

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.02/05.05.2023.К/Т.35.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

САМАДИЙ МУРОДЖОН АБДУСАЛИМЗОДА

**ОРОЛ ДЕНГИЗИ ШЎРЛАНГАН СУВЛАРИ АСОСИДА ЛИТИЙ
БИРИКМАЛАРИ ВА ХАНДИЗА КОНИ ХОМАШЁ МАНБАЛАРИДАН
РУХ ХЛОРИДИНИ ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

02.00.13-Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Фан (DSc) доктори диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)
Contents of dissertation abstract of doctor of science (DSc)

Самадий Муроджон Абдусалимзода

Орол денгизи шўрланган сувлари асосида литий бирикмалари ва Хандиза кони хомашё манбаларидан рух хлоридини олиш технологияларини ишлаб чиқиш.....3

Самадий Муроджон Абдусалимзода

Разработка технологии получения соединений лития на основе соленых вод Аральского моря и хлорида цинка из сырьевых источников месторождения Хандиза.....29

Samadiy Murodjon Abdusalimzoda

Development of technology to obtain lithium compounds based on the salty waters of the Aral Sea and zinc chloride from the raw materials of the Khandiza deposit.....55

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works.....59

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.02/05.05.2023.К/Т.35.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

САМАДИЙ МУРОДЖОН АБДУСАЛИМЗОДА

**ОРОЛ ДЕНГИЗИ ШЎРЛАНГАН СУВЛАРИ АСОСИДА ЛИТИЙ
БИРИКМАЛАРИ ВА ХАНДИЗА КОНИ ХОМАШЁ МАНБАЛАРИДАН
РУХ ХЛОРИДИНИ ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

02.00.13-Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2024

фан ва инновациялар вазирлиги ҳузурдаги Олий аттестация комиссиясида
B2023.I.DSc./T495 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Тошкент кимё-технология институтида бажарилган.

Диссертация автореферати учта тилда (Ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (www.iopx.uz) ва «ZiyoNET» ахборот тизим порталда (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:

Намазов Шафоат Саггарович
техника фанлари доктори, профессор, академик

Расмий оponentлар:

Шарафитдинов Улутбек Зиятович
кимё фанлари доктори, профессор

Реймов Ахмед Мамбеткаримович
техника фанлари доктори, профессор, академик

Шеркузиев Дониёр Шермаатович
техника фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Фарғона политехника институти

Диссертация ҳимояси Умумий ва неорганик кимё институти ҳузурдаги DSc.02/05.05.2023 К/Т.35-02 рақамли Илмий кенгашнинг «10» июл 2024 йил соат 14⁰⁰ дақиқ мўҳлисда бўлиб ўтди. (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улутбек кўчаси, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60; факс: (99871) 262-79-90; e-mail: iopx@academy.uz)

Диссертация билан Умумий ва неорганик кимё институтининг Ахборот-ресурс марказида танишни мумкин (№ 23 рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо-Улутбек кўчаси, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60.

Диссертация автореферати 2024 йил «24» июн кунин тарқатилди.

(2024 йил «24» июн дақи 23 - рақамли реестр баённомаси)



Усанбаев Н.Х.
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш
раиси, т.ф.д., катта илмий ходим

Шукуров Ж.С.
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш
илмий хотиби, т.ф.д., катта илмий ходим

Гуро В.П.
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш
кошидаги илмий семинар раиси, к.ф.д.,
профессор

КИРИШ (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда чиқиндисиз технологияларни ва нанотехнологияларни ривожлантириш, мавжуд ишлаб чиқариш саноатини такомиллаштириш ва “яшил энергия”га ўтиш жараёнида самарали ва арзон кимёвий бирикмалар билан таъминлашга бўлган талаб ортиб бормоқда. Рух хлориди галваник аккумуляторлар, мато ва картонларни шимдиришда, тиш цементи компоненти ва антисептик сифатида ҳамда пайвандлаш ишларини сифатини оширишда муҳим хомашё ҳисобланади. Шунингдек, литий ва унинг бирикмалари шиша ва керамика саноатида, мойлаш материаллари, батарейкалар, совутгичлар, кимёвий реагентлар ишлаб чиқаришда ва бошқа соҳаларда кенг қўлланилади. Бу ўринда, саноатни рух хлориди ва литий карбонат билан таъминлаш муҳим илмий ва амалий аҳамиятга эга.

Жаҳон миқёсида етакчи илмий марказлар томонидан, рух рудалари ва концентратларини қайта ишлаш, таркибини тозалаш, рух ажратиб олишнинг самарали усулини ишлаб чиқиш ҳамда суюқ ва қаттиқ литий хомашёларидан литий бирикмаларини олиш бўйича бир қатор илмий тадқиқотлар олиб борилмоқда. Бу борада, полиметалл рудалар ва уларнинг концентратларини қайта ишлаш, турли компонентлардан тозалаш, рух хлоридни олиш технологиясини ишлаб чиқиш, суюқ ва қаттиқ литий ресурсларини топиш, улар асосида литий хлориди ва карбонатини олиш, денгиз, океан, шўр қўллар сувларидан ва турли хил қаттиқ минераллардан литий бирикмаларини саноат миқёсида ишлаб чиқаришга алоҳида эътибор қаратилмоқда.

Республикадамизда полиметалл рудаларни қайта ишлаб рух ва рух тузларини ишлаб чиқариш ҳамда Орол денгизи сувларидан аналитик усулларни қўллаб литий тузларини ажратиб олиш бўйича маълум илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Жумладан, рух оксиди, рух фосфати ва литий тузларини алоҳида тақидлаш мумкин. 2022-2026-йилларда Ўзбекистонни ривожлантиришнинг янги стратегиясининг учинчи йўналишида “...миллий иқтисодиёт барқарорлигини таъминлашга қаратилган саноат сиёсатини амалга оширишни давом эттириш, ялпи ишлаб чиқаришда саноатнинг улушини ошириш ҳамда ички маҳсулот ишлаб чиқариш ва саноат ишлаб чиқариш ҳажмини 1,4 баробар ошириш...”¹ каби муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, Хандиза кони рух концентратидан қўшимча аралашмалардан тозаланган рух хлоридини олиш ва Орол денгизининг шўр сувидан литий ажратиб олиш учун мақбул адсорбентлар синтез қилиш, ҳамда литий карбонат олишнинг оқилона, тежамкор технологиясини ишлаб чиқиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022-йил 28-январдаги ПФ-60-сонли “Янги Ўзбекистонни 2022-2026 йилларда ривожлантириш стратегияси тўғрисида”ги Фармони ҳамда 2019-йил 3-апрелдаги ПҚ-4265 сонли “Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва инвестиция жозибдорлигини

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг “Ўзбекистон Республикасининг 2022-2026 йилларга мўлжалланган янги Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”ги Фармони

ошириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги, 2020 йил 28 декабрдаги ПҚ-4937 сонли “Ўзбекистон Республикасининг 2021-2023 йилларга мўлжалланган инвестиция дастурини амалга ошириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ва 2021-йил 13 февралдаги ПҚ-4992 сонли “Кимё саноати корхоналарини янада ислоҳ қилиш ва молиявий соғломлаштириш, юқори қўшимча қийматга эга кимё маҳсулотлари ишлаб чиқаришни ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги Қарорлари, шунингдек мазкур фаолиятга тегишли меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни бажаришга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

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

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи².

Рух рудалари ва концентратларини қайта ишлаб рух тузларини олиш ва литий бирикмаларини сувли ва қаттиқ хомашёлардан ажратиб олиш, ҳамда ишлаб чиқариш технологиясини яратишга йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи халқаро илмий марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан Oak Ridge Laboratory (АҚШ), Tainjin University of Science and Technology (Хитой), Universit'e Paris-Est (Франция), Campus Universitaire (Тунис), University of Parma (Италия), United Arab Emirates University (БАА), Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (Жанубий Корея), .И.Менделеев номидаги Россия кимё-технология институти (Россия) ҳамда Умумий ва ноорганика кимё институтларида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Жаҳонда рух рудаларидан рух тузларини ва турли хомашёлардан литий бирикмаларини ажратиб олишга доир илмий тадқиқотлар олиб борилган ва қуйидаги илмий натижалар олинган, жумладан: таркибида сфалерит, пирит ва галенит бўлган сульфидли комплекс рудани кетма-кет биооксидлаш ва кислота билан ювиш йўли билан қўрғошин, мис ва рух ажратиб олинган (Чэнду технология университети, Хитой); паст навли рух концентратидан тозалаш, ювиш ва электролиз қилиб юқори концентрациядаги рух синтез қилинган (Урал давлат техника университети, Россия); цинк тутувчи концентрат ёки ZnS сериясидаги куйдирилган материаллар асосан полиметал рудаларни флотация усулида бойитиш ва 800-1100°C да куйдириш йўли билан олинган (FURUYA METAL Co. Ltd, Япония); геотермал сувлардан алюминий қотишмалари адсорбентлар ёрдамида литий бирикмаларини ажратиб олиш технологияси такомиллаштирилган (Oak Ridge Laboratory, АҚШ); суюқликларни буғлатиш, чўктириш, экстракция, нанофилтрлаш, мембрана, электролиз ва конверсия усулларида литийни ажратиб олиш технологиялари ишлаб чиқилган (Tainjin University of Science and Technology, Хитой).

Дунёда турлича таркибга эга бўлган рух сакловчи ва литий хомашё манбаларини замонавий қайта ишлаш усуллари қўллаб, рух хлориди ва

²Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи <http://www.scholar.google.com>, <http://www.sciencedirect.com> ва бошқа манбалар асосида тайёрланган.

литий карбонати ишлаб чиқариш технологияларини такомиллаштириш бўйича устувор йўналишларда қуйидаги қатор тадқиқотлар олиб борилмоқда, жумладан: рух концентратини хлорид кислота билан парчалаш ва ҳосил бўлган суспензияни қўшимча аралашмалардан тозалаш; рух хлориди эритмасини олиш жараёнида кинетик кўрсаткичларни аниқлаш; таркибида литий бўлган суюқ ва қаттиқ манбалардан литийни ажратиш олишда адсорбентлар таркибини ишлаб чиқиш ва синтез қилиш; адсорбент синтези ва денгиз шўр сувларидан литий карбонат олишнинг технологик схемасини ишлаб чиқиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Илмий-техник адабиётларда рух сақловчи манбалардан рух метали, рух сульфати ва бошқа бирикмаларга қайта ишлаш бўйича олимлар Н.В.Марченко, Е.П.Вершинина, Э.М.Гильдебрандт, М.Е.Позин, Yan Li, Anhuai Lu, Song Jin, И.В. Родин, В.М. Гудкевич, Ж.Б.Махмаёров, М.Н.Набиев, Р.Г.Осичкина, рухни гидрометаллургик усулда ишлаб чиқариш технологиялари ва жараёнларда содир бўладиган кимёвий жараёнлар бўйича эса М.М.Лакерник, Г.Н. Пахомова, А.П.Снурников, В.Я. Зайцев, Е.В. Маргулис томонидан илмий тадқиқот ишларини олиб борилган. Улар томонидан кимё саноатида, тиббиётда, биотехнологияда, микробиологияда, озик-овқат саноатида, қадоқлашда ва саноатнинг бошқа бир қатор соҳаларида қўлланиладиган рух бирикмалари, турли катализаторлар ва ингибиторлар синтез қилинган.

Yingchun Xie, M.S.Kim, R.R.Srivastava, G.Grosjean, V.Flexer денгиз суви, рассол ва гидротермал сувлардан литийни ажратиш учун эритувчилар ёрдамида экстракция қилиш ва чўктириш, танламали равишда мембранали ажратиш, электродиализ, ион алмашинув и адсорбцион усуллар, R.Chitrakar, B.Swain, Tianlong Deng каби олимлар литий-ион элакни қўллаган ҳолда ион алмашинув адсорбция усулидан фойдаланиб ўзларининг қатор илмий изланишларини олиб борган.

Юқорида қайд этилган олимлар томонидан Хандиза кони рух сақловчи рудаси ва концентратини рух хлоридига қайта ишлаш ҳамда Орол денгизи сув ресурсларидан литий бирикмаларини ажратиш олиш технологияларини ишлаб чиқишга оид илмий тадқиқотлар олиб борилмаган. Ушбу диссертация ишида бажарилган тадқиқотлар рух концентратини юқори босимдаги автоклав қурилмасида рух хлоридига қайта ишлаш ва қўшимча аралашмалардан тозалашнинг назарий асослари ва технологияси ҳамда Орол денгизи шўр сувидан литийни ажратиш олиш учун адсорбентлар таркибини синтез қилиш ва литий карбонат олишнинг технологик схемасини ишлаб чиқиш имконини берди.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилаётган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент кимё-технология институти илмий-тадқиқот ишлари режасининг АЛ-59-21122092 “Орол денгизи шўр кўлининг суюқ литий ресурсларидан шпинел ионли элак ёрдамида литийни экологик тоза ва самарали олиш технологияси асослари” (2023-2024 йй.) мавзусидаги Ўзбекистон-Хитой қўшма амалий лойиҳаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади Хандиза кони рух сақловчи рудаси ва концентратини рух хлоридга қайта ишлаш, ҳамда Орол денгизи сув ресурсларидан литий бирикмаларини ажратиб олиш технологияларини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

Хандиза кони рух сақловчи хомашёсининг кимёвий ва минералогик таркибини аниқлаш;

Хандиза рух сақловчи рудасини хлорид кислота билан парчалаш жараёнини тадқиқ этиш;

рух концентратини хлорид кислота билан парчалашда термик ишлов бериш жараёнининг технологик кўрсаткичларига таъсирини ўрганиш;

рух хлорид олиш жараёнига кинетик хусусиятлар ва технологик кўрсаткичларнинг таъсирини аниқлаш;

Хандиза рух концентратидан рух хлорид олиш жараёнининг технологик схемасини ишлаб чиқиш, моддий балансини ҳисоблаш ва дастлабки техник-иктисодий самарадорлигини аниқлаш;

Орол денгизи шўр сувидан литийни ажратиб олиш учун адсорбентлар таркибини ишлаб чиқиш ва синтез қилиш;

синтез қилинган адсорбентларнинг адсорбцион хоссаларини ва физик-механик хусусиятларини аниқлаш;

адсорбент ва Орол денгизи шўр сувларидан абсорбцион усулда литий карбонат олишнинг технологик схемасини ишлаб чиқиш ва тажриба шароитида жараённинг алоҳида босқичларини синовдан ўтказиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида Хандиза кони рух сақловчи руда ва концентрати, хлорид кислота, рух хлорид эритмаси, техник рух хлорид, Орол денгиз суви, адсорбентлар, натрий ва литий карбонатлар олинган.

Тадқиқотнинг предмети таркибида рух сақловчи концентратни хлорид кислота билан парчалаш, техник рух хлорид олиш жараёнлари, ҳамда Орол денгизи шўр сувидан адсорбция усулида литий карбонат ажратиб олиш технологик схемасини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишида кимёвий, физик-кимёвий, рентгенографик, ИҚ-спектроскопик, индуктив плазмали масс-спектрометрия (ИПС), атом-абсорбцион спектроскопия ва сканерли электрон микроскопия (СЭМ) таҳлил усулларида фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор 500°C ҳароратда термик ишлов берилган Хандиза кони рух сақловчи концентрати хлорид кислотада парчаланганда рухнинг парчаланиш даражасини 68,45% дан 90,05% гача ошганлиги, кальций, мис, кўрғошин, молибден, кадмий ва кремнийларнинг эрувчанлиги эса бир неча баробар камайганлиги исботланган;

рух хлорид эритмасини тозалаш жараёнида кальций хлорат, кальций оксид, рух гидрооксид ёрдамида темир ва кальций тузларининг 98,33 ва 99,82% миқдорда чўқиши аниқланган;

рух сақловчи концентратни юқори босимли автоклав қурилмасида хлорид кислота билан парчалош асосида тозалик даражаси 97,7% рух хлориди синтез қилинган ва олиниш технологияси ишлаб чиқилган;

илк бор абсолют этил спирти иштирокида литий карбонати ва титан оксиди аралашмасини 1023К ҳароратда қаттиқ-фазаги модификациялаш усулида LiTi_2O_4 (LTO-1) адсорбенти синтез қилинган;

LTO-1 адсорбент кукунига карбоксилметилцеллюлоза (КМЦ), темир хлориди, диэтилен гликол глицидил эфир (ДЭЭГ) ва меламинадан (МЕ) иборат эритма билан ишлов бериш йўли билан хлорид кислота муҳитига барқарор ва адсорбциялаш сиғими 12,02 мг/г бўлган донадор КМЦ-LTO-ДЭЭГ-МЕ композицияси ишлаб чиқилган;

Орол денгизи сувидан КМЦ-LTO-ДЭЭГ-МЕ композициясида литийни адсорбциялаш, хлорид кислотали десорбциялаш ва натрий карбонатда чўктириш усулларида литий карбонати олиш технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

Хандиза кони рух сақловчи концентратни юқори ҳароратда қуйдириш йўли билан хлорид кислотали парчалош жараёнини жадаллаштириш ва рух хлориди эритмасидан қўшимчаларни самарали тозалаш усуллари такомиллаштирилган;

рух сақловчи концентратни автоклавда хлорид кислота билан парчалош асосида техник рух хлоридини олиш технологияси ишлаб чиқилган;

рух хлоридини олиш технологияси “Навоий кон-металлургия комбинат” АЖ да тажриба-саноат синовидан ўтказилган ва рух хлориди асосида сувсизлантирувчи реагент ҳамда катализатор синтез қилинган;

натрий карбоксиметилцеллюлоза биополимеридан фойдаланиб десорбция жараёнида титан оксидининг йўқотилиши асосланган;

кислота муҳитига нисбатан барқарор хоссага эга бўлган КМЦ-LTO-ДЭЭГ-МЕ адсорбенти синтез қилинган ва Орол денгизи сувидан литийни ажратиш олиш ва литий карбонатини олиш технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Замонавий кимёвий ва физик-кимёвий таҳлил усуллари натижалари, ҳамда КМЦ-LTO-ДЭЭГ-МЕ адсорбентини ва литий карбонат олиш технологияларини «Навоий кон-металлургия комбинати» АЖ модел қурилмаларида синовдан ўтказилганлиги билан тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти Хандиза кони рух тутган концентратини термик ишлов бериш ва уни хлорид кислота билан парчалош жараёни, ҳосил бўлган рух хлорид эритмаларини қўшимчалардан тозаланганлиги ва тоза рух хлориди олинганлиги, шунингдек, Орол денгизи шўр сувларидан литий бирикмаларини ажратиш олишда адсорбент синтез қилинганлиги, адсорбентнинг фаоллаштириш усули, адсорбентда литийни адсорбцияланганлиги, тўйинган адсорбентдан литийни десорбция усулида ажратиш олинганлиги ва эритмага ўтган литийни седиментация усулида чўктириш олишда қонуниятлар аниқланганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти куйдириш усули билан Хандиза кони рух концентратини реакцион қобиляти ошириш, автоклав қурилмасида хлорид кислота билан қайта ишлаб, ҳосил бўлган рух хлориди эритмасидан рух хлоридни ажратиб олиш, шунингдек КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ-МЕ адсорбентини синтез қилиш ва Орол денгизи шўр сувидан литийни адсорциялаш, адсорбентдан литийни хлорид кислотаси эритмасига десорбциялаш, натрий карбонати орқали эритмадан литий карбонатини ажратиб олиш технологияларини ишлаб чиқиш, мамлакатни қимматбаҳо кимёвий маҳсулотларга бўлган эҳтиёжини таъминлашга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Хандиза кони рух сақловчи концентратини рух хлоридига қайта ишлаш ва Орол денгизи шўр сувидан литий бирикмасини ажратиб олиш технологияларини ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

карбоксиметилцеллюлоза, литий-титан оксиди, диэтилен гликол глицидил эфир ва меламина асосида КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ-МЕ адсорбентини олиш технологияси «Навоий кон-металлургия комбинати» АЖнинг “2026-2030 йилларда амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли илмий ишланмалар рўйхати”га киритилган («Навоий кон-металлургия комбинати» АЖнинг 2024 йил 15 февралдаги 23/01-01-07/65-сон маълумотномаси). Натижада, Орол денгизи сувларидан литийни танламали ажратиб олиш хусусиятига эга адсорбент олиш имконини беради;

Орол денгизи сувидан адсорбция усулида литий карбонат синтез қилиб олиш «Навоий кон-металлургия комбинати» АЖ нинг “2026-2030 йилларда амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли илмий ишланмалар рўйхати”га киритилган («Навоий кон-металлургия комбинати» АЖнинг 2024 йил 15 февралдаги 23/01-01-07/65-сон маълумотномаси). Натижада, Орол денгизи сувларидан аккумуляторлар учун литий карбонат олиш имконини беради;

Орол денгизи сувидан литий карбонат олиш технологияси «Навоий кон-металлургия комбинати» АЖ нинг “2026-2030 йилларда амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли илмий ишланмалар рўйхати”га киритилган («Навоий кон-металлургия комбинати» АЖнинг 2024 йил 15 февралдаги 23/01-01-07/65-сон маълумотномаси). Натижада, Орол денгизи сувларидан литий карбонат олиш технологиясини ишлаб чиқиш имконини беради.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Ушбу тадқиқот натижалари 23 та, жумладан, 12 та халқаро ва 11 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 36 та илмий иш чоп этилган. Шундан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрларда 13 та илмий мақола, жумладан, 6 та республика ва 7 та хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертациянинг таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган 249 номдаги адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 183 бетни ташкил қилади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари, объекти ва предмети тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, натижаларнинг ишончлилиги асосланган, назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларининг амалиётга жорий этиш истиқболи бўйича хулоса қилинган, чоп этилган илмий ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Рух ва литий бирикмаларини олиш соҳасининг замонавий ҳолати”** деб ҳисобланган биринчи бобида адабиётлар шарҳи, шунингдек рух хлорид ва литий бирикмаларини олиш ва қўллаш бўйича маълумотлар келтирилган. Рух бирикмалари мавжуд конлари, уларни ишлаб чиқариш имкониятлари ва қўлланилиши бўйича тадқиқотлари кўриб чиқилган. Илмий адабиётлар шарҳида литий бирикмаларининг дунё миқёсидаги манбалари, ишлаб чиқариш қўлами ва литий сақловчи суяқ манбалардан литий ажратиб олишнинг мавжуд усуллари батафсил ва чуқур танқидий таҳлил қилинган.

