат CuS массой 44,3 кг с примесью Re, Mo, W, Cu), с получением 1 м³ раствора редких металлов с pH 8-9, состава, г/л: Re 0,0558; Mo 0,649; W

0,272; Cu 0,0044 - получен сульфидированием концентрат, состава, %: Re 1,82; Mo 22,3, W 7,7, и маточный раствор 0,8 м³, состава, г/л: Re 0,006; Mo 0,030; W 0,07. Оксидант – кислород и нитрит натрия в 5% серной кислоте.

Полнота извлечения рения контролировалась ОВП (рис. 14, табл.6).

Значение требуемого для разложения сульфидного сырья редокс-потенциала в ряду Mo>Re>Cu>Fe снижается.

В итоге, изучено поведения гептасульфида рения в гидрохимических условиях. Отмечено, что редокс-потенциал пульпы перерабатываемого сырья: упорных сульфидных минералов (рения, молибдена, меди), необходимо поддерживать на определенном уровне, обеспечивающем эффективность процесса.

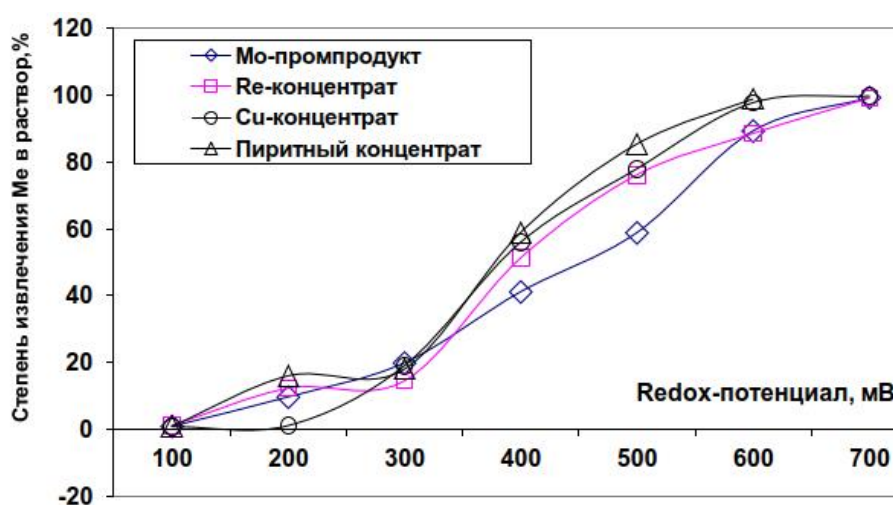


Рис. 14. Зависимость степени извлечения Mo, Re, Cu, Fe от ОВП.

Таблица 6 - Редокс-потенциалы гидросистем Mo, Re, Cu, Fe (см. рис. 15)

Сырье	Минерал	Структура	Редокс-потенциал разложения, мВ
Молибденовый промпродукт	MoS ₂	Гексагональная, тригональные призмы	+720-740
Рениевый концентрат	Re ₂ S ₇	Аморфное вещество	+700-720
Медный концентрат	CuFeS ₂	Тетраэдры [Cu ^I S ₄], [Fe ^{III} S ₄], [SCu ₂ Fe ₂]	+690-710
Пиритный концентрат	FeS ₂	Кубическая	+605-625

Показано, что из-за пассивации поверхности серой тормозится выщелачивание рения из коллективного сульфидного концентрата. Показано, что путем доокисления серы в сульфат-ионы появляется возможность полного извлечения рения. Предложена комплексная технология извлечения рения из растворов хвостохранилища НПО АО «Алмалыкский ГМК».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом вращающегося диска из сульфидов меди и молибденитового концентрата установлены лимитирующие стадии процессов их выщелачивания и установлено: реакция окисления сульфидов контролируется диффузией или протекает в смешанном режиме; определены значения коэффициентов диффузии ионов металлов, а также значения соответствующих толщин диффузионного слоя, образующегося в результате редокс-процессов, протекающих в растворах электролитов и в результате анодной поляризации поверхности дисульфида молибдена.