Мавжуд адабиётларни таҳлил қилиш натижаларига асосланиб тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари белгилаб олинган.

Диссертациянинг **“Рух сақловчи хом-ашёдан рух хлориди олиш жараёнлари тадқиқоти”** деб номланган иккинчи бобида Хандиза кони рух сақловчи концентратини хлорид кислота билан парчалаш жараёнлари, кинетик тадқиқотлари, реологик хоссалари ва мақбул технологик кўрсаткичларининг тадқиқот натижалари келтирилган.

Хандиза кони рух сақловчи рудаси таркибида 4,95-5,15% рух ва рух сақлаган концентрати таркибида 39,45-40,50 % рухдан иборат хомашёларда тадқиқотлар олиб борилди. Хандиза кони рух сақловчи руда ва концентрати таркиби спектрал элемент таҳлили, рентгенофлуоресценция, ИҚ-спектроскопик ва рентгенографик усулларида аниқланди, натижада руда таркибида кремний, рух, алюминий темир, мис асосий моддалардан иборат бўлиб, натрий, калий ва магнийлар эса 1% дан 3% гача миқдорда мавжуд бўлади. Қолган моддаларнинг улуш кам миқдорни ташкил этади.

1-жадвалда Хандиза кони рух сақловчи концентрати спектрал таҳлили малумотлари келтирилган. Концентрат таҳлил натижаларида алюминий, темир кам миқдорда ва рух, миснинг миқдори эса юқорилигини кўрсатмоқда. Мис 3-6%, рух 25-40%, кремний 15% миқдорни ташкил этган.

Рух концентратини 28% хлорид кислотасида парчалаб рух хлорид олиш жараёни 10 соат вақт давомида $Zn:HCl$ 1:0,8 дан 1:1,5 гача бўлган нисбатда суяқ ва қаттиқ фазаларнинг кимёвий таркиби ўрганилди.

$Zn:HCl$ нисбати 1:1,5 дан 1:0,8 гача пасайиши билан концентратнинг парчаланиш жараёнида суяқ фазада барча компонентларнинг таркиби камаяд, рух ажратиб олиш даражаси эса 62,60% дан 75,45% гача ортади. Қаттиқ фаза таркиби кремний билан тўйиниб боради, қолган компонентлар мос равишда камаяди, жумладан, хлор ҳам.

1-жадвал

Хандиза кони рух сақловчи концентрати таркибини спектрал элементар таҳлил натижалари

№ нам.	Si, %	Zn, %	Al, %	Ca, %	Na, %	K, %	Fe, %	Mg, %	Mn, %	V, %	Ti, %	Cu, %	Pb, %	Bi, %	Sb, %	Zr, %
1	15	25	0,1	0,01	0,3	1	1	0,2	0,04	0,002	0,004	3	0,5	0,005	0,006	-
2	15	30	1,0	0,02	0,2	3	3	0,3	0,04	0,004	0,01	3	1,0	0,006	0,03	0,002
3	15	30	0,1	0,02	0,3	2	2	0,2	0,04	0,003	0,003	4	1,0	0,006	0,04	-
4	15	40	0,2	0,02	0,3	3	3	0,2	0,04	0,004	0,004	6	3,0	0,006	0,04	-

Рух концентратидан рухни хлорид кислота билан парчалаб олиш даражаси паст бўлганлиги сабабли, бу кўрсаткични ошириш мақсадида олдиндан куйдирилган рух ажратиб олиш жараёнининг технологик кўрсаткичларга таъсири ўрганилди. 10 соат вақт давомида, 28 %-ли хлорид кислота асосида Хандиза кони концентратини $Zn:HCl = 1:1,1$ нисбатда дастлабки куйдириш ҳарорати 300 дан 500 °Сгача кўтарилиши рухни миқдорига кам таъсир кўрсатиб рухни ажралиб чиқиши 14,831% дан 15,346 % гача ортади. Куйдириш Ca, Cu, Cd, Pb, K, Mo миқдорини камайтириб, темирнинг миқдорини 0,476 % дан 0,687 % гача ортишига олиб келади. Кўп миқдорда куйдириш жараёни қаттиқ фаза таркибига таъсир кўрсатиб, ҳароратни кўтарилиши калций, темир, мис, кадмий, қўрғошин, калий, молебденларнинг миқдорини ортиради, кремнийни 37,241 % дан 27,180 % гача, рухни 12,765 дан 9,720 % гача камайтиради. Бунда хлорнинг миқдори 1,752 % дан 1,702 % гача камаяди. Хандиза кони рух сақловчи концентратидан рух хлориди олишни илмий асослаш мақсдида, автоклавда $Zn:HCl=1:1,1$ нисбатда кинетик хусусиятлари рухни ажратиб олишда ҳарорат ва жараённинг давомийлигига боғлаб ўрганилди. Кинетик жараёнлар 70, 80, 90 °С ҳароратда ва вақт давомийлиги 1 соатдан 10 соат оралиғида олиб борилди 2-жадвал.

2-жадвалдан кўришиб турибдики, 70 °С ҳароратда жараён давомийлиги 6 соат бўлганда рухни эритмага ўтиш даражаси 66,23 %ни, 80 °С ҳароратда 68,20 % ни ва 90 °С ҳароратда 68,78 % ни ташкил этади. Бу ҳароратни 80°С дан юқорига кўтарилиши мақсадга мувофиқ эмаслигини кўрсатади.

2-жадвал

Рух сақловчи концентратдан рухни ажратиб олишда ҳарорат ва жараён давомийлигининг таъсири

Вақт, соат	Ажралиш даражаси, %		
	70°С	80°С	90°С
1	14,37	14,80	14,94
2	27,18	28,00	28,28
3	38,45	39,60	39,99
4	48,55	50,00	50,50
5	57,87	59,60	60,18
6	66,23	68,20	68,78
7	74,00	75,80	76,40
8	80,43	82,30	82,88
9	85,00	87,50	87,80
10	88,33	90,01	90,48

70 °C ҳароратда рухни ажратиб олишда жараён давомийлиги 6 соатдан 8 ва 10 соатга оширилиши, ажратиш даражасини мос равишда 66,23 % дан 80,43 % ва 88,33 % га оширади. 80 °Cда бу кўрсаткичлар 68,20 %, 82,30 % ва 90,01 % га тенг, 90 °C да мос равишда 68,72 %, 82,88 % ва 90,48 % ни ташкил этади.

Олинган маълумотларга асосланиб рух сақловчи концентратдан хлорид кислотаси билан рухни ажратиб олиш жараёнининг реакция тезлиги ва фаолланиш энергияси ҳисоблаб чиқилган.

Рух сақловчи концентратни хлорид кислота билан парчалашда ҳарорат кўтарилиши билан реакциянинг тезлик константаси ҳам ошиб боради. Айниқса бу кинетик соҳада (343 ва 353 К да ҳароратда) сезиларли таъсир кўрсатади, кейинчалик у диффузион соҳада (363 К ва юқори ҳароратда) реакция тезлиги константасига амалий таъсир кўрсатмайди.

Концентратдан рухни ажратиш реакциясининг тезлик константаси Аррениус тенгламасига бўйсунди ва қуйидаги эмперик тенглама билан ифодаланади:

$$K = 3,08546e^{-5} \cdot \exp(4134,64/T) \quad \text{ёки} \quad K = 3,08546e^{-\frac{4134,64}{T}}$$

Ҳароратга боғлиқ равишда 343-363 К оралиғида фаолланиш энергияси E_a рух концентратида 0,48 ва 1,45 ккал/моль ёки 2,01 ва 6,09 кДж/мольни, ўрта кўрсаткич эса $E_{a, \text{ўр.}}$ 0,97 ккал/моль ёки 4,05 кДж/мольни ташкил этади.

Фаолланиш энергияси кўрсаткичи рух сақловчи концентратни етарлича реакцион қобилиятга эга эканлигини кўрсатди. Жараён давомийлиги 10 соат ва Zn:HCl 1:0,8 дан 1:1,5 гача бўлган нисбатда суюқ ва қаттиқ фазаларнинг таркибига таъсири ўрганилган. Олинган маълумотлар 3-жадвалда келтирилган.

3-жадвал

Рух хлорид олишда жараён давомийлиги 10 соат бўлганда суюқ ва қаттиқ фазанинг кимёвий таркибига Zn:HCl нисбатининг тасири

№	Zn:HCl	Суюқ фазанинг кимёвий таркиби, масс. %										Эркин HCl, %	Zn ни эритмага ўтиш даражаси, %
		Zn	Ca	Fe	Cu	Cd	Pb	K	Mo	Cl	H ₂ O		
1	1:0,8	15,59	0,314	0,637	0,437	0,224	1,654	0,521	0,018	22,21	57,48	2,19	62,60
2	1:1,0	15,00	0,256	0,520	0,356	0,182	1,348	0,425	0,015	22,24	58,57	3,45	65,43
3	1:1,1	14,71	0,234	0,476	0,326	0,167	1,235	0,389	0,013	22,32	59,03	4,08	68,45
4	1:1,2	13,70	0,218	0,443	0,303	0,156	1,149	0,362	0,013	22,48	59,93	5,55	71,15
5	1:1,3	12,81	0,204	0,414	0,284	0,145	1,075	0,339	0,012	22,74	60,71	6,94	73,00
6	1:1,4	12,04	0,192	0,389	0,266	0,137	1,009	0,318	0,011	23,15	61,39	8,36	74,30
7	1:1,5	11,34	0,181	0,367	0,251	0,129	0,951	0,300	0,010	23,72	62,00	9,84	75,45
№	Zn:HCl	Қаттиқ фазанинг кимёвий таркиби, масс. %											
		Si	Zn	Ca	Fe	Cu	Cd	Pb	K	Mo	Cl		
1	1:0,8	24,69	25,97	0,030	0,061	0,042	0,021	0,157	0,050	0,0017	1,91		
2	1:1,0	25,41	25,23	0,024	0,050	0,034	0,017	0,129	0,041	0,0014	1,80		
3	1:1,1	26,21	24,50	0,022	0,045	0,031	0,016	0,118	0,037	0,0013	1,75		
4	1:1,2	26,91	22,40	0,021	0,042	0,029	0,015	0,110	0,035	0,0012	1,63		
5	1:1,3	28,76	20,98	0,020	0,040	0,027	0,014	0,103	0,032	0,0011	1,53		
6	1:1,4	29,14	20,19	0,018	0,037	0,026	0,013	0,097	0,031	0,0011	1,44		
7	1:1,5	29,47	19,07	0,017	0,035	0,024	0,012	0,092	0,029	0,0010	1,36		

Zn:HCl нисбатини 1:0,8 дан 1:1,5 гача ортиши билан суёқ фазада барча компонентларнинг миқдори камайиб боради. Рухнинг миқдори 15,592 % дан 11,348 % гача, Са 0,314 % дан 0,181 % гача, темир 0,637 % дан 0,3657 % гача ва қолган компонентлар ҳам шу тартибда камаяди. Шу билан бирга хлорнинг миқдори 22,21 % дан 23,72 % гача, эркин хлорид кислотаси миқдори 2,19 % дан 9,84 % гача, рухнинг ажралиш даражаси эса 71,22 % дан 90,10 % гача ортади. Қаттиқ фаза таркиби кремний билан тўйиниб бориб, кремнийнинг миқдори 1:0,8 нисбатда 24,69 % ни, 1:1,5 нисбатда 29,47 % ни ташкил этади. Қаттиқ фазадаги хлор ва қолган компонентлар бир тартибда камаяди.

Рух концентратидан рухни хлорид кислота билан ажратиб олиш даражаси паст бўлганлиги сабабли концентратни дастлабки куйдириш жараёнининг суёқ ва қаттиқ фазалар кимёвий таркибига ва рухни ажратиб олиш даражасига таъсири ўрганилди.

4-жадвалда Zn:HCl = 1:1,1 нисбатда, 28% ли хлорид кислота асосида, экстракция жараёни 10 соат вақт давомида, Ҳандиза концентратини дастлабки куйдириш жараёни 300 дан 500 °С ҳарорат оралиғида олиб борилди. Натижада, куйдириш ҳарорати 300 дан 500 °С га ортиб борганда суёқ фазада рухнинг миқдори 14,831 % дан 15,346 % гача, темир 0,476 % дан 0,687 % гача кўтарилади, қолган компонентлар Са, Cu, Cd, Pb, К, Мо миқдорлари эса камаяди.

4-жадвал

Рух хлориди олишда Ҳандиза концентратини куйдиришда суёқ ва қаттиқ фазаларнинг кимёвий таркибига таъсири

№	Куйди-риш ҳарорати	Суёқ фазанинг кимёвий таркиби, масс. %										Эркин HCl, %	Zn ни эритмага ўтиш даражаси, %
		Zn	Ca	Fe	Cu	Cd	Pb	K	Mo	Cl	H ₂ O		
1	-	14,716	0,234	0,476	0,326	0,167	1,235	0,389	0,0130	22,32	59,03	4,087	68,45
2	300	14,831	0,199	0,665	0,262	0,135	1,002	0,311	0,0041	22,49	59,48	4,209	75,64
3	350	14,958	0,167	0,670	0,199	0,101	0,761	0,232	0,0008	22,68	59,98	4,570	80,05
4	400	15,082	0,136	0,676	0,128	0,066	0,495	0,157	-	22,87	60,47	4,940	83,45
5	450	15,207	0,105	0,681	0,065	0,035	0,253	0,078	-	23,05	60,96	5,292	86,60
6	500	15,346	0,072	0,687	0,0008	0,0004	0,0007	0,0004	-	23,27	61,52	5,662	90,05
№	Куйди-риш ҳарорати	Қаттиқ фазанинг кимёвий таркиби, масс. %											
		Si	Zn	Ca	Fe	Cu	Cd	Pb	K	Mo	Cl		
1	-	26,21	24,50	0,022	0,045	0,031	0,016	0,118	0,037	0,0013	1,752		
2	300	28,09	18,92	0,257	0,063	0,452	0,229	1,652	0,551	0,0613	1,757		
3	350	29,33	15,49	0,439	0,064	0,806	0,421	3,012	0,995	0,0769	1,743		
4	400	30,33	12,87	0,590	0,065	1,157	0,589	4,325	1,358	0,0767	1,728		
5	450	31,28	10,42	0,722	0,065	1,422	0,720	5,351	1,695	0,0724	1,714		
6	500	32,36	7,72	0,843	0,066	1,650	0,846	6,259	1,972	0,0682	1,702		

Куйдириш жараёни қаттиқ фаза таркибига сезиларли таъсир кўрсатиб, ҳароратнинг ортиши кремний, калций, темир, мис, кадмий, кўрғошин, калий, молибден миқдорининг ортишига, рух 24,50 дан 7,72 % гача, хлор 1,752% дан 1,702% гача камайишига олиб келади.

Куйдириш жараёнидан сўнг кўшимча элементларнинг таркиби камайиши ва темир миқдорини ортганлиги сабабли, рух хлорид эритмасидан темирни тозалаш тадқиқотлари оксидловчи модда сифатида кальций хлорати

ишлатилди. Охак ва кальций хлорат икки босқичда, биринчи босқичда Fe^{+3} чўктириш учун рН 3-3,3 бўлган муҳитда, иккинчи босқичда кислоталик муҳитини рН 6,3-6,8 гача нейтраллаш учун ва СаО билан бир вақтда Fe^{+2} чўктириш учун берилди.

5-жадвалда Zn:HCl = 1:1,1 нисбатда олинган эритмани темирдан тозалаш даражасига Fe:Ca(ClO)₂ / HCl:CaO мол нисбатлардаги тасири келтирилган.

5-жадвал

Суюқ фаза кимёвий таркибига Fe:Ca(ClO)₂ / HCl:CaO мол нисбати ва дастлабки куйдириш жараёнининг тасири

№	Нисбат Fe:Ca(ClO) ₂ / HCl:CaO	Суюқ фазанинг кимёвий таркиби, масс. %									Эркин HCl, %	Эритмадан Fe ажратиш даражаси, %
		Zn	Ca	Fe	Cu	Cd	Pb	K	Cl	H ₂ O		
1	1:0,0	15,34	0,072	0,687	0,0008	0,0004	0,0007	0,0004	23,272	61,527	5,662	0
2	1:0,8	14,81	2,844	0,0170	0,00077	0,00039	0,00067	0,00039	23,133	60,253	1,092	97,525
3	1:1,0	14,64	3,497	0,0123	0,00076	0,00038	0,00067	0,00038	23,032	59,822	0	98,209
4	1:1,05	14,63	3,519	0,0115	0,00076	0,00038	0,00067	0,00038	23,070	59,746	0	98,326
5	1:1,1	14,63	3,542	0,0115	0,00076	0,00038	0,00067	0,00038	23,108	59,669	0	98,328
6	1:1,2	14,63	3,588	0,0115	0,00076	0,00038	0,00067	0,00038	23,183	59,516	0	98,328
7	1:1,3	14,62	3,633	0,0114	0,00076	0,00038	0,00067	0,00038	23,258	59,362	0	98,340
8	1:1,4	14,62	3,679	0,0114	0,00076	0,00038	0,00067	0,00038	23,333	59,209	0	98,342
9	1:1,5	14,61	3,724	0,0114	0,00076	0,00038	0,00067	0,00038	23,408	59,056	0	98,342

Fe:Ca(ClO)₂ / HCl:CaO мол нисбатида 1:0,0 / 1:0,0 дан 1:1,5 / 1:1,05 кўтарилиши эритмада рухнинг 15,34 % дан 14,63 % гача ва 1:1,05 / 1:1,5 нисбатда 14,61 % гача камайишига олиб келади. Шунинг билан бирга кальций мос равишда 0,072% дан 3,519 % гача ва 3,724% гача, ҳамда темирнинг чўкиш даражаси 97,429-98,257 % гача ортади. Эритмада темирнинг миқдори мос равишда 0,687 % дан 0,0115 % гача ва 0,0114 % гача камади. Қолган компонентларнинг миқдори амалда ўзгармайди ва 1:1 / 1:1 нисбатда эркин кислота бўлмайди. Суюқ фазани тозалашнинг мақбул шароити Fe:Ca(ClO)₂ / HCl:CaO=1:1,05 / 1:1,05 мол нисбат танлаб олинди. Шунинг билан бирга эритмани темирдар тозалаш миқдори 98,326 %ни ташкил этиб, темир миқдори 0,0115% дан ошмайди.

Концентрланган рух хлоридини олиш учун тозаланган эритмалар юқори ҳароратда буғлатилди. Эритма ҳарорати концентрация ортиши билан ортади. Буғлатиш жараёни 190–280 °С ҳароратда эритмани концентрацияси ортиши билан қаттиқ фазани ажралиши кузатилади ва ҳароратнинг янада кўтарилиши массани яна суюқланишига олиб келади. Ҳароратни 310–340 °С гача кўтарилиши билан ~1,2 % сув тутган маҳсулот ҳосил бўлади.

Сувсизлантириш жараёни ёқилғи харажатларини ортиб кетишига олиб келади, шу сабабли буғлатишни нисбатан паст 220–250 °С ҳароратда олиб бориш мақсадга мувофиқ ҳисобланади. Тайёр маҳсулот таркиби 9–12 % сувдан иборат.

Суюқ фазани темирдан тозалангандан сўнг, кўп миқдорда кальций қолганлиги сабабли, кальцийдан тозалаш учун эритмага рух гидроксиди билан қайта ишланди. 6-жадвалда суюқ ва қаттиқ фазалар кимёвий таркибига СаО:Zn(OH)₂ нисбатининг тасири келтирилган.

6-жадвалдан кўринадики $Zn(OH)_2:CaO$ нисбатининг 0,8:1 дан 1,5:1 гача кўтарилиши рухни миқдори 18,88% дан 19,09% гача кўтарилишига, хлорни 22,671% дан 21,652% гача камайишига олиб келади. Кўшимчаларнинг миқдори амалда ўзгармасдан қолади. Аммо кальцийни ажратиш даражаси 80,335% дан 99,836% гача ошади.

6-жадвал

Суёқ ва қаттиқ фазалар кимёвий таркибига концентратни куйдириш ва $CaO:Zn(OH)_2$ нисбатининг тасири

№	Нисбат $CaO:Zn(OH)_2$	Суёқ фазанинг кимёвий таркиби, масс. %									Са ажралиш даражаси, %
		Zn	Ca	Fe	Cu	Cd	Pb	K	Cl	H ₂ O	
0	00:00,0	14,63	3,519	0,0115	0,00076	0,00038	0,00067	0,00038	23,070	59,746	0
1	1:0,8	18,88	0,692	0,0113	0,00075	0,00037	0,00066	0,00037	22,671	58,713	80,335
2	1:1,0	19,90	0,006	0,0113	0,00074	0,00037	0,00066	0,00037	22,574	58,462	99,823
3	1:1,1	19,74	0,006	0,0112	0,00074	0,00037	0,00065	0,00037	22,384	57,968	99,833
4	1:1,2	19,57	0,006	0,0111	0,00073	0,00037	0,00064	0,00037	22,196	57,483	99,834
5	1:1,3	19,41	0,006	0,0110	0,00073	0,00036	0,00064	0,00036	22,012	57,005	99,835
6	1:1,4	19,25	0,005	0,0109	0,00072	0,00036	0,00063	0,00036	21,830	56,535	99,836
7	1:1,5	19,09	0,005	0,0108	0,00071	0,00036	0,00063	0,00036	21,652	56,073	99,836

Диссертациянинг учинчи «**Рух концентратини рух хлоридига қайта ишлаш жараёнининг технологик кўрсаткичлари тадқиқоти**» бобида рух концентратини рух хлоридига қайта ишлаш тадқиқоти натижалари келтирилган.

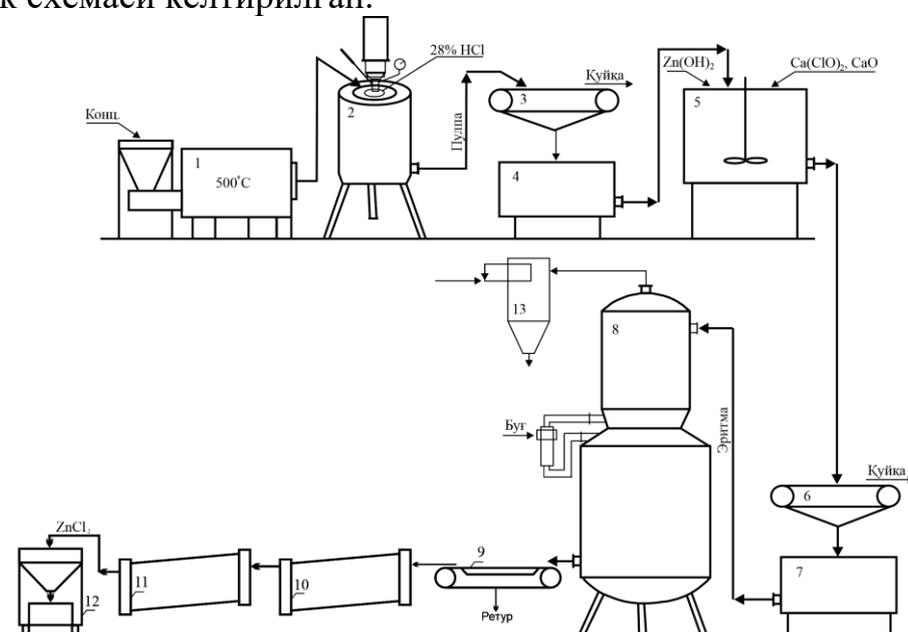
Рух хлориди олишда конверсия жараёнининг асосий босқичларидан бири фазаларни ажратиш ҳисобланади. Шунинг учун чўктириш ва филтрланиш тезлигини аниқлаш борасида тадқиқотлар олиб борилди.

Олинган маълумотлар рух хлориди олишда суспензияни ажратиш жараёни яхши боришини кўрсатди. Кўришиб турибдики, суспензияни 200 минут давомида ушлаб турилишида чўкмаларни жадал чўкиши кузатилди, лекин вақт давомийлиги оширилганда пўлпани тиниш даражаси камайиши кузатилди. Шундай қилиб, рух концентратидан хлорид кислотаси асосида олинган суспензияни тиниш даражаси 30 минутда 9,7% етди, максимал тиниш даражаси 47,47%. Рух хлориди олиш босқичида суспензияни тиниш тезлиги секин боради. Лекин олиб борилган эксперимент натижалари олинган махсулотларни бир хил таркиблилиги, бошқа қўшимча моддалар йўқлиги ва жуда яхши қуйилишини кўрсатди.

Филтрланиш тезлиги бўйича олинган маълумотлар вакуум даражаси ва ҳароратни қанча бўлишидан қатъий назар суспензия яхши филтрланишини кўрсатди. Суспензиянинг филтрланиш тезлиги 300 мм см. ус.да 143,04–176,15 кг/м²·с ни ташкил этади. Филтрланиш жараёнида вакуум ва ҳароратни оширилиши пўлпа, филтрат ва қаттиқ фаза бўйича филтрланиш тезлигини ошишига олиб келади. Филтрда чўкма баландлиги 15 см гача бўлганда пўлпа бўйича филтрланиш тезлигини 98,47 – 116,99 кг/м²·с гача камайишига олиб келади. Тайёр махсулот физик-кимёвий хоссини аниқлашда Хандиза концентратидан олинган рух хлоридини кимёвий таркиби ўрганилди. Рух хлориди рентгенограммасида сувсиз ва моносувли рух хлоридига тааллуқли

дифференциал максимумлар мавжуд.

ИҚ - спектрларида $ZnCl_2$ гуруҳ комплексларига тааллуқли 2160,27; 186,96; 624,94 cm^{-1} ютиш чизиқлари мавжуд. Чизиқлар минерал объектнинг кристалл структурасида молекулалараро таъсирлашув натижасида кенгайган структурага эга. Хандиза кони рух сақловчи концентратидан олинган рух хлориди плазма атомэмиSSION таҳлил натижалари рух хлоридини юқори даражада мавжудлиги ва силикат, алюминий, темир, мис ва бошқа қўшимчаларни кам миқдорда мавжудлигини кўрсатди. Рух хлоридини плазма атом эмиSSION таҳлил натижалари рентген ва ИҚ – спектр таҳлил натижаларини тасдиқлади. Лаборатория шароитида олинган маълумотлар, шунингдек, моддий оқимлар ҳисоби ва моддий балансни тузилиши Хандиза кони рух сақловчи концентратидан рух хлориди олиш технологик схемасини ишлаб чиқиш учун асос бўлиб хизмат қилди. 1-расмда рух хлориди олиш технологик схемаси келтирилган.



1-расм. Рух концентратини техник рух хлоридига қайта ишлаш тажрибавий қурилма технологик схемаси

1 – куйдириш печи, 2 – автоклав реактор, 3, 6, 9 – филтлар, 4, 7 – идиш, 5 – аралаштирувчи идиш, 8 – кристаллизаторли вакуум буғлатиш қурилмаси, 10 – куриштиш барабани, 11 – совутиш барабани, 12 – қадоқловчи қурилма, 13 – дистиллятор.

Технологиянинг асоси рух сақловчи концентратни хлорид кислота эритмаси билан кислотали парчалаш, қаттиқ фазани ажратиш, рух хлориди эритмасини олиш эритмани қўшимчалардан тозалаш ва суяқ фазани буғлатиб рух хлориди тузли чўкмасини олишдан иборат.

Рух концентратини рух хлоридига қайта ишлаш жараёни қуйидаги босқичлардан иборат:

- рух концентрати 500 °С да куйдириш;
- Хандиза кони рухли концентратини юқори босимли автоклавда $t = 80^{\circ}C$ да хлорид кислотали парчалаш;
- Рух хлориди эритмасини ажратиш ва қўшимчалардан тозалаш;

- тоза рух хлориди эритмасини буғлатиб техник рух хлориди олиш;
- қадоклаш ва тайёр маҳсулотни сақлаш.

Автоклавга рух сақловчи концентрат юкланди ва хлорид кислотаси эритмаси қўшилди. Реакция зич ёпилган автоклав реакторида олиб боради, рух концентратини хлорид кислотаси билан парчалаш жараёнида ҳосил бўлувчи газ реактор ичида юқори босим ҳосил қилади ва бир вақтнинг ўзида реактор ичида ҳароратни кўтаради. Реакция 10 соат давомида олиб борилди, реакция тугагандан кейин пулпани автоклавдан филтрлаш курилмасига йўналтирилди. Филтрлашдан кейин суюқ фазани седиментация усули билан қўшимчалардан тозаланди, кейинчалик буғлатиш йўли билан рух хлориди ажратиб олинди. Олинган маҳсулот қўйидаги сифат кўрсаткичлари билан характерланади, масс. %: $ZnCl_2$ – 98,27%; Ca – 0,0143%; Fe – 0,027%; Cu – 0,0018%; Cd – 0,0009%; Pb – 0,0015%; K – 0,00088%; H_2O – 1,623%.

Синов вақтида 1000 кг рух хлориди олинди. Рух концентратини рух хлоридига қайта ишлаш технологиясини синов натижалари технология технологик жиҳатдан осон, махсус қурилмаларни талаб қилмаслиги энергия, ресурс ва материал тежамкорлигини кўрсатди. Олиб борилган ҳисоб китоблар Хандиза кони рух сақловчи концентратини рух хлоридга қайта ишлаш самарадорлигини кўрсатди. 50 минг тонна техник рух хлориди ишлаб чиқарилиши ташкиллаштирилганда иқтисодий самарадорлик 266,5 млрд. сўмни ташкил этади.

Диссертациянинг тўртинчи «**Сувли манбалардан литий ажратиб олиш соҳасидаги тадқиқотлар**» бобида Орол денгизи сувининг таркиби ва физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш, литий-титан ионли элақлар ёрдамида литий олиш, яхшиланган хоссаларига эга LTO адсорбентини синтез қилинган ва адсорбентни бошқа маълум адсорбентлар билан таққосланган.

Орол денгизининг шўр сувидан литий бирикмаларини олиш технологиясини ишлаб чиқиш бўйича тадқиқотлар олиб бориш учун Орол денгизининг турли жойларидан 30 кг намуналар танлаб олинди. Ишда Орол денгизининг шўр суви ишлатилган бўлиб ва у ўз таркибида қуйидагиларни тутади (г/л): Li^+ – 0,11, Na^+ – 54,92, K^+ – 3,67, Ca^{2+} – 0,80, Mg^{2+} – 10,25, B_2O_3 – 0,03, Cl^- – 70,90. 6-жадвалда индуктив боғланган плазма билан масса спектрометрияси тахлили асосида Хитой, Чили ва Тибетда мавжуд шўр сувлар билан таққосланган маълумотлар келтирилган.

7-жадвал

Орол денгизи шўр сувининг қиёсий таркиби

Шўр сув	УЭТ, г/л	рН	Таркибидаги компонентлар, г/л							
			Li^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	B_2O_3	Cl^-	SO_4^{2-}
Орол денгизи	130,9	8,0	0,11	54,92	3,67	0,80	10,25	0,03	70,90	-
Чили, Атакама	289,2	10	1,22	76,52	18,56	0,31	7,83	0,64	130,83	20,07
Тибет Забуйе тузли кўли	439,8	9,3	0,63	122,5	48,10	-	-	10,30	181,30	33,60
Цинхай Чаерхан тузли кўли	266,4	6,9	0,030	59,36	10,11	0,84	23,72	0,25	166,67	-
Тибет Янбацзин геотермал суви	10,4	8,6	0,025	0,68	0,14	0,21	-	0,36	0,97	0,12

8-жадвалда Орол денгизи сувининг физик-кимёвий хоссалари келтирилган.

8-жадвал

Орол денгизи шўр сувининг физик-кимёвий хоссалари

Умумий қаттиқлик, мг-эқв/л	1195,00
Қаттиқлик, карбонатли, мг-эқв/л	13,00
Қаттиқлик, карбонатсиз, мг-эқв/л	1182,00
СО ₂ эркин, мг/л	132,00
Оксидланиш даражаси мг О ₂ /л	2,00
Кислародга бўлган кимёвий эҳтиёж, мг О ₂ /л	677,76
Кислародга бўлган биологик эҳтиёж, мг О ₂ /л	120,50
С _{орг} , мг С/л	254,16
Ф, мг/л	1,61

Олинган маълумотлар шуни кўрсатадики, Орол денгизи суви таркибида 0,11 г/л литий мавжуд, бу эса Цинхай Чаерхан тузли кўли ва Тибет Янгбажинг геотермал сувидан фарқли ўлароқ, Орол денги суви таркибидан литий ажратиб олиш учун саноат миқёсида фойдаланиш имкониятини кўрсатади. Хитой халқ республикасида Цинхай Чаерхан тузли кўли ва Тибет геотермал сувлари таркибидаги литий Орол денгизи суви таркибидаги литийга нисбатан 3,7-4,4 марта кам бўлишига қарамасдан саноат миқёсида литий ажратиб олиш йўлга қўйилган.

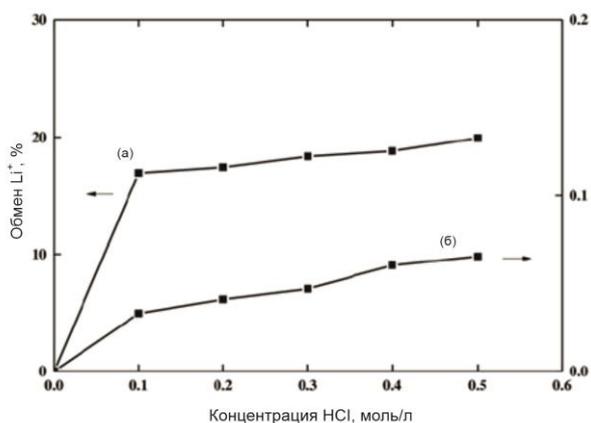
Тадқиқотнинг асосий мақсади протон алмашинадиган литий титан оксиди (LiTi₂O₄) ион элаклари ёрдамида литийни шўр сув таркибидан олишнинг самарадорлигини ўрганишдан иборат эди. Литийни сорбция қилиш тезлигини ошириш учун тажрибаларда нисбатан юқори литий концентрацияси (100 ppm) ишлатилган.

Ишлатилган литий титан оксиди (LiTi₂O₄) Тианжин Фан ва Технология Университетида лаборатория шароитида олинган. Тузли сувдан литийни олиш учун литий титан оксиди (LiTi₂O₄) Li⁺ алмашинув қобилиятини ошириш учун HCl_(субли) билан протонланган. Протонланган LiTi₂O₄ учун HCl концентрациясининг ([HCl] = 0,1-0,5 М) 16 соат ичида H⁺ га алмаштирилган Li⁺ микдорига боғлиқлиги 2(а)-расмда кўрсатилган.

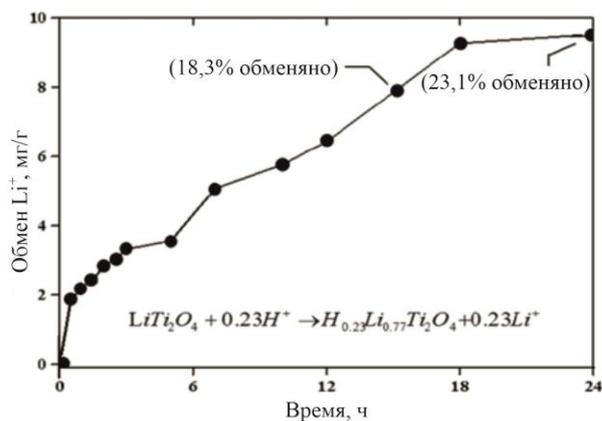
Расмдан кўринадики HCl концентрациясининг ортиши билан адсорбентнинг алмашилиш қобилияти ва титаннинг эрувчанлиги ортади.

3-расмда жараён давомийлигининг HCl концентрацияси 0,3 М бўлганида адсорбентнинг алмашилиш қобилиятига таъсири кўрсатилган. Унга кўра, протонионик LiTi₂O₄ нинг 16 соатдан кейин литийни ушлаш қобилияти 18,3%, 24 соатдан кейин эса 23,1% ни ташкил қилади, бу H_{0,18}Li_{0,82}Ti₂O₄ ва H_{0,23}Li_{0,77}Ti₂O₄ сифатида ифодаланиши мумкин. Олинган маълумотлар литийни ушлаш жараёнида адсорбентнинг мумкин бўлган иккиламчи ифлосланишини кўрсатади.

Денгиз сувидан литийни сорбциялаш самарадорлигини яхшироқ тушуниш учун LiTi₂O₄/H_{0,23}Li_{0,77}Ti₂O₄ ионли элак алмашинув адсорбентининг 3-та цикл давомида кетма-кет регенерациясида ўрганилди.

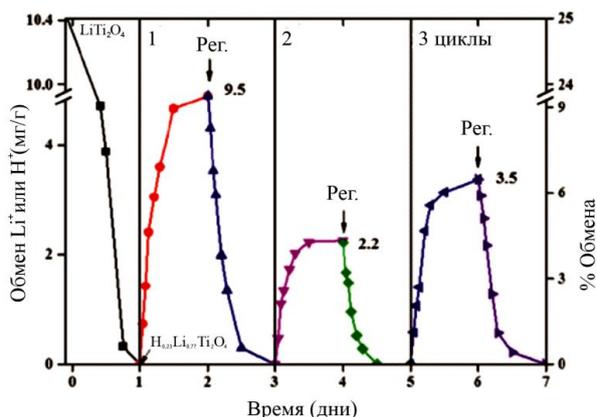


2-расм. (а) 16 соат давомида LiTi_2O_4 даги Li^+ ни H^+ ($[\text{HCl}] = 0,1\text{--}0,5 \text{ M}$) билан алмашганлиги, (б) 24 соат да, К:С ниасбатлар 100га тенг бўлганда, адсорбентдаги титаннинг эриши



3-расм. LiTi_2O_4 даги Li^+ ни H^+ (0,3 M HCl (водн.)) билан алмашиниб $\text{H}_{0,23}\text{Li}_{0,77}\text{Ti}_2\text{O}_4$ адсорбентини ҳосил қилиши

Биринчисида, ҳар бир ионли элак учун 9,5 мг литий (мг/г) ушланади ёки тегишли миқдорда H^+ алмашиниб, $\text{H}_{0,23}\text{Li}_{0,77}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ҳосил қилади. H^+ (0,3 M) иштирокида регенерация 0,5 соат ичида содир бўлади ва 98% га етади.



4-расм. H^+ ни Li^+ (100 ppm) билан алмашиниши $\text{H}_{0,23}\text{Li}_{0,77}\text{Ti}_2\text{O}_4$ адсорбентини ҳосил қилиши, HCl (сув.) (0,3 M) билан регенерация бўлиб LiTi_2O_4 ҳосил қилишини англатади.

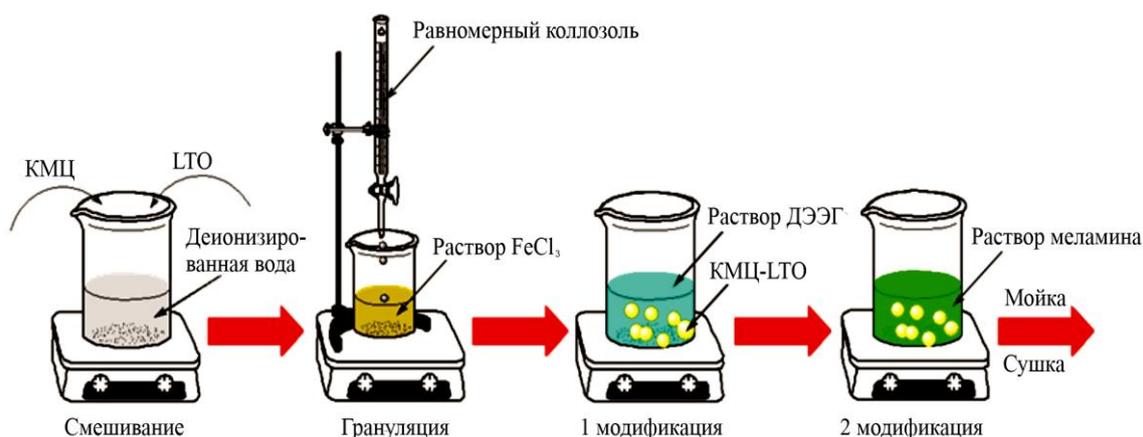
Иккинчи ва учинчи циклларда литийни ютиш қобилияти 2,2-3,5 мг/г оралиғида бўлиб, бу умумий ютилишнинг 25-39% га тўғри келади. Бунинг сабаби Li^+/H^+ нинг $\text{H}_{0,23}\text{Li}_{0,77}\text{Ti}_2\text{O}_4/\text{LiTi}_2\text{O}_4$ билан такрорий алмашинуви вақтида қолдиқ эритманинг аралашуви бўлиши мумкин. 4-расмдан кўришиб турибдики, ионли элаklar литийни ютиш ва уни доимий оқим филтрлаш вақтида денгиз сувида концентрациялаш учун етарли қувватга эга.

Устун адсорбцияси пайтида титан йўқолганлиги сабабли, натрий карбоксиметилцеллюлоза биополимери ёрдамида LiTi_2O_4 хусусиятларини яхшилаш бўйича тадқиқотлар олиб борилди. LiTi_2O_4 адсорбентлари гидротермик усулда қаттиқ фазали калцинация билан 1023 K да 7,5 соат (LTO-1) ва 773 K ҳароратда 3 соат (LTO-2) LiTi_2O_4 шаклида синтез қилинди.

КМЦ ёрдамида хусусиятларни яхшилаш учун 1,5 г КМЦ ва 1,5 г Li_2TiO_3 100 мл икки марта деионизацияланган сувда 6 соат давомида хона ҳароратида (298,15 K) доимий аралаштириш билан эритилди, сўнгра бир ҳил эритма олиш учун бир неча дақиқа давомида соникация қилинди. 100 мл 2%

FeCl₃ эритмаси доимий аралаштириш билан аралаш эритмасига томчилаб кўшилди ва кейин коагуляцияланган заррачалар (КМЦ-LTO) 12 соат давомида доимий равишда аралаштирилади. Кейин КМЦ-LTO гранулалари қолдиқ Fe(III) ионларини олиб ташлаш учун деионизацияланган сув билан бир неча марта ювиш орқали йиғилди.

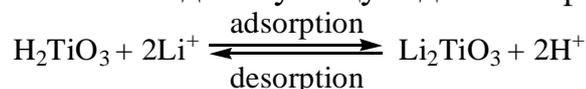
Тайёрланган КМЦ-LTO гранулалари этилен гликол диглицидил эфирининг (ДЭЭГ) 2% ли эритмасига жойлаштирилди ва гидроксил гуруҳи тўлиқ ўзгартирилгунга қадар 6 соат давомида 318,15 К да сақланди. 6 соатдан кейин ДЭЭГ деионлаштирилган сув билан гранулалар юзасидан олиб ташланди. Филтрлашдан сўнг, КМЦ-LTO-ДЭЭГ шарлари 2% меламина (МЕ) эритмасига жойлаштирилди ва уларни тўлиқ ўзаро боғлаш учун доимий ҳароратда сув ҳаммомида 6 соат давомида 318,15 К да доимий тезликда механик равишда аралаштирилди. 6 соат тургандан сўнг, гранулалар филтрланади ва МЕ қолдиқларини гранулалар юзасидан бутунлай олиб ташлаш учун деионизацияланган сув билан ювилди. Шундан сўнг, гранулалар 24 соат давомида 318,15 К ҳароратда вакуумли қуритиш печига жойлаштирилди ва натижада олинган материал КМЦ-LTO-ДЭЭГ-МЕ ҳосил бўлади. Адсорбент тайёрлаш жараёнининг принципиал схемаси 5-расмда кўрсатилган.