2. Предложено кинетическое уравнение процесса окисления дисульфида молибдена в растворе гипохлорита натрия, и рассчитан порядок реакции его окисления в растворе гипохлорита натрия; уточнены детали механизма взаимодействия сульфидов молибдена, меди, железа, рения с окислителями.

3. Установлена возможность контроля гидрохимического окисления и выщелачивания Мо-содержащего сульфидного рудного сырья, с извлечением целевых продуктов (Mo, Re, Cu, Fe, Au, Ag) посредством регулирования среды окислительно-восстановительных процессов, концентрации окислителя, температуры и времени взаимодействия.

4. Проведенные в АО «Алмалыкский ГМК» сравнительные опытно-промышленные испытания способов пробоподготовки под анализ Мо-концентрата, Мо-кеков и Мо-отходов по ГОСТ 2082.3 и ГОСТ 2082.16 (АА и ICP), с применением: а) «царской водки», б) анодно генерированного гипохлорита натрия, продемонстрировали преимущество последнего, ввиду его экологического, технологического (анализ Mo, Re, Au в одной пробе) и экономического преимущества (расход лишь NaCl и электричества); методика внедрена в практику НПО АО «Алмалыкский ГМК».

**ENTIFICCOUNCILDS_c.03.30.2019. K.01.03 ON THE AWARDING OF
SCIENTIFIC DEGREES AT NATIONAL UNIVERSITY OF
UZBEKISTAN**

INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

RASULOVA SITORABONU NORMURODOVNA

**REGULARITIRS OF INTERACTION OF A NUMBER OF OXIDIZING
AGENTS WITH SULFIDE SUBSTANCES IN AQUEOUS MEDIA TO
OBTAIN THE DESIRED PRODUCTS**

02.00.04 – Physical chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT FOR THE DOCTOR OF PHILOSOPHY
(PhD) CHEMICAL SCIENCES**

Tashkent – 2020

The theme of dissertation for doctor of philosophy (PhD) degree was registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under the number B2019.1.PhD/K157.

The dissertation has been carried out at the National University of Uzbekistan. The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, English, Russian (resume)) is available on the website at www.ik-kimyo.nuu.uz and on the website of «ZiyoNET» information-educational portal www.ziynet.uz.

Scientific consultant: Guro Vitaliy Pavlovich
doctor in chemistry, professor

Official opponents: Sidikov Abduljalil Sidikovich
doctor in chemistry, professor

Kattayev Nuriddin To'rayevich
doctor in chemistry

Leading organization: Samarkand state university

The defense of the dissertation will take place on «29» July 2020 at «10⁰⁰» at a meeting of Scientific council DSc.03.30.2019.K.01.03 at the National university Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, University str. 4. Tel.: (99871)227-12-24; fax: (99824)246-53-21, 246-02-24; E-mail: chem0102@mail.ru).

The dissertation can be reviewed at the Informational Resource Centre of the National University of Uzbekistan (registration number 57) (Address: 100174, Tashkent, University str., 4. Administrative building of the Nation University of Uzbekistan, 2nd floor, 4th room)

The abstract of the dissertation has been distributed on «21» 04 2020
Protocol at the registration № 5 dated «20» 04 2020



H. Sharipov
Chairman of Scientific Council
for awarding of scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

D. Gafurova
Scientific Secretary of Scientific
Council on award of scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences

M. Mukhamediyev
Chairman of Scientific Seminar
under Scientific Council
for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research is to determine the patterns of interaction of a number of oxidizing agents with sulfide compounds in aqueous media to obtain the desired products.

The object of the research work are synthetic sulfide compounds of copper, iron, molybdenum, natural sulfide minerals and ore concentrates (from the Mo-Cu deposit of JSC Almayk MMC and flotation concentrate of the Kokpatas deposit of SI Navoi MMC).