5-расм. КМЦ-LTO-ДЭЭГ-МЕ микросфераларини тайёрлаш тартибининг принципиал схемаси.

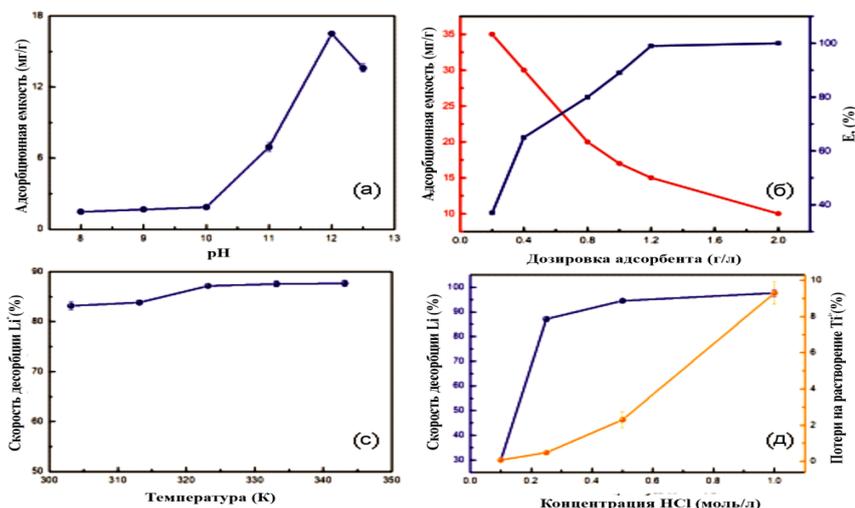
LTO-1 ва LTO-2 нинг рентген нурлари диффракция панжаралари (XRD) солиштирганда, LTO-1 нинг ўртача ҳажм диаметри (3,769 мкм) LTO-2 (92,642 мкм) дан кичикроқ эканлиги аниқланди. Бу эса LTO-1 нинг адсорбцион кўрсаткичлари LTO-2 га қараганда юқори эканлигини кўрсатади. Худди шу шароитда LTO-1 нинг адсорбцион қобилияти LTO-2 дан тахминан 2,6 баравар юқори. Натижалар шуни кўрсатадики, қаттиқ фазада калцинация йўли билан синтез қилинган LTO прекурсорини гидротермик усулда олинганидан устундир.

Li⁺ нинг НТО/LTO томонидан адсорбцияси ва десорбцияси ион алмашинув механизмига асосланади ва уни қуйидагича ифодалаш мумкин:



Грануляциядан олдин КМЦ ёрдамида рН ва адсорбция даражасининг таъсири, шунингдек ҳарорат ва концентрациянинг десорбцияга таъсири ўрганилди. Натижалар 6-расмда кўрсатилган.

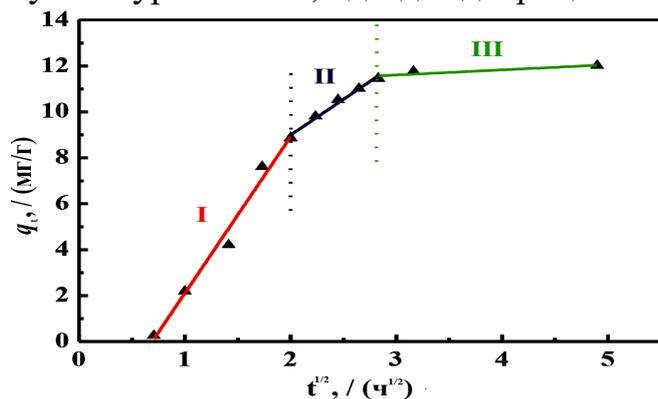
6-расмдан (а) кўриниб турибдики, НТО-1 нинг адсорбциясига эритманинг рН даражаси сезиларли даражада таъсир қилади ва рН 12,0 да максимал адсорбция қобилиятига эришилади.



6-расм. Li^+ нинг НТО-1 томонидан адсорбциясига рН (а) ва дозанинг (б) таъсири ва ҳарорат (с) ҳамда HCl концентрацияси (д) нинг ЛТО-1 дан Li^+ нинг адсорбциясига таъсири.

Адсорбцион самарадорлик адсорбент дозасининг ошиши билан ортди, лекин адсорбцион сиғим (q_{Li}) эса камайди. 6-расм (с), ЛТО-1 дан Li^+ нинг десорбцияси ҳарорат ошиши билан сезиларли ўсишни кўрсатди. Десорбция механизмига қараб, Li^+ десорбцияси самарадорлиги H^+ концентрацияси ортиши билан ортади. Шундай қилиб расмдаги натижалар билан мос келади. 6-расм (д) Ti^{4+} бирикмаларининг эриши ва йўқолиши HCl концентрациясининг ошиши билан кескин ортади. Шунинг учун адсорбентнинг барқарорлигини таъминлаш учун 0,25 мол/л HCl элюнет сифатида оптимал танловдир.

Адсорбциянинг кинетик параметрлари ва заррача ичидаги диффузия параметрларини ҳисоблаш асосида Li^+ нинг полипорали КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ-МЕ томонидан адсорбциясини псевдоиккинчи тартибли кинетик модел билан тасвирлаш мумкинлиги аниқланди. 7-расмда адсорбция жараёни уч босқичга бўлиб кўрсатилган, одатда адсорбция тезлиги паст бўлади.



7-расм. Заррача ичидаги диффузия моделидан фойдаланган ҳолда КМЦ-НТО-ДЭЭГ-МЕ микросфераси билан Li^+ адсорбциясининг чизикли аппроксимацияси

Уч фазанинг тарқалиши яхши ва уч фазанинг R^2 корреляция коэффициенти 0,989 дан юқори. I фаза эритмадан микрофера юзасига диффузияни, II фаза сирт орқали ғовакларга диффузияни, III фаза эса ғовакли микрофералар ичидаги диффузияни ифодалайди.

Уч фазанинг диффузия тезлиги константалари кетма-кет камаяди, бу Li^+ эритмадаги микрофералардаги адсорбция марказларига тобора қийинлашиб боришини кўрсатади. I фазанинг диффузия тезлиги константаси II ва III фазаларга қараганда анча юқори, яъни сиртдаги диффузия тезлиги микроферанинг ички қисмига қараганда анча юқори ва III босқич бу ҳолатга аниқлик киритувчи босқичдир.

9-жадвал

КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ-МЕ гранулалари томонидан Li^+ адсорбциясининг кинетик параметрлари

Экспериментал	Псевдобиринчи тартибли модел			Псевдоиккинчи тартибли модел		
	$q_e, /$ (mg/g)	$K_1, /$ (1/h)	R^2	$q_e, /$ (mg·g ⁻¹)	$K_2, /$ (g/mg·h)	R^2
12,02	13,10	0,373	0,994	12,90	0,0538	0,996

ЛТО-1 нинг маълум адсорбентлар билан қиёсий характеристикалари амалга оширилди, бу биз синтез қилинган адсорбент юқори ассимиляция тезлигига, юқори адсорбцион қобилиятига ва яхши селективликка эга эканлигини кўрсатди, айниқса, таркибида литий тутган сувдан литий олиш учун адсорбция-десорбция-регенерация хусусиятлари жуда яхши эканлиги аниқланди.

10-жадвал

Заррачалар ичидаги диффузия моделининг параметрлари

$K_{dif1}, /$ (mg/g·h ^{1/2})	r_1	$K_{dif2}, /$ (mg/g·h ^{1/2})	r_2	$K_{dif3}, /$ (mg/g·h ^{1/2})	r_3
4,583	0,996	2,518	0,998	1,018	0,989

Шундай қилиб, КМЦ-НТО-ДЭЭГ-МЕ адсорбентининг синтези бўйича олиб борилган тадқиқотлар 12,02 мг г⁻¹ ни ташкил этувчи Li^+ нинг юқори адсорбцион қобилиятини кўрсатди. КМЦ-НТО-ДЭЭГ-МЕ нинг адсорбцион ҳаракати заррачалар ичидаги диффузия модели ва псевдо-иккинчи тартибнинг кинетик модели билан яхши мос келади. Бундан ташқари, рН тадқиқотлари ушбу зарраларни рН 10-12 оралиғида самарали ишлатиш мумкинлигини тасдиқлади. Бундан ташқари, адсорбцияланган Li^+ билан КМЦ-НТО-ДЭЭГ-МЕ филтрлаш пайтида сувдан осонгина ажралади. Оддий тайёрлаш усули ва мукамал адсорбция қобилияти КМЦ-НТО-ДЭЭГ-МЕ адсорбентни доимий ишлашда самарали ва литийни ажратиш олишда фаоллиги юқори бўлганлиги учун истиқболли адсорбентлардан бирига айланишига имкон беради.

Диссертациянинг бешинчи «Таркибида литий сақловчи сувлардан адсорбция усули билан литий бирикмаларини олишнинг технологик тадқиқотлари» бобида Орол денгизи сувидан, синтез қилинган ЛТО-1

адсорбенти асосида адсорбция йўли билан литий хлорид эритмасини ҳосил қилгандан кейин литий карбонат ишлаб чиқариш технологияси келтирилган.

Литий карбонат, литий хлорид эритмасини натрий карбонат тузи билан нейтраллаб, сўнгра чўкмани ажратиб олиш йўли билан олинган. Кимё саноатида кўпинча суюқ ва қаттиқ фазаларни ажратиш чекланган босқич бўлганлиги сабабли, чўктириш ва филтрлаш тезлигини аниқлаш бўйича тадқиқотлар ўтказилди.

Суспензиянинг тиниклашиш даражаси бўйича тадқиқотлар 25 °С ҳарорат ва 200 сония давомида 100 мл ҳажмли ўлчов цилиндрида бутун баландлик бўйлаб см бўлинишлар билан амалга оширилди. Олинган маълумотлар ҳосил бўлган суспензияларнинг яхши ажралганлигини кўрсатди. Суспензияни тиниклашиши дастлабки 15-56 сонияда интенсив равишда давом этади ва сўнг секинлашади, 80-100 сониядан кейин эса деярли ўзгармайди. Шундай қилиб, 103 сониядан сўнг, тиниклик даражаси 86,3%, максимал тиниклик даражаси эса 200 сониядан сўнг 88,07% гача етади.

Литий карбонат чўкмасининг филтрланиш тезлиги вакуум филтр қурилмасида филтрлаш вақтини белгилаб, 200-500 мм см. ус. босимда аниқланди. Пулпанинг филтрланиш тезлиги жуда юқори ва 3011,67-3270,68 кг/м²·с ни 300 мм см. ус., 20-60 °С ҳарорат оралиғида филтрлаш тезлиги 500 мм см. ус., филтрланиш тезлиги 4200,56-4561,80 кг/м²·с га ошади.

Литий карбонатнинг таркиби ва хусусиятларини аниқлаш учун унинг физик-кимёвий хусусиятларини ўрганиш рентген, ИҚ спектроскопик, элементар рентгенофлуорисцент, дифференциал термал, микроскопик таҳлил усуллари ёрдамида амалга оширилди, бу олинган маҳсулотнинг ТУ 6-09-3728-83 талабларига мувофиқлигини тасдиқлади.

Лаборатория шароитида олинган натижалар Орол денгизи шўр сувидан литий карбонат ишлаб чиқаришнинг технологик схемасини ишлаб чиқиш, шунингдек, моддий оқимларни ҳисоблаш ва моддий балансни тузиш учун асос бўлиб хизмат қилади.

Технологиянинг моҳияти Орол денгизининг шўр сувидан литийни селектив адсорбциялаш, адсорбцияланган литийни хлорид кислота эритмасига десорбциялаш ва литийни натрий карбонат билан чўктиришдан иборат.

Тадқиқот давомида таркибида литий тутган Орол денгизининг шўр сувидан фойдаланилган (г/л): Li⁺ – 0,11, Na⁺ – 54,92, K⁺ – 3,67, Ca²⁺ – 0,80, Mg²⁺ – 10,25, В₂О₃ – 0,03, Cl – 70,90.

Таркибида литий сақловчи сув манбаларидан КМЦ-НТО-ДЭЭГ-МЕ адсорбентини олиш ва литийни адсорбцияси қуйидаги босқичлардан иборат:

- 1 мол Li₂CO₃ ва 1 мол TiO₂ анатаз турини мутлоқ этил спирти билан тахминан 2 соат давомида аралаштириш;

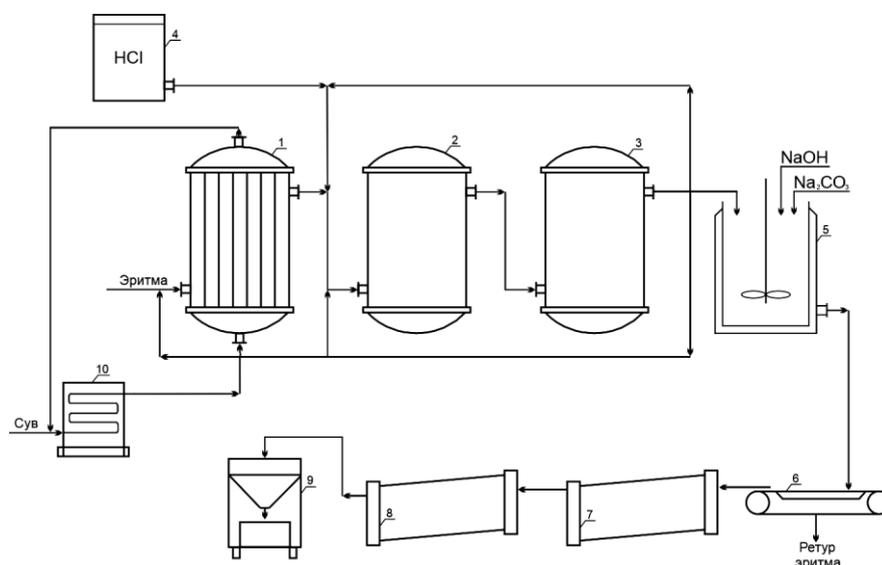
- 750 °С ҳароратда 7,5 соат давомида реакция оркали ЛТО-1 ни калцинациялаш ва ишлаб чиқариш;

- 100 мл деионизацияланган сувга Li₂CO₃ ва КМЦ қўшиб 6 соат давомида аралаштириш;

- Узлуксиз аралаштирилган ҳолда аралашмага 2 % ли FeCl_3 эритмасини томчилатиб тушуриш орқали КМЦ-ЛТО гранулаларини ҳосил қилиш;
- КМЦ-ЛТО гранулаларида поралар ҳосил қилиш учун этилен гликол диглисидил эфирининг (ДЭЭГ) 2% эритмасига тушириб 45°C ҳароратда 6 соат давомида ушлаб туриш;
- КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ гранулаларини филтрлаш ва 2% меламина эритмасига (МЕ) солиб $318,15\text{ K}$ ҳароратда 6 соат давомида доимий тезликда аралаштириш;
- 24 соат давомида 45°C да вакуумли қуриштиш ва КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ-МЕ адсорбентини олиш;
- Таркибида литий тутган сувдан литийни адсорбциялаш;
- Литийни хлорид кислота эритмасига десорбциялаш;
- Калциацияланган сода ёрдамида литий карбонатни чўктириш;
- тайёр маҳсулотни қуриштиш, қадоқлаш ва сақлаш.

8-расмда КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ-МЕ адсорбентини ишлаб чиқариш жараёнининг технологик схемаси кўрсатилган. ЛТО олиш технологияси куйидаги босқичлардан иборат.

Li_2CO_3 , анатаза типидagi TiO_2 ва $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ аралаштиргичли реакторга бериледи (1-босқич). Li_2TiO_3 адсорбентини олиш учун аралашма 750°C да калциация печида калцинланади (2-босқич). Шундан сўнг ҳосил бўлган маҳсулот майдалаш қурилмаси ёрдамида майдаланади (3-босқич). Майдаланган Li_2TiO_3 адсорбенти аралаштиргичли идишга солинади ва КМЦ қўшилиб аралаштирилади ва желега ўхшаш масса ҳосил қилинади (4-босқич).



8-расм. Орол денгизи суви таркибидан Li_2CO_3 олишнинг технологик схемаси

1 - иссиқлик алмаштиргич, 2, 3 - адсорбция-десорбция қурилмалари, 4 - хлорид кислотаси учун идиш, 5 - аралаштиргичли реактор, 6 - лентали вакуум филтр, 7 - қуриштиш барабани, 8 - совутиш барабани, 9 - қадоқлаш қурилмаси, 10 - топка печь.

Ҳосил бўлган массани гранулалаш учун 2 % ли FeCl_3 эритмасига томчилатиб бериледи (5-босқич). Бундан ташқари, гидроксил гуруҳини тўлиқ ўзгартириш учун тайёрланган КМЦ-ЛТО микросфералари 2% этилен гликол

диглисидил эфири (ДЭЭГ) таъсир эттирилади (6-босқич). Тўлиқ ўзаро боғланишни таъминлаш учун КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ гранулалари 2% меламина (МЕ) эритмасига солинади (7-босқич). Шундан сўнг, ҳосил бўлган КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ-МЕ адсорбенти лентали вакуум филтрга берилади (8-босқич). Филтрланган КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ-МЕ адсорбент вакуумли курутгичга киритилади (9-босқич). Курутилган КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ-МЕ адсорбенти қадоқлашга юборилади (10-босқич).

Таркибида литий тутган сувдан литий карбонат олишнинг технологик схемаси тўлиқ ишлаб чиқилган. Ушбу технологик схема асосида 99,5 % тозаликдаги техник Li_2CO_3 олиш имкони мавжуд бўлади.

8-расмда таркибида литий сақловчи сувлардан литий карбонат олишнинг технологик схемаси кўрсатилган. Орол денгизи суви таркибидан Li_2CO_3 олишнинг технологик жараёни қуйидаги асосий босқичлардан иборат. Таркибида литий тутган сувларни йиғиш; литийнинг селектив адсорбцияси; литийнинг хлорид кислота эритмасига десорбцияси; литий карбонатнинг чўкиши; чўкмага тушган литий карбонат тузларини ажратиш; нам литий карбонат кристалларини қуриштириш; олинган маҳсулотни қадоқлаш ва сақлаш.

Таркибида литий сақловчи шўр сув иситиш учун иссиқлик алмашилиш қурилмасига берилади (1-босқич), шундан сўнг адсорбция-десорбция қурилмаларига узатилади (2-3 босқич). Адсорбент литий билан тўйингандан сўнг, литий адсорбция-десорбция бирлигида хлорид кислота эритмасига десорбцияланади (2-3 босқич). Десорбцияланган литийли эритма калцинирланган сода ёрдамида литий карбонатни чўктириш учун реакторга юборилади (5-босқич). Литий карбонатли пулпа таркибида литий карбонатни суюқ фазадан ажратиш олиш учун лентали вакуум филтрга юборилади (6-босқич). Шундан сўнг ажратиш олинган нам литий карбонат қуриштириш учун барабанли курутгичга ўтказилади (7-босқич). Курутилган литий карбонат совутиш барабанидан совиган ҳолда чиқади (8-босқич). Курутилган ва совитилган литий карбонат қадоқлаш қурилмасига юборилади.

ХУЛОСА

1. Автоклав режимида Хандиза конининг рух концентратини хлорид кислота билан парчаланиш жараёнини ўрганиб, хом ашё таркибидаги кремний оксиди, кўрғошин бирикмалари ва бошқа элементларнинг аралашмалари эриётган рух концентратининг дозаларига ёпишиб чўкмалар ҳосил қилиши аниқланди. Парчаланиш даражаси 75,45 % дан ошмайди. Рухни хлорид кислота эритмасига ажратиш олиш жараёнига қўшимчаларни тасирини камайтириш учун Хандиза конининг майдаланган рух концентратларини 300-500 °С да дастлабки куйдириш йўли билан аралашмалардан тозалаш усули таклиф қилинди.

2. 500°С да куйдирилган рух концентратни 28% хлорид кислота билан $\text{Zn}:\text{HCl} = 1:1,1$ нисбатда ва автоклав режимида 70, 80 ва 90 °С ҳароратларда парчаланиш жараёнининг кинетик тадқиқотлар натижасида аниқландики,

жараён аввал кинетик ўлчамда, кейин эса диффузия жараёни кечади. Жараён биринчи тартибли тенглама бўйича давом этади ва Аррениус тенгласига

бўйсунди,
$$K = 3,08546 \cdot 10^{4134,64} T$$
 тенгламада ифодаланади. Концентратни эхтимолий фаолланиш энергияси 0,97 кКал/мол ёки 4,05 кДж/мол.

3. 500°C да куйдирилган рухли концентратни хлорид кислота билан парчаланиши ўрганилиб, жараённинг оптимал технологик кўрсаткичлари аниқланди: хлорид кислота концентрацияси 28%, стехиометрик норма Zn:HCl = 1:1,1, ҳарорат 80 °C, босим 17 Атм, жараён давомийлиги 10 соат, бунда концентратни парчалаш даражаси 90% дан баланд бўлади.

4. Рух хлорид эритмаларини калций гипохлорит ёрдамида темир аралашмаларидан тозалаш бўйича тадқиқотлар оптимал нисбатлари Fe:Ca(ClO)₂ / HCl:CaO = 1: 1,05 / 1: 1,05 эканлиги аниқланди, бунда эритмани темирдан тозаланиш даражаси 98,24 %ни ташкил қилади ва унинг эритмадаги миқдори 0,0115 % дан ошмайди. Шу билан бирга, эркин хлорид кислотаси деярли мавжуд эмас, аммо катта миқдорда калций мавжуд, уни тозалаш учун оптимал нисбат CaO:Zn(OH)₂ = 1:1,1 эканлиги аниқланди.

5. Хандиза конининг рух сақловчи концентратини рух хлоридга қайта ишлаш жараёнининг моддий баланси ишлаб чиқилди. Ушбу технология «Навоий кон-металлургия комбинати» АЖ да тажриба – саноат шароитида синовдан ўтказилди ва ГОСТ 7345-78 марка А талабларига тўлақонли жавоб берувчи, (масс.%): ZnCl₂-98,27; Fe-0,027; Ca-0,0143; Cu-0,0018; Cd-0,0009; Pb-0,0015; K-0,00088; H₂O-1,623 таркибли рух хлориди олинди.

6. Орол денгизи сувининг кимёвий таркиби ва физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш натижасида сув таркибида литийнинг миқдори 0,11 г/л ва захирада 19,82 миллион тонна литий хлорид хисобида литий мавжудлиги аниқланди. Сувнинг умумий қаттиқлиги 1195,00 мг-экв/л, карбонат қаттиқлиги 13,00 мг-экв/л, биологик қаттиқлиги 120,50 мг O₂/л, хлорид-сулфат сифатида характерланади. 20 °C да зичлик 1,115 г / см³, қовушқоқлиги эса 1,633 мПа·с ни ташкил этади. Орол денгизи тузли суви саноат миқёсида литий ишлаб чиқариш учун яроқлилиги аниқланди.

7. Литий-титан ионли элаклар (LiTi₂O₄ и H_{0,23}Li_{0,77}Ti₂O₄) ёрдамида литийни ажратиб олиш даражасини ўрганиш натижасида жараённи кимёвий жихатдан мақсадга мувофиқлиги аниқланди. Ион-элаклардаги литий ионлари X⁺ билан ақин катталиққа, юқори алмашиниш селективлигига ва регенерация қобилиятига эга. Шу билан бирга, ионли элакларда литийнинг кимёвий тузилиши ион алмашинуви вақтида бузилмайди ва 1-циклда 1 г ионли элакда (мг/г) 9,5 мг литий ушлаб қолиш қобилиши мумкин.

8. КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ-МЕ адсорбентлари темир хлорид ва меламин билан ўзаро боғланган натрий карбоксиметилселлюлоза биополимери ёрдамида гидротермал усул (ЛТО-2) ва модификацияланган қаттиқ фазали калцинация (ЛТО-1) ёрдамида ишлаб чиқилган ва синтез қилинган. ЛТО-1 нинг ўртача заррачалар ҳажми (3,769) бўлиб, ЛТО-2 га нисбитан кичик (92,642 µм), ЛТО-1 нинг адсорбцион хусусиятлари ЛТО-2 га қараганда юқори эканлиги, ЛТО-1

нинг адсорбцион қуввати ЛТО-2 га нисбатан тахминан 2,6 баравар юқори эканлиги аниқланди.

9. ЛТО-1 нинг адсорбцион хусусиятларига эритманинг рН қиймати сезиларли таъсир кўрсатиши ва рН=12 да максимал адсорбцион қувватга эришилганлиги кўрсатилган. Оптимал шартлар адсорбент дозаси 2,0 г/л, рН=12 бўлиб, унда 20 мг/л литий ўз ичига олган эритмадан литийни адсорбциялаш учун самарадорлик деярли 100% га яқин бўлади. КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ-МЕ адсорбентининг адсорбцион сиғими 12,02 мг/г ни ташкил қилади ва адсорбция ҳаракати ички заррачалар диффузия модели ва псевдо-иккинчи тартибли кинетик модел билан яхши мос келади.

10. Литий карбонат ишлаб чиқариш босқичида суюқ ва қаттиқ фазаларни ажратиш жараёнини ўрганиш шуни кўрсатдики, суспензиянинг тиниқланиши биринчи дақиқада энг интенсив равишда содир бўлади ва 80-100 сониядан кейин деярли ўзгармайди, 200 сониядан кейин максимал тиниқланиш даражаси 88,07% ни ташкил этган вақтда 86,3% ни ташкил этади. Филтрлаш тезлиги 300 мм см. ус., 20-60 °С ҳарорат оралиғида 3011,67-3270,68 кг/м²·с ни ташкил этади.

11. Орол денгизи шўр сувидан адсорбцион усулда литий карбонат олишнинг технологик схемаси ишлаб чиқилди. Литий карбонат ишлаб чиқариш технологиясининг алоҳида босқичлари лаборатория, модел ва тажриба-саноат қурилмаларида синовдан ўтказилди, улар Орол денгизи литий сақловчи шўр сувларини қайта ишлаш ва литий карбонат олиш жараёни учун аниқланган оптимал технологик параметрларни тасдиқлади.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.02/05.05.2023.К/Т.35.02
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ИНСТИТУТЕ
ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

САМАДИЙ МУРОДЖОН АБДУСАЛИМЗОДА

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЛИТИЯ
НА ОСНОВЕ СОЛЕННЫХ ВОД АРАЛЬСКОГО МОРЯ И ХЛОРИДА
ЦИНКА ИЗ СЫРЬЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ
ХАНДИЗА**

02.00.13–Технология неорганических веществ и материалы на их основе

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА НАУК (DSc)
ПО ТЕХНИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Тема диссертации доктора наук (DSc) зарегистрирована в Национально-академической комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером В2023.1.DSc./Т495.

Диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета www.iobh.uz и на информационно-образовательном портале «ZiyoNets» по адресу www.ziyoNet.uz.

Научный консультант:

Наматов Шифоат Сагдуарович

доктор технических наук, профессор, академик

Официальные оппоненты:

Шарафитдинов Улутбек Тиматович

доктор химических наук, профессор

Рейван Ахмед Мамбетсаримович

доктор технических наук, профессор, академик

Шеркушев Дониёр Шермаханович

доктор технических наук, профессор

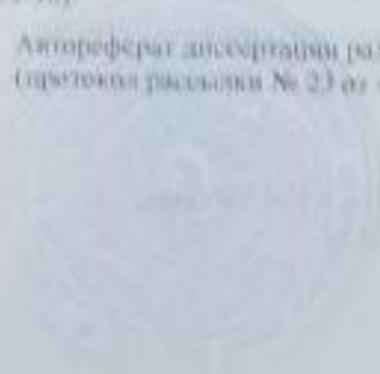
Ведущая организация:

Ферганский политехнический институт

Защита состоится «10» июля 2024 г. в «14⁰⁰» часов на заседании Научного совета DSc.02/05.05.2023.К/Т.35.02 при Институте общей и неорганической химии по адресу: 100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улутбека, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-66; факс: (+99871) 262-79-90; e-mail: iobh@iobh.uz

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Института общей и неорганической химии за № 23, с которой можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре (100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улутбека, 77-а). Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90.

Автореферат диссертации разослан «24» июня 2024 года
(протокол рассылки № 23 от «24» июня 2024 г.)



Н.Х. Усайбаев

Председатель научного совета по присуждению ученых степеней, д.т.н., старший научный сотрудник

Ж.С. Шукриев

Ученый секретарь научного совета по присуждению ученых степеней, д.т.н., старший научный сотрудник

В.Н. Гуров

Председатель научного комитета по присуждению ученых степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора наук (DSc))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире с развитием безотходных технологий и нанотехнологий, совершенствованием существующих промышленных производств и переходом на «зелёную энергетику» непрерывно растёт потребность в доступных и дешёвых химических соединениях. Хлористый цинк является важным сырьевым материалом в гальванических батарейках, для подпитки тканей и картонов, в качестве зубных цемента и антисептика и для повышения качества паяльных работ. А литий и его соединения широко применяются в производстве стекла и керамики, смазочных материалов, аккумуляторов, хладагентов, химических реагентов и других отраслях промышленности. В этом аспекте особое научное и практическое значение приобретает обеспечение промышленности хлоридом цинка и карбонатом лития.

В мировом масштабе ведущими научными центрами ведутся ряд научных исследований, направленных на переработку цинксодержащих руд и концентратов, очистку их составов, разработку эффективного способа извлечения цинка и получению соединений лития из жидких и твердых литийсодержащих сырьевых ресурсов. В связи с этим, отдельное внимание уделяется к переработке полиметаллических руд и их концентратов, очищению от сопутствующих примесей, разработке технологии получения хлористого цинка, изысканию жидких и твердых ресурсов лития, получению на их основе хлорида и карбоната лития, производстве в промышленном масштабе соединений лития из водных ресурсов океан, морей, соляных озер и различных твердых минералов.

В республике достигнуты определенные научные и практические результаты по получению цинка и цинковых солей путем переработки полиметаллических руд, а также с применением аналитических методов по извлечению соединений лития из вод Аральского моря. В частности, особо отметить оксида цинка, фосфата цинка и соединений лития. В третьем направлении новой стратегии развития Узбекистана на 2022-2026 годы отмечены важные задачи, такие как «...продолжение реализации промышленной политики, направленной на обеспечение стабильности национальной экономики, увеличение доли промышленности в валовом внутреннем продукте и увеличение объема промышленного производства в 1,4 раза...»¹. В этой связи имеет важное значение разработка рациональной, экономически эффективной технологии получения очищенного хлористого цинка из цинксодержащих концентратов месторождения Хандиза и синтез приемлемых адсорбентов для извлечения лития из соленых вод Аральского моря, а также получение карбоната лития.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития Нового

¹ Указ Президента Республики Узбекистан «Новая стратегия развития Республики Узбекистан на 2022-2026 годы»

Узбекистана на 2022-2026 годы» и Постановлениях Президента Республики Узбекистан ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», ПП-4937 от 13 февраля 2021 года «О мерах по реализации инвестиционной программы Республики Узбекистан на 2021-2023 годы», ПП-4992 от 13 февраля 2021 года «О мерах по дальнейшему реформированию и финансовому оздоровлению предприятий химической промышленности, развитию производства химической продукции с высокой добавленной стоимостью», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии в республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий в республике VII «Химические технологии и нанотехнологии».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации². Научные исследования, направленные на переработке цинксодержащих руд и концентратов и разработке технологии получения солей цинка, а также извлечение соединений лития из водных и твердых сырьевых материалов осуществляются в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе в Oak Ridge Laboratory (США), Tainjin University of Science and Technology (Китай), Universit'e Paris-Est (Франция), Campus Universitaire (Тунис), University of Parma (Италия), United Arab Emirates University (ОАЭ), Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (Южная Корея), Российском химико-технологическом институте имени Д.И.Менделеева (Россия), Институте общей и неорганической химии (Узбекистан) других стран ведутся исследования по переработке цинксодержащего сырья и извлечению соединений лития из водных растворов и твердых минералов.

В результате научных исследований, проведенных в мировых ведущих центрах по получению цинковых солей из цинксодержащих руд и извлечению соединений цинка из различных сырьевых источников получены ряд научных результатов, в том числе, путем ступенчатого биоокисления сульфидной комплексной руды, содержащей сфалерита, пирита и галенита и кислотной промывкой получены соединений свинца, меди и цинка (Технологический университет Чэнду, Китай); синтезирован концентрированный цинк путем очистки, промывки и электролиза цинкового концентрата (Уральский технический университет, Россия); цинксодержащий концентрат и обожженный материал серии ZnS получен в основном путем флотационного обогащения полиметалльных руд и прокалкой при 800-1100°C (FURUYA METAL Co. Ltd, Япония); усовершенствована технология извлечения соединений лития из геотермальных вод с использованием адсорбентов из алюминиевых сплавов (Oak Ridge Laboratory,

² Обзор зарубежных исследований по теме диссертации разработано на основе <http://www.scholar.google.com>, <http://www.sciencedirect.com> и других источников.

США); разработаны технологии извлечения лития методами испарения жидкости, осаждения, экстракции, нанофильтрации, мембранными, электролизными и конверсионными методами (Тяньцзиньский университет науки и технологий, Китай).

В мире с применением современных методов переработки различных цинксодержащих и литиевого сырья различного состава проводятся следующие исследования по приоритетным направлениям совершенствования технологий производства хлорида цинка и карбоната лития, в том числе: разложение цинкового концентрата соляной кислотой и очистка полученной суспензии от сопутствующих примесей; определение кинетических показателей в процессе получения раствора хлорида цинка; разработка и синтез адсорбентов для извлечения лития из жидких и твердых источников, содержащих литий; синтез адсорбента и разработка технологической схемы получения карбоната лития из морской соленой воды

Степень изученности проблемы. В научно-технической литературе по переработке цинксодержащих руд в металлический цинк, сульфат цинка и другие соединения проведены научные исследования, такими учеными как Н.В.Марченко, Е.П.Вершинина, Э. М.Гильдебрандт, М.Е.Позин, Yan Li, Anhuai Lu, Song Jin, И.В. Родин, В.М. Гудкевич, Ж.Б.Махмаёров, М.Н.Набиев, Р.Г.Осичкина, а по технологиями производства цинка гидрометаллургическим способом и реакциями, происходящими в процессах занимались М.М.Лакерник, Г.Н. Пахомова, А.П.Снурников, В.Я. Зайцев, Е.В. Маргулис. Ими синтезированы цинковые соединения, катализаторы и ингибиторы, применяемые в химической промышленности, медицине, биотехнологии, микробиологии, пищевой отрасли и других областях промышленности.

Yingchun Xie, M.S.Kim, R.R.Srivastava, G.Grosjean, V.Flexer при извлечении лития из морской воды, рассола и гидротермальных вод применяли экстракцию с помощью растворителей и осаждения, селективное мембранное разделение, электродиализ, ионный обменный и адсорбционный методы, R.Chitrakar, B.Swain, Tianlong Deng применяя литий-ионных сит ионный обменный и адсорбционный методы.

Вышеприведенными учеными не проведены научные исследования по разработке технологии переработки цинксодержащей руды и концентрата месторождения Хандиза в хлорид цинка и извлечения соединений лития из водных ресурсов Аральского моря. В данной диссертационной работе выполненные исследования позволили разработать научную основу и технологии переработки цинкового концентрата в хлорид цинка на автоклавной установке по высоким давлением и очистки от сопутствующих примесей, а также синтезировать состав адсорбентов для извлечения лития из соленой воды Аральского моря и разработать технологическую схему карбоната лития.

Связь диссертационного исследования с тематическим планом научно-исследовательских работ. Диссертационное исследование выполнено в соответствии планом научно-исследовательских работ

Ташкентского химико-технологического института в рамках совместного Узбекско-Китайского прикладного проекта АЛ-59-21122092 «Основы технологии экологически чистого и эффективного извлечения лития из жидких литиевых ресурсов соленого озера Аральского моря с помощью шпинельного ионного сита» (2023-2024 гг.).

Целью исследования является разработка технологии переработки цинксодержащей руд и концентрата месторождения Хандиза в хлорид цинка и извлечения соединений лития из водных ресурсов Аральского моря.

Задачи исследования:

определение химического и минералогического состава цинксодержащего сырья месторождения Хандиза;

исследование процесса разложения цинксодержащего сырья месторождения Хандиза соляной кислотой;

изучение влияния процесса термической обработки на технологические показатели процесса разложения цинкового концентрата соляной кислотой;

установление кинетических характеристик и влияния технологических параметров на процесс получения хлористого цинка.

разработка технологической схемы, расчет материального баланса
определение предварительных технико-экономических показателей процесса получения хлорида цинка из цинкового концентрата Хандиза;

разработка состава и синтез адсорбентов для извлечения лития из соленой воды Аральского моря;

установление адсорбционных свойств и физико-механических характеристик синтезированных адсорбентов;

разработка технологической схемы получения адсорбента и карбоната лития из соленых вод Аральского моря адсорбционным методом и отработка отдельных стадий процесса в опытных условиях.

Объектом исследования являются цинксодержащая руда месторождения Хандиза, соляная кислота, раствор хлористого цинка, технический хлористый цинк, вода Аральского моря, адсорбенты, карбонаты натрия, лития.

Предметом исследования являются процессы разложения цинксодержащего концентрата соляной кислотой, получения технического хлористого цинка, а также разработка технологической схемы извлечения карбоната лития из соленой воды Аральского моря адсорбционным методом.

Методы исследований. В диссертации использованы методы химического, физико-химического, рентгенографического, ИК-спектроскопического, масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой (ИПС), атомно-адсорбционный спектроскопии и сканирующий электронно-микроскопического (СЭМ) анализов.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

впервые доказано, что при разложении прокаленной при 500°C цинкового концентрата соляной кислотой степень разложения цинка повышается с 68,45% до 90,05%, а растворимость кальция, меди, свинца,

молибдена, кадмия и кремния уменьшается в несколько раз;

синтезирован хлорид цинка с чистотой 97,7% на основе разложения цинкового концентрата соляной кислотой на автоклавной установке под высоким давлением и разработана технология его получения;

впервые синтезирован адсорбент LiTi_2O_4 (LTO-1) методом твердофазной модификации смеси из карбоната лития и оксида титана в присутствии абсолютного этилового спирта при 1023К;

разработана композиция сферической КМЦ-LTO-ДЭЭГ-МЕ, устойчивой среде соляной кислоты и абсорбционной емкостью 12,02 мг/г путем обработки порошкового адсорбента LTO-1 раствором, состоящей из карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), хлорида железа, диэтилен гликол глицидил эфира (ДЭЭГ), меламина (МЕ);

разработана технология карбоната лития методами адсорбции лития из воды Аральского моря композицией КМЦ-LTO-ДЭЭГ-МЕ, солянокислотной десорбции и осаждения карбонатом натрия.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

усовершенствованы способы интенсификации процесса солянокислотного разложения путем высокотемпературной прокалики цинксодержащего концентрата месторождения Хандиза;

разработана технология получения технического хлористого цинка на основе разложения на автоклаве цинкового концентрата соляной кислотой;

технология получения хлористого цинка апробирована на АО «Навоийский горно-металлургический комбинат» и на основе хлористого цинка синтезирован обезвоживающий реагент и катализатор;

обоснованы потери оксида титана в процессе десорбции с использованием биополимера карбоксиметилцеллюлозы натрия;

синтезирован адсорбент, обладающей устойчивостью по отношению кислотной среде и разработана технология извлечения лития из вод Аральского моря и получения карбоната лития.

Достоверность результатов исследования. Результаты современных химических и физико-химических методов анализа, а также технологии получения адсорбента КМЦ-LTO-ДЭЭГ-МЕ и карбоната лития подтверждены испытаниями на модельных установках АО «Навоийский горно-металлургический комбинат».

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований заключается в том, что заложены основы для получения важных для экономики страны импортозамещающих продукции – хлористого цинка и карбоната лития.

Практическая значимость результатов исследований заключается в установлении закономерности при термической обработке цинксодержащего концентрата месторождения Хандиза и процесса его разложения соляной кислотой, очистке растворов хлорида цинка от примесей и получении чистого хлористого цинка, а также синтезе адсорбента для извлечения соединений из соляных вод Аральского моря, способа активации адсорбента, адсорбции лития на адсорбентах, извлечении лития из насыщенного

адсорбента методом десорбции и осаждении лития из раствора седиментационным методом.

Практическая значимость результатов исследования заключается в повышении реакционной способности цинкового концентрата месторождения Хандиза на основе его обжига, выделении хлористого цинка из образующегося раствора хлорида цинка при разложении автоклавной установке соляной кислотой, а также синтезе адсорбента КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ-МЕ и адсорбции лития и соляной вод Аральского моря, десорбции лития из адсорбента в раствор соляной кислоты, разработке технологии извлечения карбоната лития из раствора карбонатом натрия, тем самым служит для обеспечения потребности страны ценными химическими продуктами.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов по разработке технологии переработки цинкового концентрата месторождения Хандиза на хлористый цинк и извлечения соединений лития из соляных вод Аральского моря:

технология получения адсорбента КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ-МЕ на основе карбоксиметилцеллюлозы, оксида литий-титана, диэтилен гликол глицидил эфира и меламина включена в «Перечень перспективных разработок на АО «Навоийский горно-металлургический комбинат» на 2026-2030 годах» (справка АО «Навоийский ГМК» №23/01-01-07/65 от 15 февраля 2024 года). В результате появилась возможность получения адсорбента с селективным извлечением лития из вод Аральского моря;

синтез карбоната лития из воды Аральского моря адсорбционным методом включен в «Перечень перспективных научных разработок для реализации в 2026-2030 годах» на АО «Навоийский горно-металлургический комбинат» (Справка № 01-01-07/65 от 15.02.2024 АО «Навоийский горно-металлургический комбинат»). В результате установлена возможность получения из вод Аральского моря карбоната лития для аккумуляторов.

технология получения карбоната лития из воды Аральского моря включена в «Перечень перспективных научных разработок для реализации в 2026-2030 годах» на АО «Навоийский горно-металлургический комбинат». (Справка АО «Навоийский горно-металлургический комбинат» от 15 февраля 2024 г. № 07/65). В результате будет налажено производство карбоната лития из вод Аральского моря.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были доложены и обсуждены на 12 международных и 11 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликованы 36 научных работ. Из них 13 научных статей, в том числе 6 в республиканских и 7 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертации (DSc).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 183 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность темы диссертации, охарактеризованы цель и задачи, объекты и предметы исследования, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследований, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыты теоретическая и практическая значимость результатов диссертации, сделаны выводы о перспективах внедрения в практику полученных результатов и даны сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «Современное состояние в области получения соединений цинка и лития», являющейся литературным обзором, приводятся сведения о применении, спросе и масштабах производства хлористого цинка и соединений лития, рассматриваются материалы научно-исследовательских работ и способы их получения. Освещены работы по очистке растворов хлористого цинка, существующие методы извлечения лития из жидких и твердых литийсодержащих природных источников. На основе анализа литературного материала сформулированы цели задачи исследования.

Вторая глава «Исследование процессов получения хлористого цинка из цинкосодержащего сырья» посвящена установлению оптимальных технологических параметров разложения цинкового концентрата месторождения Хандиза соляной кислотой. Исследования проводили с исходной цинкосодержащей рудой месторождения Хандиза, содержащей 4,95-5,15% Zn и цинковым концентратом, содержащим 39,45-40,50 % Zn.