The scientific novelty of dissertational research consists in the following:

for the first time by method of a rotating disk in electrolyte solutions, in the presence of oxidizing agents (ozone-oxygen, sodium hypochlorite) was determined the limiting stage of the oxidation reaction of sulfide compounds.

the values of the diffusion coefficients of metal ions (Cu, Fe, Mo), the thickness of the diffusion layer and the activation energies of the oxidation processes of sulfides of Cu, Fe, Mo were determined as well;

for the first time, a kinetic equation for the oxidation of molybdenum disulfide in a sodium hypochlorite solution was proposed and the order of its oxidation reaction by sodium hypochlorite was calculated;

the high efficiency of the hydrochemical leaching of molybdenite concentrate was determined during the extraction of the target products (Mo, Re, Au, Ag, Cu), which is effectively controlled by the redox potential of the medium, the concentration of the oxidizing agent, the temperature, and the reaction time.

Implementation of the research results.

Basing on the scientific results obtained on the study of the regularities of the interaction of a number of oxidants with sulfide compounds:

a method of electrooxidation and leaching of metals from molybdenite concentrate in a solution of 8-18% sodium hypochlorite or in an electrolyzer with 10% NaCl was introduced (certificate of JSC Almayk MMP No. XA 005571 dated 15.07.2020). The results made it possible to recover Mo, Re, Au from molybdenite concentrate;

a method for leaching metals from a cinder of an industrial product of molybdenum in a solution of 8-18% sodium hypochlorite or in an electrolyzer with 10% NaCl was introduced (certificate of JSC Almayk MMP No. XA 005571 dated 15.07.2020). The results made it possible to extract Mo, Re, Au, from the cinder in solution, while Si, Fe remain in the cake;

a method of leaching metals from Mo-containing cakes (up to 8.5%), in a solution of 8-18% sodium hypochlorite or in an electrolyzer with 10% NaCl was introduced (certificate of JSC Almayk MMP No. XA 005571 dated 15.07.2020). The results made it possible to extract Mo, Re, Au from the cake.

The structure and volume of the thesis. The structure of the dissertation consists of an introduction, three chapters, conclusion, the list of references, applications. The volume of the dissertation is 114 pages.

ЭЪЛОНҚИЛИНГ АНИШЛАРРЎЙХАТИ
СПИСОКОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLICATION

I бўлим (I часть; I part)

1. Расулова С.Н., Гуро В.П., Ибрагимова М.А., Сафаров Е.Т. Окисление и пассивация поверхности сульфидных руд // Узб. хим. журн. - 2018. - №1. - С.15-21. (02.00.00.№6)

2. Аллабергенов Р.Д., Расулова С.Н., Гуро В.П., Рузиев У.Н. Закономерности окисления гептасульфида рения при переработке рениевого концентрата // Узб. хим. журн. - 2018. - №5. - С.10-15. (02.00.00.№6).

3. Расулова С.Н., Гуро В.П., Рузиев У.Н., Кадырова З.Ч., Турсункулов О.М., Сапаева А.А. Кинетика реагентного окисления сульфида молибдена в серноокислом электролите. Часть 1 // Узб. хим. журн. - 2018. - №6. - С.10-20. (02.00.00.№6).

4. С.Н. Расулова, В.П. Гуро, Ё.Т. Сафаров, М.И.Пайгамова. Кинетика сравнительного реагентного выщелачивания Мо-огарка и Мо-концентрата // Узб. хим. журн. – 2019. - №5. - С.3-9. (02.00.00.№6).

5. Рузиев У.Н., Гуро В.П., Сафаров Ё.Т., Расулова С.Н. Сравнительные испытания изделий из твердого сплава ВК-6, легированного ванадием и рением // Universum: химия и биология, электронный научный журнал, №8(62), август 2019. URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/7625>. (02.00.00.№6)

II бўлим (II часть; part II)

6. Sitorabonu RASULOVA., Vitaliy GURO., Matluba IBRAGIMOVA., Edgorjon SAFAROV. Oxidation and passivation of sulfide ores in gold and molybdenum hydrometallurgy // Proceedings: Metal-2018, 27th International Conference on Metallurgy and Materials. May 23rd-25th 2018. Brno, Czech Republic, EU. ISBN 978-80-87294-84-0. Pp. 1442-1447.