Химический анализа показал, что руда месторождения Хандиза имеет сложный состав. Большинство элементов находится в виде изоморфной смеси из сульфидов. Согласно спектрального анализа, основными элементами руды, являются кремний, цинк, алюминий, железо, медь. Содержания натрия, калия и магния находятся в пределах от 1,0 до 3,0%. Остальные элементы составляют десятые и сотые доли процентов.

В табл. 1 приведены усредненные данные спектрального анализа цинкового концентрата месторождения Хандиза. Полученные результаты указывают на снижение содержания силикатов, алюминия, железа и повышение в концентрате цинка и меди. При незначительном повышении содержания меди, содержание цинка повышается до 25-40%.

Таблица 1

Результаты спектрального элементного анализа состава цинкового концентрата месторождения Хандиза

№ проб	Si, %	Zn, %	Al, %	Ca, %	Na, %	K, %	Fe, %	Mg, %	Mn, %	V, %	Ti, %	Cu, %	Pb, %	Bi, %	Sb, %	Zr, %
1	15	25	0,1	0,01	0,3	1	1	0,2	0,04	0,002	0,004	3	0,5	0,005	0,006	-
2	15	30	1,0	0,02	0,2	3	3	0,3	0,04	0,004	0,01	3	1,0	0,006	0,03	0,002
3	15	30	0,1	0,02	0,3	2	2	0,2	0,04	0,003	0,003	4	1,0	0,006	0,04	-
4	15	40	0,2	0,02	0,3	3	3	0,2	0,04	0,004	0,004	6	3,0	0,006	0,04	-

Изучено влияние соотношения Zn:HCl от 1:0,8 до 1:1,5 на химический состав жидкой и твердой фаз при использовании 28 %-ной соляной кислоты и продолжительности процесса 10 часов. Было показано, что со снижением соотношения Zn:HCl с 1:0,8 до 1:1,5 при разложении концентрата содержание всех компонентов в жидкой фазе снижается. Степень извлечения цинка с 62,60% повышается до 75,45%. При этом твердая фаза обогащается кремнием. Остальные компоненты в составе твердой фазы монотонно снижаются, включительно хлора.

В связи с низкой степенью извлечения цинка из цинкового концентрата соляной кислотой, с целью повышения этого показателя, исследовано влияние предварительного обжига на технологические показатели процесса извлечения цинка.

Изучено влияние температуры предварительной прокалки концентрата Хандиза на показатели степени извлечения цинка и состав фаз при соотношении Zn:HCl = 1:1,1, концентрации соляной кислоты 28% и продолжительности процесса извлечения 10 часов. Повышение температуры прокалки с 300 до 500°C повышает незначительно содержание цинка с 14,831% до 15,346% и практически не влияет на степень извлечения. Хотя прокалка снижает содержание Ca, Cu, Cd, Pb, K, Mo и повышает содержание железа с 0,476% до 0,687%.

Более существенно сказывается прокалка на изменения состава твердой фазы. Повышение температуры способствует увеличению содержаний кальция, железа, меди кадмия, свинца, калия, молибдена и снижению содержания кремния с 37,241% до 27,180% цинка с 12,765 до 9,720%. При этом содержание хлора снижается с 1,752% до 1,702%.

Для научного обоснования процесса получения хлористого цинка из прокаленного цинкового концентрата месторождения Хандиза необходимы данные кинетического характера. Для этого изучено влияние температуры и продолжительности процесса автоклавного (17 атм.) извлечения цинка в 28 %-ном растворе соляной кислоты при соотношении Zn:HCl=1:1,1. Переменными параметрами были температура 70, 80 и 90°C и продолжительность процесса выщелачивания от 1 до 10 часов (табл. 2).

Таблица 2

Влияние температуры и продолжительности процесса выщелачивания цинка из прокаленного цинкового концентрата

№	Время, час	Степень извлечения, %		
		70°C	80°C	90°C
1	1	14,37	14,80	14,94
2	2	27,18	28,00	28,28
3	3	38,45	39,60	39,99
4	4	48,55	50,00	50,50
5	5	57,87	59,60	60,18
6	6	66,23	68,20	68,78
7	7	74,00	75,80	76,40
8	8	80,43	82,30	82,88
9	9	85,00	87,5	87,80
10	10	88,33	90,01	90,48

Из табл. 2 видно, что повышение температуры процесса извлечения цинка в солянокислый раствор не оказывает существенного влияния на степень извлечения. Так, при продолжительности процесса 6 часов при температуре 70°C степень извлечения цинка в раствор составляет 66,23%, при 80°C - 68,20% и при 90°C - 68,78%. Это указывает на то, что повышение температуры выше 80°C нежелательно.

На степень извлечения цинка в солянокислый раствор более существенно оказывает продолжительность процесса. При температуре 70°C увеличение продолжительности процесса выщелачивания с 6 часов до 8 и 10 часов степень извлечения повышается с 66,23% до 80,43% и 88,33%, соответственно. При 80°C эти показатели равны 68,20%, 82,30% и 90,01% и при 90°C, 68,78%, 82,88% и 90,48%, соответственно

На основе полученных данных рассчитаны скорости реакции и энергии активации процесса извлечения цинка из цинкового концентрата соляной кислотой. Выявлено, что с повышением температуры увеличивается и константа скорости реакции взаимодействия цинкового концентрата с соляной кислотой. Особенно это наглядно ощутимо в кинетической области, где температура 343 и 353 К играют доминирующую роль, далее в диффузионной области с 363 К и температура практически не влияет на константу скорости реакции.

Константа скорости реакции извлечения цинка подчиняется уравнению Аррениуса и выражается следующим эмпирическим уравнением:

$$K = 3,08546e^{-5} \cdot \exp(4134,64/T) \quad \text{или} \quad K = 3,08546e^{\frac{4134,64}{T}}$$

В пределах 343-363 К значение кажущейся энергии активации E_a цинкового концентрата составляет 0,48 и 1,45 ккал/моль или 2,01 и 6,09 кДж/моль, а среднее значение $E_{a,ср.}$ составляет 0,97 ккал/моль или 4,05 кДж/моль, соответственно.

Показатели энергии активации свидетельствуют о достаточной реакционной способности цинкового концентрата. Изучено влияние отношения Zn:HCl от 1:0,8 до 1:1,5 на химический состав жидкой и твердой фаз при использовании 28 %-ной соляной кислоты и продолжительности процесса 10 часов. Полученные данные приведены в табл. 3.

Со снижением соотношения Zn:HCl с 1:0,8 до 1:1,5 содержание всех компонентов в жидкой фазе снижается. Так, содержание Zn снижается с 15,592% до 11,348%, Ca с 0,314% до 0,181%, Fe с 0,637 до 0,3657% и так наблюдается для остальных элементов. При этом содержание Cl незначительно повышается с 22,21% до 23,72%, содержание свободной HCl с 2,19 до 9,84%, степень извлечения Zn с 71,22% повышается до 90,10%. Твердая фаза обогащается кремнием. При соотношении 1:0,8 содержание Si составляет 24,69%, а при 1:1,5 достигает 29,47%. Остальные элементы в составе твердой фазы монотонно снижаются, включая Cl.

В табл. 4 приведены данные по влиянию температуры предварительной прокалки цинкового концентрата Хандиза на степень извлечения элементов из концентрата при соотношении Zn:HCl = 1:1,1, концентрации соляной

Таблица 3

Влияние соотношения Zn:HCl на химический состав жидкой и твердой фаз при получении хлористого цинка из прокаленного концентрата (концентрация HCl - 28%, продолжительность - 10 часов)

№	Zn:HCl	Химический состав жидкой фазы, масс. %										Свободный HCl, %	Степень перехода Zn в раствор, %
		Zn	Ca	Fe	Cu	Cd	Pb	K	Mo	Cl	H ₂ O		
1	1:0,8	15,59	0,314	0,637	0,437	0,224	1,654	0,521	0,018	22,21	57,48	2,19	62,60
2	1:1,0	15,00	0,256	0,520	0,356	0,182	1,348	0,425	0,015	22,24	58,57	3,45	65,43
3	1:1,1	14,71	0,234	0,476	0,326	0,167	1,235	0,389	0,013	22,32	59,03	4,08	68,45
4	1:1,2	13,70	0,218	0,443	0,303	0,156	1,149	0,362	0,013	22,48	59,93	5,55	71,15
5	1:1,3	12,81	0,204	0,414	0,284	0,145	1,075	0,339	0,012	22,74	60,71	6,94	73,00
6	1:1,4	12,04	0,192	0,389	0,266	0,137	1,009	0,318	0,011	23,15	61,39	8,36	74,30
7	1:1,5	11,34	0,181	0,367	0,251	0,129	0,951	0,300	0,010	23,72	62,00	9,84	75,45
№	Zn:HCl	Химический состав твердой фазы, масс. %											
		Si	Zn	Ca	Fe	Cu	Cd	Pb	K	Mo	Cl		
1	1:0,8	24,69	25,97	0,030	0,061	0,042	0,021	0,157	0,050	0,0017	1,91		
2	1:1,0	25,41	25,23	0,024	0,050	0,034	0,017	0,129	0,041	0,0014	1,80		
3	1:1,1	26,21	24,50	0,022	0,045	0,031	0,016	0,118	0,037	0,0013	1,75		
4	1:1,2	26,91	22,40	0,021	0,042	0,029	0,015	0,110	0,035	0,0012	1,63		
5	1:1,3	28,76	20,98	0,020	0,040	0,027	0,014	0,103	0,032	0,0011	1,53		
6	1:1,4	29,14	20,19	0,018	0,037	0,026	0,013	0,097	0,031	0,0011	1,44		
7	1:1,5	29,47	19,07	0,017	0,035	0,024	0,012	0,092	0,029	0,0010	1,36		

кислоты 28% и продолжительности процесса извлечения – 10 часов. Из неё видно, что повышение температуры прокали с 300 до 500°C повышает содержание цинка в растворе с 14,831% до 15,346%. Прокалка способствует снижению содержания в жидкой фазе Ca, Cu, Cd, Pb, K, Mo и повышает содержание Fe с 0,476% до 0,687%.

Таблица 4

Влияние температуры прокали цинкового концентрата Хандиза на химический состав жидкой и твердой фаз при получении хлорида цинка

№	Температура прокали, °C	Химический состав жидкой фазы, масс. %										Своб. HCl, %	Степень перехода Zn, %
		Zn	Ca	Fe	Cu	Cd	Pb	K	Mo	Cl	H ₂ O		
1	-	14,716	0,234	0,476	0,326	0,167	1,235	0,389	0,0130	22,32	59,03	4,087	68,45
2	300	14,831	0,199	0,665	0,262	0,135	1,002	0,311	0,0041	22,49	59,48	4,209	75,64
3	350	14,958	0,167	0,670	0,199	0,101	0,761	0,232	0,0008	22,68	59,98	4,570	80,05
4	400	15,082	0,136	0,676	0,128	0,066	0,495	0,157	-	22,87	60,47	4,940	83,45
5	450	15,207	0,105	0,681	0,065	0,035	0,253	0,078	-	23,05	60,96	5,292	86,60
6	500	15,346	0,072	0,687	0,0008	0,0004	0,0007	0,0004	-	23,27	61,52	5,662	90,05
№	Температура прокали, °C	Химический состав твердой фазы, масс. %											
		Si	Zn	Ca	Fe	Cu	Cd	Pb	K	Mo	Cl		
1	-	26,21	24,50	0,022	0,045	0,031	0,016	0,118	0,037	0,0013	1,752		
2	300	28,09	18,92	0,257	0,063	0,452	0,229	1,652	0,551	0,0613	1,757		
3	350	29,33	15,49	0,439	0,064	0,806	0,421	3,012	0,995	0,0769	1,743		
4	400	30,33	12,87	0,590	0,065	1,157	0,589	4,325	1,358	0,0767	1,728		
5	450	31,28	10,42	0,722	0,065	1,422	0,720	5,351	1,695	0,0724	1,714		
6	500	32,36	7,72	0,843	0,066	1,650	0,846	6,259	1,972	0,0682	1,702		

Более существенно прокатка оказывает на изменение состава твердой фазы. Повышение температуры способствует увеличению содержания кремния, кальция, железа, меди кадмия, свинца, калия, молибдена и снижению содержания цинка с 12,765 до 9,720%, хлора с 1,752% до 1,702%.

В связи с тем, что после прокатки снижаются содержание примесных элементов и повышается содержание железа, из-за чего растворы хлорида цинка подвергли очистке от железа, осуществляя с помощью окислителей. В качестве окислителей применяли хлорат кальция. Известь и хлорную известь вводили в двух ступенях. На 1-ой стадии вводили из расчета на осажденные Fe^{+3} до рН примерно 3-3,3, а на 2-ой из расчета на осаждение Fe^{+2} одновременно с CaO для нейтрализации -свободной кислотности до рН = 6,3-6,8.

Изучено влияния мольного соотношения $Fe:Ca(ClO)_2 / HCl:CaO$ на степень очистки раствора от железа, полученной при $Zn:HCl = 1:1,1$ (табл. 5).

Таблица 5

Влияние соотношения $Fe:Ca(ClO)_2 / HCl:CaO$ на состав жидкой фазы

№	Соотношение $Fe:Ca(ClO)_2 /$ $HCl:CaO$	Химический состав жидкой фазы, масс. %									Свободный HCl, %	Степень удаления Fe, %
		Zn	Ca	Fe	Cu	Cd	Pb	K	Cl	H ₂ O		
1	1:0,0	15,34	0,072	0,687	0,0008	0,0004	0,0007	0,0004	23,272	61,527	5,662	0
2	1:0,8	14,81	2,844	0,0170	0,00077	0,00039	0,00067	0,00039	23,133	60,253	1,092	97,525
3	1:1,0	14,64	3,497	0,0123	0,00076	0,00038	0,00067	0,00038	23,032	59,822	0	98,209
4	1:1,05	14,63	3,519	0,0115	0,00076	0,00038	0,00067	0,00038	23,070	59,746	0	98,326
5	1:1,1	14,63	3,542	0,0115	0,00076	0,00038	0,00067	0,00038	23,108	59,669	0	98,328
6	1:1,2	14,63	3,588	0,0115	0,00076	0,00038	0,00067	0,00038	23,183	59,516	0	98,328
7	1:1,3	14,62	3,633	0,0114	0,00076	0,00038	0,00067	0,00038	23,258	59,362	0	98,340
8	1:1,4	14,62	3,679	0,0114	0,00076	0,00038	0,00067	0,00038	23,333	59,209	0	98,342
9	1:1,5	14,61	3,724	0,0114	0,00076	0,00038	0,00067	0,00038	23,408	59,056	0	98,342

Повышение мольного соотношения $Fe:Ca(ClO)_2 / HCl:CaO$ с 1:0,0 / 1:0,0 до 1:1,5 / 1:1,05 способствует снижению цинка в растворе с 15,34% до 14,63% и до 14,61% при соотношении 1:1,5 / 1:1,5. При этом содержание кальция повышается с 0,072% до 3,519% и до 3,724%, соответственно. Содержание железа снижается с 0,687% до 0,0115% и до 0,0114%, соответственно. При этом степень осаждения железа повышается до 97,429-98,257%. Содержание остальных компонентов практически не изменяется. Содержание свободной кислоты практически отсутствует при соотношении 1:1 / 1:1.

Оптимальными условиями процесса очистки жидкой фазы является стехиометрическое соотношение $Fe:Ca(ClO)_2 / HCl:CaO=1:1,05 / 1:1,05$. При этом степень очистки раствора от железа составляет 98,326%, а его содержание в жидкой фазе не превышает 0,0115%.

Для получения плавного хлорида цинка очищенные растворы выпаривали. Процесс выпарки сопровождается загустеванием массы при 190-280°C, вследствие выделения твердой фазы, при дальнейшем подъеме температуры масса вновь становится жидкой. При подъеме температуры до 310-340°C получен продукт, содержащий ~1,2% H₂O.

В связи с трудностью полного удаления воды и увеличением расхода топлива на последней стадии обезвоживания выпарку заканчивали при сравнительно низкой температуре (220-250°C). При этом в готовом плаве остается 9-12% воды. Ввиду того, что жидкая фаза после очистки от железа содержит повышенное содержание кальция, очистку от кальция проводили введением в раствор гидроксида цинка.

В табл. 6 приведены результаты влияния соотношения $\text{CaO}:\text{Zn}(\text{OH})_2$ на химический состав жидкой и твердой фаз. Повышение соотношения $\text{Zn}(\text{OH})_2:\text{CaO}$ с 0,8:1 до 1,5:1 повышает содержание цинка с 18,88% до 19,09%, снижает содержание хлора с 22,671% до 21,652%. Содержание примесей сохраняется практически на одном уровне. Но степень удаления кальция повышается с 80,335% до 99,836%.

Таблица 6

Влияние соотношения $\text{CaO}:\text{Zn}(\text{OH})_2$ на состав жидкой фазы

№	Соотношение $\text{CaO}:\text{Zn}(\text{OH})_2$	Химический состав жидкой фазы, масс. %									Степень удаления Ca, %
		Zn	Ca	Fe	Cu	Cd	Pb	K	Cl	H ₂ O	
0	00:00,0	14,63	3,519	0,0115	0,00076	0,00038	0,00067	0,00038	23,070	59,746	0
1	1:0,8	18,88	0,692	0,0113	0,00075	0,00037	0,00066	0,00037	22,671	58,713	80,335
2	1:1	19,90	0,006	0,0113	0,00074	0,00037	0,00066	0,00037	22,574	58,462	99,823
3	1:1,1	19,74	0,006	0,0112	0,00074	0,00037	0,00065	0,00037	22,384	57,968	99,833
4	1:1,2	19,57	0,006	0,0111	0,00073	0,00037	0,00064	0,00037	22,196	57,483	99,834
5	1:1,3	19,41	0,006	0,0110	0,00073	0,00036	0,00064	0,00036	22,012	57,005	99,835
6	1:1,4	19,25	0,005	0,0109	0,00072	0,00036	0,00063	0,00036	21,830	56,535	99,836
7	1:1,5	19,09	0,005	0,0108	0,00071	0,00036	0,00063	0,00036	21,652	56,073	99,836

В третьей главе диссертации «Исследование технологических показателей процесса переработки цинкового концентрата на хлористый цинк» приведены результаты исследований по переработке цинкового концентрата на хлористый цинк.

Одной из лимитирующих стадий процесса конверсии при получении хлористого цинка является разделение фаз. В связи с этим были проведены исследования по определению скорости их отстаивания и фильтрации.

Полученные данные указывают на хорошее разделение суспензий, образующихся в процессе получения хлористого цинка. При выдержке суспензию в течение 200 мин наблюдается интенсивное выпадение осадков, но при дальнейшем хранении степень осветления пульпы слегка продолжает увеличиваться. Так, степень осветления суспензии на основе цинкового концентрата и соляной кислоты через 30 минут достигает 9,7%, при максимальной степени осветления 47,47 %.

Скорость осветления суспензии на стадии получения хлористого цинка происходит медленно. Но проделанные эксперименты показывают, что полученные продукты однородные, не содержат посторонних примесей и очень хорошо сгущаются.

Данные по скорости фильтрации показали, что суспензия независимо от степени разряжения и температуры фильтруются хорошо. Скорость фильтрации для суспензии составляет 143,04-176,15 кг/м²·ч при разряжении 300 мм рт. ст. Увеличение разряжения и температуры процесса фильтрации

приводит к повышению скорости фильтрации по пульпе, фильтрату и твердой фазе. Увеличение высоты осадка на фильтре до 15 мм приводит к снижению скорости фильтрации до 98,47-116,99 кг/м²·ч по пульпе.

С целью установления физико-химических свойств готового продукта проведены исследования химического состава хлористого цинка полученного из концентрата Хандиза. На рентгенограмме хлористого цинка имеются дифференциальные максимумы, относящиеся к безводному и одноводному хлористому цинку. На ИК-спектрах имеются полосы поглощения 2160,27; 186,96; 624,94 см⁻¹. Полосы имеют уширенную структуру, вследствие межмолекулярных взаимодействий в кристаллической структуре минерального объекта. Данные плазмаатомэмиссионного анализа хлористого цинка, полученного из цинкового концентрата месторождения Хандиза указывают на высокое содержание хлористого цинка и низкое содержание примесей силикатов, алюминия, железа, меди и т.д.

Данные плазменной атомноэмиссионного анализа хлористого цинка подтверждают данные рентгеновского и ИК-спектрального анализов.

Полученные в лабораторных условиях результаты послужили основой для разработки технологической схемы получения хлористого цинка из цинксодержащего концентрата месторождения Хандиза, а также расчета материальных потоков и составления материального баланса. На рис. 1 приведена технологическая схема получения хлористого цинка.

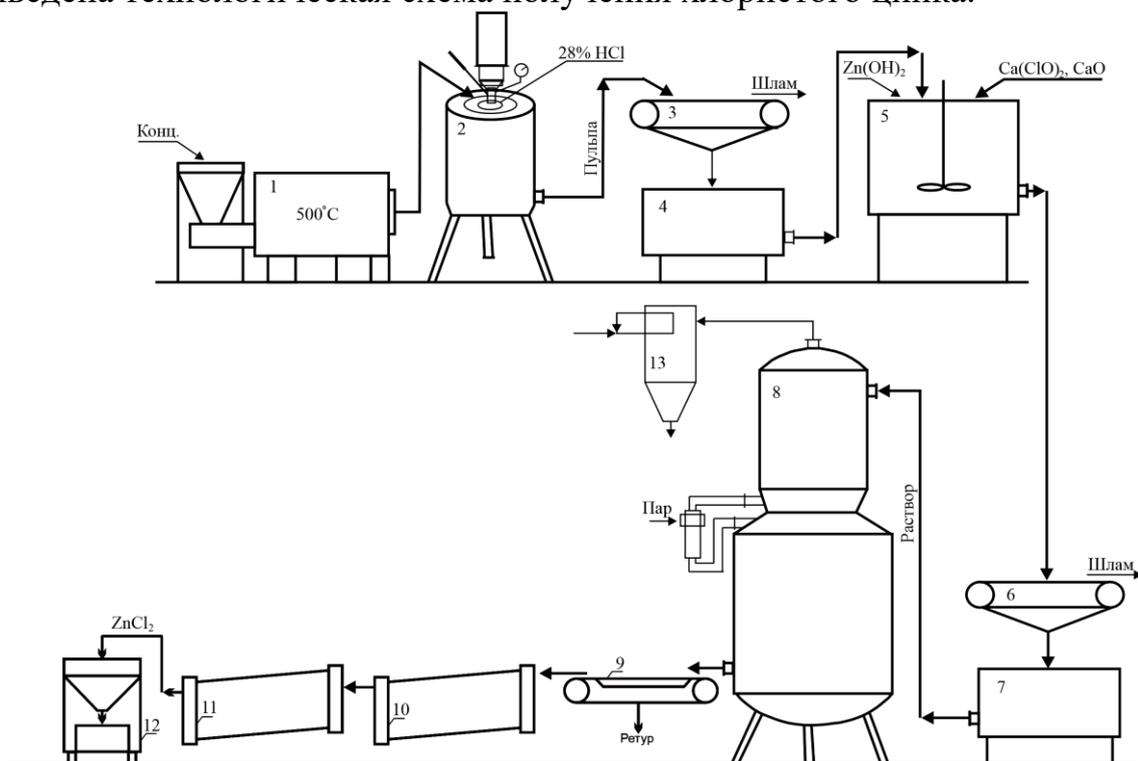


Рис. 1. Технологическая схема опытной установки по переработке цинковых концентратов на технический хлористый цинк:

1 – печь прокаливания, 2 – автоклавный реактор, 3, 6, 9 – фильтры, 4, 7 – емкости, 5 емкость-смеситель, 8 – вакуум-выпарной аппарат с кристаллизатором, 10 – сушильный барабан, 11 – охлаждающий барабан, 12 – упаковочная установка, 13 – дистиллятор.

Сущность технологии заключается в кислотном разложении цинксодержащего концентрата раствором соляной кислоты с последующим отделением твердой фазы, получении раствора хлористого цинка, очистки раствора от примесей и дальнейшим выпариванием жидкой фазы с получением солевого осадка хлористого цинка.

Процесс переработки цинкового концентрата на хлористый цинк состоит из следующих стадий:

- прокалка цинкового концентрата при 500°C;
- солянокислотное разложение цинкового концентрата в автоклаве высокого давления при $t = 80^\circ\text{C}$;
- разделение раствора хлористого цинка и очистка от примесей;
- выпарка очищенного раствора хлористого цинка с получением технического хлористого цинка;
- упаковка и хранение готового продукта.

Цинксодержащий концентрат подавали в автоклав, далее добавляли раствор соляной кислоты. Реакция проходит в плотно закрытом автоклавном реакторе, выделяемый газ при разложении цинкового концентрата с кислотой создает высокое давление внутри реактора и одновременно повышает температуру внутри. Реакцию проводили в течение 10 часов, реакционную пульпу из автоклава направляли на фильтровальную установку. После фильтрации, жидкую фазу подвергли очистке от сопутствующих примесей путем седиментации, далее путем выпарки отделяли хлористый цинк.

Полученный продукт характеризуется следующими показателями (масс. %): $\text{ZnCl}_2 - 98,27\%$; $\text{Ca} - 0,0143\%$; $\text{Fe} - 0,027\%$; $\text{Cu} - 0,0018\%$; $\text{Cd} - 0,0009\%$; $\text{Pb} - 0,0015\%$; $\text{K} - 0,00088\%$; $\text{H}_2\text{O} - 1,623\%$.

В период испытания получено 1000 кг хлористого цинка. Как показали результаты испытаний, технология переработки цинкового концентрата на хлористый цинк проста в технологическом отношении, не требует специального оборудования, энерго-, ресурс- и материалосберегающая. Проведенные расчеты показали эффективность переработки цинксодержащего концентрата месторождения Хандиза на хлористый цинк. При организации производства 50 тыс. т технического хлористого цинка экономический эффект от реализации составит 266,5 млрд. сум.

Четвертая глава «**Исследования в области извлечения лития из водных ресурсов**» посвящена изучению состава и физико-химических свойств воды Аральского моря, извлечению лития с использованием литий-титановых ионных сит, синтезу адсорбента ЛТО с улучшенными свойствами, сравнению адсорбента с другими известными адсорбентами.

Для проведения исследований по отработке технологии переработки рассола Аральского моря на соединения лития были отобраны образцы в количестве по 30 кг с различных мест Аральского моря. В работе использовали рассол Аральского моря, содержащий (г/л): $\text{Li}^+ - 0,11$, $\text{Na}^+ - 54,92$, $\text{K}^+ - 3,67$, $\text{Ca}^{2+} - 0,80$, $\text{Mg}^{2+} - 10,25$, $\text{B}_2\text{O}_3 - 0,03$, $\text{Cl}^- - 70,90$.

В табл. 7 приведены данные масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазменного анализа, в сравнении с используемыми рассолами в КНР, Чили и Тибета.

Таблица 7

Сравнительный состав рассола Аральского моря

Рассол	ОРС, г/л	рН	Содержание компонентов, г/л							
			Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	B ₂ O ₃	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Аральское море	130,9	8,0	0,11	54,92	3,67	0,80	10,25	0,03	70,90	-
Чили, Атакама	289,2	10	1,22	76,52	18,56	0,31	7,83	0,64	130,83	20,07
Соленое озеро Тибет Забуье	439,8	9,3	0,63	122,5	48,10	-	-	10,30	181,30	33,60
Соленое озеро Цинхай Чаерхан	266,4	6,9	0,030	59,36	10,11	0,84	23,72	0,25	166,67	-
Тибетская геотермальная вода Янбацзин	10,4	8,6	0,025	0,68	0,14	0,21	-	0,36	0,97	0,12

В табл. 8 приведены физико-химические свойства воды Аральского моря. Полученные данные свидетельствует о возможности использования воды Аральского моря для промышленного извлечения лития, которая содержит 0,11 г/л лития и, в отличие от Соленого озера Цинхай Чаерхан и Тибетской геотермальной воды Янбацзин, из которых налажено производство извлечения лития в КНР, содержат в 3,7-4,4 раза меньше лития.

Таблица 8

Физико-химические свойства рассола Аральского моря

Общая жесткость, мг-экв/л	1195,00
Жесткость, карбонатная, мг-экв/л	13,00
Жесткость, некарбонатная, мг-экв/л	1182,00
СО ₂ своб., мг/л	132,00
Окисляемость мг О ₂ /л	2,00
Химическая потребность кислорода (ХПК), мг О ₂ /л	677,76
Биологическая потребность кислорода (БПК), мг О ₂ /л	120,50
С _{орг} , мг С/л	254,16
Ф, мг/л	1,61

Использованный оксид лития-титана (LiTi₂O₄) был получен в лабораторных условиях в Тяньцзинского университета науки и технологий. Чтобы улавливать литий из соленой воды, оксид лития-титана (LiTi₂O₄) протонировали с помощью HCl_{водн.}, чтобы увеличить его способность к Li⁺-обмену. Зависимость концентраций HCl ([HCl] = 0,1-0,5 М) для протонированного LiTi₂O₄ от количества Li⁺, обменявшегося на H⁺ за 16 часов, представлена на рис. 2 (а).

Из неё видно, что с повышением концентрации HCl обменная способность адсорбента и растворимость титана увеличиваются.

На рис. 3 приведены данные влияния продолжительности процесса на обменную способность адсорбента при концентрации HCl - 0,3 М. Из неё видно, что способность протонированного LiTi₂O₄ улавливать литий через 16

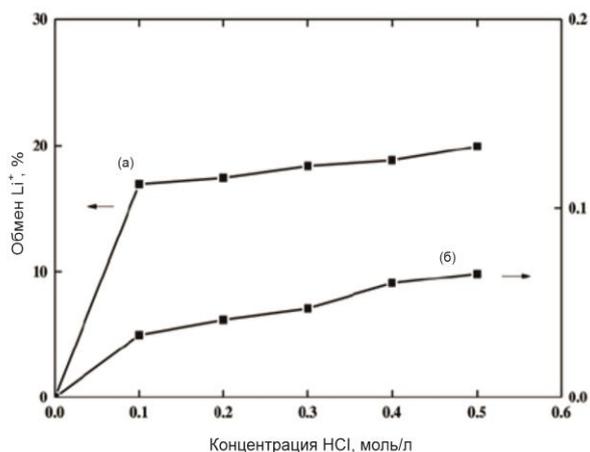


Рис. 2. (а) Li^+ в LiTi_2O_4 , обменен на H^+ ($[\text{HCl}] = 0,1\text{--}0,5\text{M}$) за 16 часов (б) растворение титана из ионных сит при $\text{Ж/Т} = 100$, в теч. 24 часов

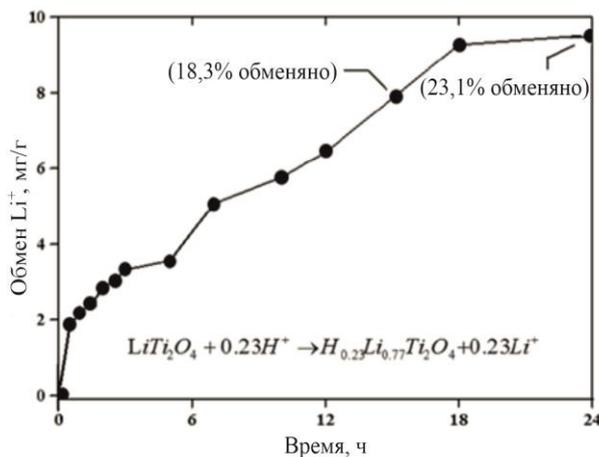


Рис. 3. Li^+ в LiTi_2O_4 заменен на H^+ (0,3 M HCl (водн.)) с образованием ионного сита $\text{H}_{0,23}\text{Li}_{0,77}\text{Ti}_2\text{O}_4$

часов составляет 18,3%, а через 24 часа 23,1%, их можно представить как $\text{H}_{0,18}\text{Li}_{0,82}\text{Ti}_2\text{O}_4$ и $\text{H}_{0,23}\text{Li}_{0,77}\text{Ti}_2\text{O}_4$. Данные свидетельствуют о возможном вторичном загрязнении адсорбента в процессе улавливания лития.

Чтобы лучше понять эффективность улавливания лития из морской воды, ионные сита $\text{LiTi}_2\text{O}_4/\text{H}_{0,23}\text{Li}_{0,77}\text{Ti}_2\text{O}_4$ были исследованы в последовательных регенерациях обменного адсорбента в течение 3-х циклов.

В первом захватывается 9,5 мг лития на г ионного сита (мг/г) или обменено соответствующее количество H^+ , образуя $\text{H}_{0,23}\text{Li}_{0,77}\text{Ti}_2\text{O}_4$. Регенерация в присутствии H^+ (0,3 M) протекает в течение 0,5 часа и достигает 98%.

Во 2-ом и 3-ем циклах емкость улавливания лития находятся в диапазоне 2,2-3,5 мг/г, что соответствует 25-39% от полного улавливания. Возможно, это связано из-за помех остаточного раствора во время повторного обмена Li^+/H^+ с $\text{H}_{0,23}\text{Li}_{0,77}\text{Ti}_2\text{O}_4/\text{LiTi}_2\text{O}_4$. Из рис. 4 видно, что ионные сита обладают емкостью достаточной для улавливания лития и концентрации его в морской воде при непрерывной проточной фильтрации.

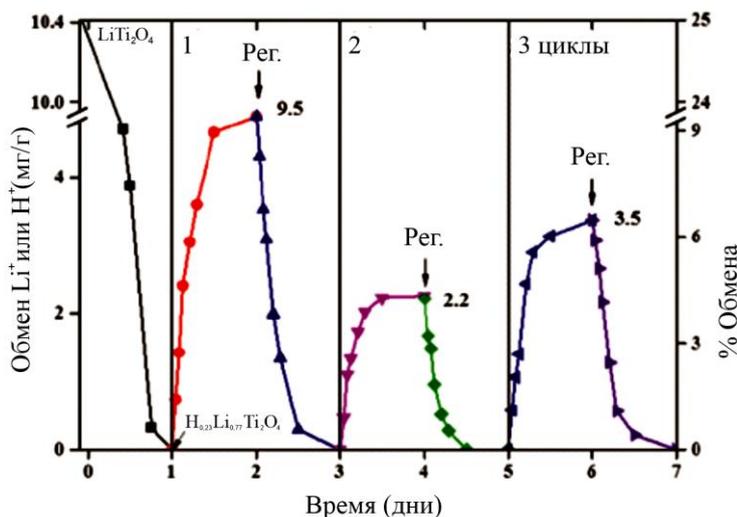


Рис. 4. H^+ заменен на Li^+ (100 ппм) с ионным ситом $\text{H}_{0,23}\text{Li}_{0,77}\text{Ti}_2\text{O}_4$. «Рег.» обозначает регенерацию LiTi_2O_4 с помощью HCl (водн.) (0,3 M)

В связи с потерей титана во время колоночной адсорбции проведены исследования по улучшению свойств LiTi_2O_4 с использованием биополимера карбоксиметилцеллюлозы натрия. Синтезированы адсорбенты LiTi_2O_4 гидротермальным методом с твердофазным прокаливанием при 1023 К в течение 7,5 ч (LTO-1) и при температуре 773 К в течение 3 ч (LTO-2) в форме LiTi_2O_4 .

Для улучшения свойств с использованием КМЦ 1,5 г КМЦ и 1,5 г Li_2TiO_3 растворяли в 100 мл дважды деионизированной воды при постоянном перемешивании в течение 6 ч при комнатной температуре (298,15 К), затем обрабатывали ультразвуком в течение нескольких минут для получения гомогенного раствора. В раствор смеси по каплям, при непрерывном перемешивании, добавляли к 100 мл 2% раствор FeCl_3 , а затем коагулированные частицы (КМЦ-LTO) непрерывно перемешивали в течение 12 часов. После этого собирали сферы КМЦ-LTO, несколько раз промывая деионизированной водой до удаления остаточных ионов Fe(III) .

Подготовленные сферы КМЦ-LTO помещали в 2 % раствор диглицидилового эфира этиленгликоля (ДЭЭГ) и выдерживали при 318,15 К в течение 6 часов до полной модификации гидроксильной группы. Через 6 ч ДЭЭГ с поверхности сфер удаляли деионизированной водой. После фильтрации сферы КМЦ-LTO-ДЭЭГ помещали в раствор меламина (МЕ) с концентрацией 2% и механически перемешивали с постоянной скоростью при 318,15 К в течение 6 ч на водяной бане, чтобы сделать их полностью сшитыми. После выдержки в течение 6 ч сферы фильтровали и промывали деионизированной водой для полного удаления остатков МЕ с поверхности сфер. После этого сферы помещали в вакуумно-сушильную печь при температуре 318,15 К на 24 ч и в итоге получили материал КМЦ-LTO-ДЭЭГ-МЕ. Принципиальная схема процесса приготовления представлена на рис. 5.

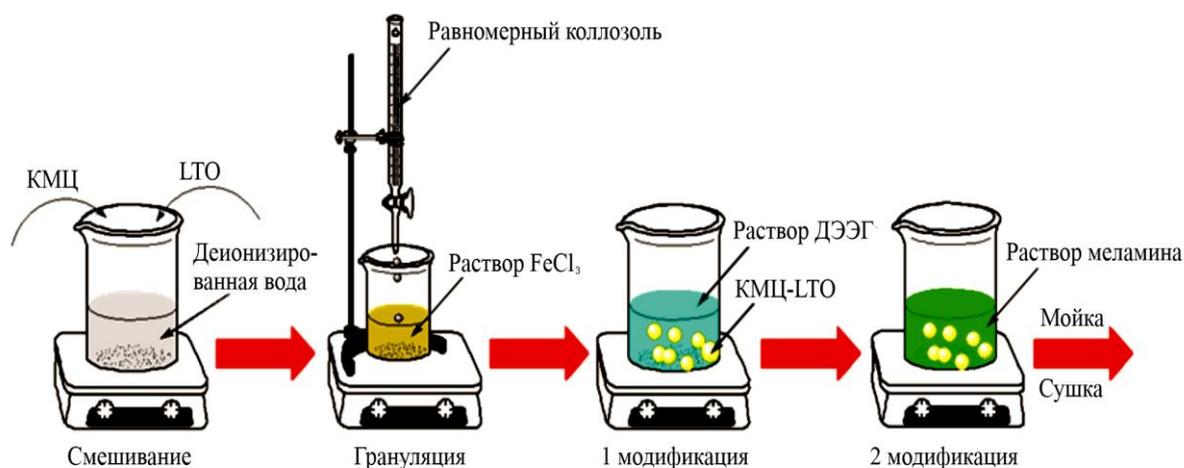
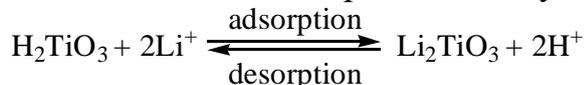


Рис. 5. Схематическое представление процедуры приготовления микросфер КМЦ-LTO-ДЭЭГ-МЕ.

Сравнением рентгенограмм (XRD) LTO-1 и LTO-2 установлено, что средний объемный диаметр LTO-1 (3,769 мкм) был меньше, чем и LTO-2 (92,642 мкм) и, что адсорбционные характеристики LTO-1 выше, чем у LTO-

2. В тех же условиях адсорбционная емкость LTO-1 была примерно в 2,6 раза выше, чем у LTO-2. Полученные результаты показывают, что прекурсор LTO, синтезированный твердофазным прокаливанием, превосходит полученный гидротермальным методом.

Адсорбция и десорбция Li^+ с помощью НТО/LTO основана на анионообменном механизме и может быть выражена следующим образом.



Перед грануляцией, с использованием КМЦ исследовали влияние рН и степень адсорбции, а также влияние температуры и концентрации на десорбцию. Результаты показаны на рис. 6.

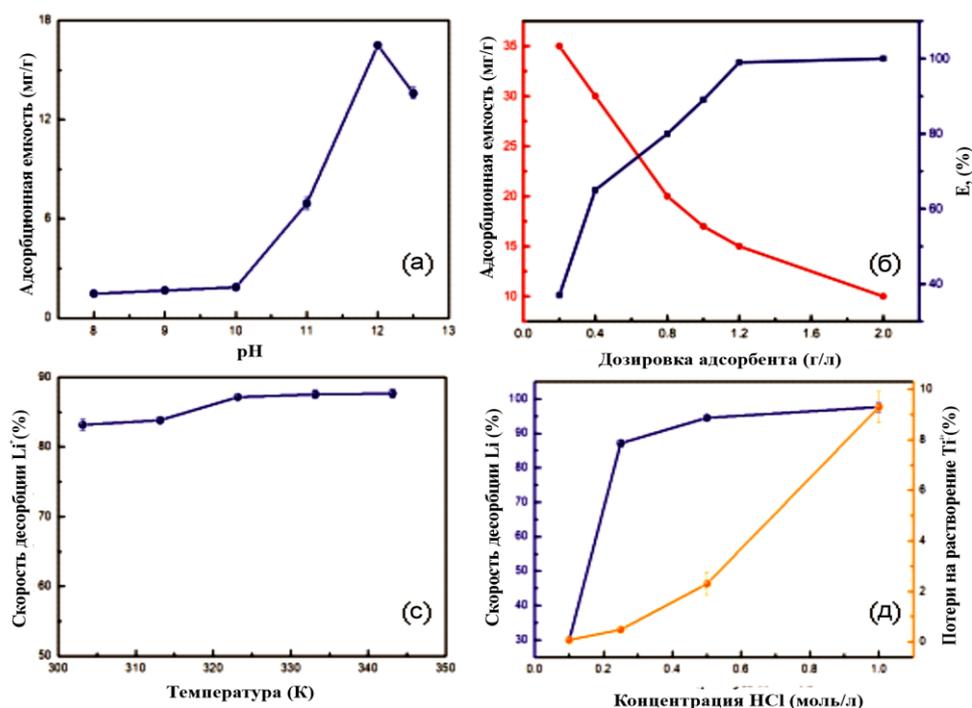


Рис. 6. Влияние рН (а) и дозировки (б) на адсорбцию Li^+ с помощью НТО-1, а также влияние температуры (с) и концентрации (д) HCl на адсорбцию Li^+ из LTO-1.

Из рис. 6 (а) видно, что на адсорбцию НТО-1 существенное влияние оказывает рН раствора и при рН 12,0 достигается максимальная адсорбционная способность.

Эффективность адсорбции увеличивалась с увеличением дозы адсорбента, но была противоположной для адсорбционной емкости (q_{Li}). На рис. 6 (с) десорбция Li^+ из LTO-1 показала заметное увеличение с повышением температуры. В зависимости от механизма десорбции с увеличением концентрации H^+ эффективность десорбции LTO-1 должна увеличиваться. Вывод согласуется с результатами на рис. 6 (д). Ведь потери растворения соединений Ti^{4+} резко возрастают с увеличением концентрации HCl . Следовательно, для поддержания стабильности адсорбента 0,25 моль/л HCl является оптимальным выбором в качестве элюента.

На основе расчетов кинетических параметров адсорбции и параметров внутричастичной диффузии установлено, что адсорбция Li^+ полипористой КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ-МЕ может быть описана кинетической моделью псевдвторого порядка. На рис. 7 показано, что процесс адсорбции можно разделить на три стадии, скорость адсорбции, как правило, невелика. Диффузия трех фаз хорошая, а коэффициент корреляции R^2 трех фаз выше 0,989. Фаза I относится к диффузии из объемного раствора к поверхности микросферы, фаза II представляет собой диффузию через поверхность в поры, а фаза III представляет собой диффузию внутри пористых микросфер.