7. С.Б. Ляпин, В.П. Гуро, Н.А. Парпиев, С.Н. Расулова. Фотометрическое определение рения в смешанных соляно-азотнокислых растворах переработки молибденитового концентрата // Заводская лаборатория. Диагностика Материалов. 2020. Том 86. №2. С. 23-29. DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-2-23-29>.

8. Rasulova S.N., Guro V.P., Allabergenov R.D. Method for recovery of rhenium from the tailing dump of Research-and-Production Association of Almalyk GMK (former UZKTZHM) // 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, Moscow 2018, Pp.331-332.

9. Расулова С.Н., Гуро В.П., Ибрагимова М.А. Окисление диспергированных сульфидных минералов путем озонирования и азотнокислотного выщелачивания // Материалы Республиканской научно-технической конференции «Новые композиционные и нанокоспозиционные материалы: структура, свойства и применения», 5-6 апреля 2018 года, г.

Ташкент. – С.39-41.

10. Расулова С.Н., Гуро В.П., Аллабергенов Р.Д., Рузиев У.Н. Переработка шламов НПО «Алмалыкский ГМК» рентабельный и природоохранный проект // VII Международная научно-практическая конференция «Проблемы рационального использования и охрана природных ресурсов южного приаралья» г. Нукус, 17-18 июля 2018 г. –С. 146-147.

11. Расулова С.Н., Рузиев У.Н., Сафаров Е.Т., Гуро В.П., Ибрагимова М.А. Пассивация и реагентная активация поверхности сульфидных руд // Интеграция науки и практики как механизм эффективного развития геологической отрасли республики узбекистан Материалы Международной научно-технической конференции г. Ташкент, 17 августа 2018 г. –С. 406-408.

12. С.Н. Расулова, В.П. Гуро, У.Н. Рузиев, Е.Т. Сафаров. Кинетика гидрохимического окисления молибденитового концентрата // XXI АСР – ИНТЕЛЛЕКТУАЛ ЁШЛАР АСРИ мавзусидаги республика илмий-амалий конференцияси г. Ташкент, 29 март 2019 йил, - С. 177-178.

13. Аллабергенов Р.Д., Расулова С.Н., Гуро В.П. Извлечение из растворов шламовых полей и переработка сульфидного ренийевого концентрата // Международной научно-практической конференции «современные технологии решения вопросов переработки техногенных месторождений Алмалыкского ГМК» Алмалык 18-19 апреля, 2019 г. – С. 132-133.

14. Расулова С.Н., Гуро В.П., Сафаров Е.Т., Адинаев Х.Ф. Исследование обжиговоаммиачной и безобжигово-гипохлоритной схем вскрытия и выщелачивания Мо-концентрата // I Международного Узбекско-Казахского Симпозиума «Актуальные проблемы развития химической науки и промышленности» г. Ташкент, (24-25 октября 2019 года) – С. 104-113.

15. Расулова С.Н., Рузиев У.Н., Гуро В.П., Сафаровв Ё.Т. Технология реагентного окисления молибденитового концентрата // Современные тенденции в области теории и практики добычи и переработки минерального и техногенного сырья г. Екатеринбург 06-08 ноября 2019 г. – С. 440-441.

16. Ляпин С. Б., Расулова С.Н., Гуро В. П. Фотометрическое определение рения в растворах переработки молибденитового концентрата // Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". Москва, 30 октября - 1 ноября 2019 г. / Сборник материалов. Том II - М: НПП "ИСИС", 2019 г, - С. 437-440.

17. Расулова С.Н., Гуро В.П. Окисление-выщелачивание молибденитового концентрата производства АО «Алмалыкский ГМК» в различных условиях // Школа молодых химиков государств-участников СНГ «Современные достижения органической химии» 2-8 декабря 2019 г. г. Душанбе, Республика Таджикистан. – С. 23.