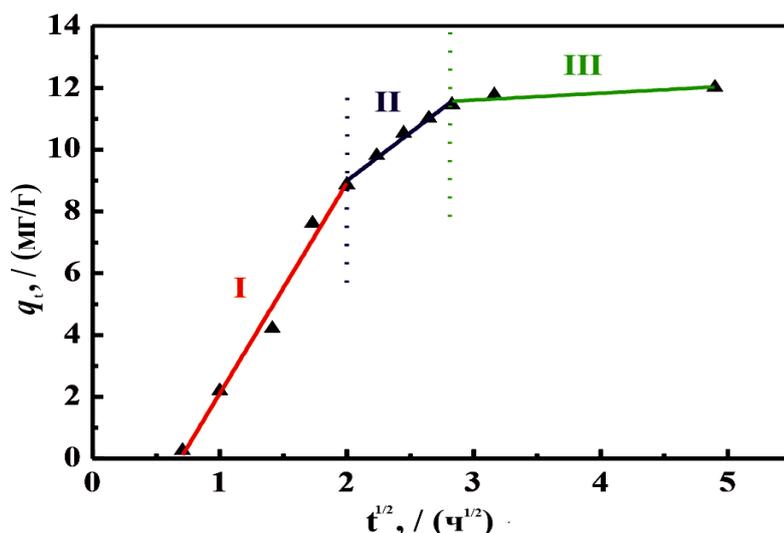


Рис. 7. Линейная аппроксимация адсорбции Li^+ микросферой КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ-МЕ с использованием модели внутричастичной диффузии.

Константы скорости диффузии трех фаз последовательно уменьшаются, указывая на то, что Li^+ все труднее связывается с центрами адсорбции на микросферах в растворе. Константа скорости диффузии фазы I намного выше, чем у фаз II и III, что означает, что скорость диффузии на поверхности намного выше, чем на внутренней части микросферы, а фаза III является определяющей стадией.

Проведены сравнительные характеристики ЛТО-1 с известными адсорбентами, которые показали, что у синтезированного нами адсорбента высокая скорость абсорбции, высокая адсорбционная способность и хорошая селективность, особенно характеристики адсорбции-десорбции-регенерации для извлечения лития из литийсодержащей воды.

Таблица 9

Кинетические параметры адсорбции Li^+ сферами КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ-МЕ

Экспериментальный	Модель псевдопервого порядка			Модель псевдвторого порядка		
	q_e , / (мг/г)	K_1 , / ($1/\text{h}$)	R^2	q_e , / ($\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$)	K_2 , / ($\text{г/мг}\cdot\text{h}$)	R^2
12,02	13,10	0,373	0,994	12,90	0,0538	0,996

Таблица 10

Параметры модели внутричастичной диффузии

$K_{dif1}, /$ (mg/g·h ^{1/2})	r_1	$K_{dif2}, /$ (mg/g·h ^{1/2})	r_2	$K_{dif3}, /$ (mg/g·h ^{1/2})	r_3
4,583	0,996	2,518	0,998	1,018	0,989

Таким образом проведенные исследования по синтезу адсорбента КМЦ-НТО-ДЭЭГ-МЕ показали высокую адсорбционную способность Li^+ , составившую 12,02 мг г⁻¹. Адсорбционное поведение КМЦ-НТО-ДЭЭГ-МЕ хорошо согласуется с моделью диффузии внутри частиц и кинетической моделью псевдвторого порядка. Кроме того, исследования влияния pH подтвердили, что эти частицы можно эффективно использовать в диапазоне pH 10-12. Кроме того, КМЦ-НТО-ДЭЭГ-МЕ с адсорбированным Li^+ легко отделялась от воды при фильтрации. Простой метод приготовления и превосходная адсорбционная способность позволяют адсорбенту КМЦ-НТО-ДЭЭГ-МЕ стать одним из многообещающих кандидатов для эффективного и чувствительного удаления лития в непрерывном режиме.

Пятая глава «**Технологические проработки получения соединений лития адсорбционным методом из литийсодержащих вод**» посвящена получению карбоната лития из вод Аральского моря после получения раствора хлористого лития адсорбцией на разработанном адсорбенте ЛТО-1.

Карбонат лития получали нейтрализацией раствора хлористого лития солью карбонатом натрия с последующим отделением осадка. В связи с тем, что разделение жидкой и твердой фаз во многих химических производствах является лимитирующей стадией, проведены исследования по установлению скорости отстаивания и фильтрации. Исследования по изучению степени осветления суспензий проводили при окружающей среде 25°C в течение 200 секунд в мерном цилиндре вместимостью 100 мл с делениями в см.

Полученные данные указывают на хорошее разделение суспензий, образующихся в процессе получения карбоната лития из рассола Аральского моря. Показано, что осветление суспензии протекает наиболее интенсивно в первые 15-56 секунд, а затем замедляется и практически не изменяется после 80-100 сек. Дальнейшее увеличение процесса отстаивания повышает степень осветления незначительно. Так, через 103 сек. степень осветления достигает 86,3 %, при максимальной степени осветления 88,07% через 200 сек.

Скорость фильтрации осадка карбоната лития определяли на вакуумной фильтровальной установке при разрежении 200-500 мм рт. ст., фиксируя время фильтрации. Скорость фильтрации пульпы очень высокая и составляет 3011,67-3270,68 кг/м²·ч при разрежении 300 мм рт. ст. в интервале температур 20-60°C. Скорость фильтрации повышается до 4200,56-4561,80 кг/м²·ч при разрежении 500 мм рт. ст.

Для установления состава и свойств карбоната лития проведены исследования его физико-химических свойств с применением рентгенографического, ИК-спектроскопического, элементарного рентгенофлуорисцентного, дифференциально-термического, микроскопического

методов анализа, которые подтвердили соответствие полученного продукта требованиям карбоната лития по ТУ 6-09-3728-83.

Полученные в лабораторных условиях результаты послужили основой для разработки технологической схемы получения карбоната лития из рассола Аральского моря, а также расчета материальных потоков и составления материального баланса.

Сущность технологии заключается в выборочной адсорбции лития из литийсодержащих вод Аральского моря, десорбции адсорбированного лития в раствор соляной кислоты и дальнейшую седиментацию лития карбонатом натрия. При проведении исследований использовали рассол Аральского моря, содержащий (г/л): Li^+ – 0,11, Na^+ – 54,92, K^+ – 3,67, Ca^{2+} – 0,80, Mg^{2+} – 10,25, V_2O_3 – 0,03, Cl^- – 70,90.

Процесс получения КМЦ-НТО-ДЭЭГ-МЕ адсорбента и адсорбции лития из литийсодержащих водных источников состоит из следующих стадий:

- Смешение 1 моль Li_2CO_3 и 1 моль TiO_2 анатазного типа с абсолютным этиловым спиртом в течение примерно 2 ч.;

- Кальцинацию и получение ЛТО-1 реакцией при 750°C в течение 7,5 ч;

- Введение Li_2TiO_3 , КМЦ, 100 мл деионизированной воды и перемешивание в течение 6 ч.;

- Введение, при непрерывном перемешивании, в смешанный раствор по каплям 2 % раствора FeCl_3 , образование КМЦ-ЛТО гранул;

- Помещение КМЦ-ЛТО гранул в 2 % раствор диглицидилового эфира этиленгликоля (ДЭЭГ) и выдерживании при 45°C в течение 6 ч.;

- Фильтрации сферы КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ и помещение в 2% раствор меламина (МЕ) и перемешивание при $318,15^\circ\text{K}$ в течение 6 ч;

- вакуумной сушки при 45°C в течение 24 ч и получение адсорбента КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ-МЕ;

- адсорбции лития из литийсодержащих вод;

- десорбции лития в раствор соляной кислоты;

- седиментации карботана лития с помощью кальцинированной соды;

- сушки, упаковки и хранения готового продукта.

На рис. 8 приведена технологическая схема получения адсорбента КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ-МЕ. Технология получения ЛТО состоит из следующих стадий.

В реакторе с мешалкой подают Li_2CO_3 , TiO_2 анатазного типа и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. (поз. 1). Для получения адсорбента Li_2TiO_3 смесь прокаливают при 750°C в печи прокалики (поз. 2). Далее полученную продукцию измельчают на дробилке (поз. 3). Измельченный адсорбент Li_2TiO_3 из дробилки (поз. 3) поступает в емкость-смеситель (поз. 4), для получения желеобразной массы с введением КМЦ. Для получения гранул желеобразной массы в смешанный раствор добавляют по каплям 2% раствор FeCl_3 (поз. 5). Далее для полной модификации гидроксильной группы, приготовленные микросферы КМЦ-ЛТО помещают в 2% диглицидиловый эфир этиленгликоля (ДЭЭГ) (поз. 6). Для обеспечения полного сшивания сферы КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ помещают в 2% раствор меламина (МЕ) (поз. 7). Далее полученный адсорбент КМЦ-ЛТО-

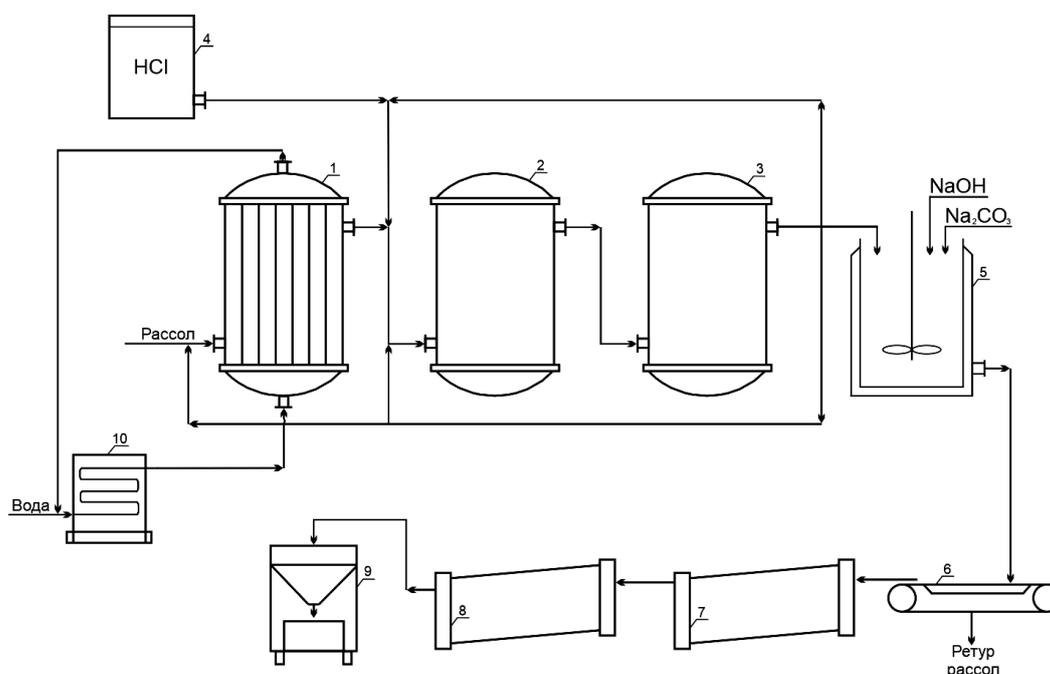


Рис. 8. Технологическая схема по получению карбоната лития из литийсодержащих вод Аральского моря:

1 – теплообменник, 2, 3 – адсорбционно-десорбционная установка, 4 – ёмкость для раствора соляной кислоты, 5 – реактор с мешалкой, 6 – ленточный вакуум фильтр, 7 – сушильный барабан, 8 – охлаждающий барабан, 9 – упаковочная установка, 10 – топка печь.

ДЭЭГ-МЕ подается на ленточный вакуум-фильтр (поз. 8). Отфильтрованный адсорбент КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ-МЕ поступает в вакуумную сушилку (поз. 9). Высушенный адсорбент КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ-МЕ направляется на упаковочную установку (поз. 10).

Разработана технологическая схема получения карбоната лития из литийсодержащих вод. Эта схема позволяет получить технический карбонат лития с содержанием Li_2CO_3 не менее 99,5%.

Технологическая схема получения технического карбоната лития из литийсодержащих вод представлена на рис. 8.

Технологический процесс получения Li_2CO_3 из литийсодержащих вод Аральского моря состоит из следующих основных стадий:

Раскочка литийсодержащих вод; избирательная адсорбция лития; десорбция лития в раствор соляной кислоты; седиментация карбоната лития; разделение выпавших солей карбоната лития, сушка влажных кристаллов карбоната лития; упаковка и складирование полученного продукта.

Литийсодержащий рассол подают в теплообменник (поз. 1) для повышения температуры рассола, нагретый рассол подают в адсорбционно-десорбционную установку (поз. 2 и 3). После насыщения адсорбента литием, осуществляется десорбция лития в раствор соляной кислоты в адсорбционно-десорбционной установке (поз. 2 и 3). Раствор с десорбированным литием подают в реактор (поз. 5) для седиментации карбоната лития с использованием кальцинированной соды. Пульпа карбоната лития (поз. 5)

поступает на ленточный вакуум-фильтр (поз. 6) для отделения осажденного продукта от жидкой фазы. Далее полученный влажный карбонат лития подают в барабанную сушильную установку (поз. 7). В барабанную охлаждающую установку (поз. 8). Высушенный и охлажденный карбонат лития подают на упаковочную установку (поз. 9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучением процесса разложения цинкового концентрата месторождения Хандиза соляной кислотой в автоклавном режиме установлено, что находящиеся в сырье примеси оксида кремния, соединений свинца и других элементов образуют осадки, оседающие на зернах растворяющегося концентрата цинка в виде непроницаемой корки для кислоты. Степень разложения при этом не превышает 75,45%. Для снижения влияния примесей на степень извлечения цинка в растворы соляной кислоты предложена предварительная прокалка измельченных цинковых концентратов месторождения Хандиза при температурах 300-500 °С.

2. Кинетическими исследованиями процесса разложения прокаленного при 500 °С цинкового концентрата 28% соляной кислотой при соотношении $Zn:HCl = 1:1,1$ и температурах 70, 80 и 90 °С в автоклавном режиме установлено, что процесс протекает вначале в кинетической области, затем в диффузионной. Процесс протекает по уравнению первого порядка, подчиняется уравнению Аррениуса и выражается эмпирическим уравнением $K = 3,085461 \frac{4134,64}{T}$. Кажущаяся средняя энергия активации концентрата составляет 0,97 кКал/моль или 4,05 кДж/моль.

3. Изучением разложения прокаленного при 500 °С цинксодержащего концентрата соляной кислотой установлены оптимальные технологические параметры процесса: концентрация соляной кислоты 28%, стехиометрическая норма $Zn:HCl = 1:1,1$, температура 80 °С, давление 17 Атм, продолжительность 10 часов, при которых степень разложения концентрата составляет более 90%.

4. Исследования по очистке растворов хлористого цинка от примесей железа с использованием хлорной извести установлены оптимальные соотношения $Fe:Ca(ClO)_2 / HCl:CaO = 1:1,05 / 1:1,05$, при которых степень очистки раствора от железа составляет 98,24%, а его содержание в растворе не превышает 0,0115%. При этом практически отсутствует свободная соляная кислота, но содержится повышенное содержание кальция, для очистки которого установлено оптимальное соотношение $CaO:Zn(OH)_2 = 1:1,1$.

5. Разработана технологическая схема и составлен материальный баланс переработки цинкового концентрата месторождения Хандиза на хлористый цинк. Технология апробирована в опытно-промышленных условиях на АО «Навоийский горно-металлургический комбинат» и получен хлористый цинк, содержащий (масс.%): $ZnCl_2$ -98,27; Fe-0,027; Ca-0,0143; Cu-0,0018; Cd-0,0009; Pb-0,0015; K-0,00088; H_2O -1,623, отвечающий требованиям ГОСТ 7345-78 марки А.

6. Изучением химического состава и физико-химических свойств воды Аральского моря установлено содержание лития 0,11 г/л и запасов лития в 19,82 млн. тонн в пересчете на хлорид лития. Общая жесткость воды 1195,00 мг-экв/л, карбонатная 13,00 мг-экв/л, биологическая 120,50 мг O₂/л, характеризуется как хлоридно-сульфатная. Плотность при 20 °С составляет 1,115 г/см³, вязкость 1,633 мПа·с. Солевая вода Аральского моря пригодна для промышленного извлечения лития.

7. Изучением степени извлечения лития с помощью литий-титановых ионных сит (LiTi₂O₄ и H_{0,23}Li_{0,77}Ti₂O₄) показана осуществимость химического процесса. Ионы лития в ион-ситах, имеющих аналогичную плотность ионов с H⁺, обладают высокой обменной селективностью и регенерирующей способностью. При этом химическая структура лития в ионных ситах во время ионного обмена не нарушается и в течение 1-го цикла можно улавливать 9,5 мг лития на г ион сита (мг/г).

8. Разработан и синтезирован адсорбент КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ-МЕ с использованием биополимера карбоксиметилцеллюлозы натрия, сшитые хлоридом железа и меламина гидротермальным методом (ЛТО-2) и методом модифицированного твердофазного прокаливания (ЛТО-1). Установлено, что объемный диаметр ЛТО-1 (3,769) меньше, чем у ЛТО-2 (92,642 мкм), адсорбционные характеристики ЛТО-1 выше, чем у ЛТО-2, адсорбционная емкость ЛТО-1 примерно в 2,6 раза выше, чем у ЛТО-2.

9. Показано, что на адсорбционные свойства ЛТО-1 существенное влияние оказывает рН раствора и при рН=12 достигается максимальная адсорбционная способность. Оптимальными условиями являются дозировка адсорбента 2,0 г/л, рН=12, при которых эффективность практически близка к 100% для адсорбции лития из раствора, содержащего 20 мг/л лития. Адсорбционная способность адсорбента КМЦ-ЛТО-ДЭЭГ-МЕ составляет 12,02 мг/г, а адсорбционное поведение хорошо согласуется с моделью диффузии внутри частиц и кинетической моделью псевдовторого порядка.

10. Изучением процесса разделения жидкой и твердой фаз стадии получения карбоната лития показано, что осветление суспензии протекает наиболее интенсивно в первую минуту отстаивания и практически не изменяется после 80-100 с, достигая значения 86,3% при максимальной степени осветления 88,07% через 200 секунд. Скорость фильтрации составляет 3011,67-3270,68 кг/м²·ч при разрежении 300 мм рт. ст. в интервале температуры 20-60 °С.

11. Разработана технологическая схема получения карбоната лития из рассола Аральского моря адсорбционным методом. На лабораторных, модельных и опытно-промышленных установках отработаны отдельные стадии технологии получения карбоната лития, которые подтвердили установленные оптимальные технологические параметры процесса переработки литийсодержащих рассолов Аральского моря и получения карбоната лития.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREE
DSc.02/05.05.2023.K/T.35.02 AT INSTITUTE OF
GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY**

TASHKENT CHEMICAL TECHNOLOGICAL INSTITUTE

SAMADIY MURODJON ABDUSALIMZODA

**DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY TO OBTAIN LITHIUM
COMPOUNDS BASED ON THE SALTY WATERS OF THE ARAL SEA
AND ZINC CHLORIDE FROM THE RAW MATERIALS OF THE
KHANDIZA DEPOSIT**

02.00.13 – Technology of inorganic substances and materials based on them

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR (DSc)
ON TECHNICAL SCIENCES**

The title of the doctoral dissertation (DSc) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2023.1.DSc./T495.

The dissertation has been prepared at the Tashkent chemical technological institute
The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online www.ionx.uz and on the website of «ZiyoNet» information-educational portal www.ziyo.net.

Scientific adviser:

Namazov Shafolat Sattarovich

doctor of technical sciences, professor, academician

Official opponents:

Sharafitdinov Ulug'bek Ziyatovich

doctor of chemical sciences, professor

Reymov Ahmed Mambetkarimovich

doctor of technical sciences, professor, academician

Sherkuziyev Doniyor Shermamatovich

doctor of chemical sciences, professor

Leading organization:

Fergana politechnical institute

The defense will take place "10" July 2024 at 14⁰⁰ o'clock at the meeting of scientific council No. DSc 02/05.05.2023.K/T.35.02 at institute of General and Inorganic Chemistry (Address: 100170, Tashkent city, Mirzo Ulugbek district, Mirzo Ulugbek street, 77-a. Tel: (+99871) 262-56-60, fax: (+99871) 262-79-90, e-mail: ionxanruz@mail.ru).

The dissertation can be reviewed at the Information Resource Centre of the General and Inorganic Chemistry, (is registered under № 23), (Address: 100170, Tashkent city, Mirzo Ulugbek street, 77-a. Tel/fax: (+99871) 262-56-60; (+99871) 262-79-90).

Abstract of dissertation sent out on "24" June 2024 y.

(mailing report № 23 from "24" June 2024 y.).



Usanbaev N.H.

Chairman of the Scientific Council for awarding of the scientific degrees, doctor of technical sciences, senior researcher

Shukurov J.S.

Scientific secretary of the scientific council for awarding the scientific degrees, doctor of technical sciences, senior researcher

Guro V.P.

Chairman of the scientific seminar under scientific Council for awarding the scientific degrees, doctor of chemical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of DSc dissertation)

The aim of the study is to develop a technology for processing zinc-containing ores and concentrate from the Khandiza deposit into zinc chloride and extracting lithium compounds from the water resources of the Aral Sea.

The object of the study are zinc-containing ore of the Khandiza deposit, hydrochloric acid, zinc chloride solution, technical zinc chloride, Aral Sea water, adsorbents, sodium and lithium carbonates.

The scientific novelty is as follows:

it was proven for the first time that during the decomposition of zinc concentrate calcined at 500°C with hydrochloric acid, the degree of zinc decomposition increases from 68.45% to 90.05%, and the solubility of calcium, copper, lead, molybdenum, cadmium and silicon decreases several times;

zinc chloride with a purity of 97.7% was synthesized based on the decomposition of zinc concentrate with hydrochloric acid in an autoclave under high pressure and a technology for its production was developed;

the adsorbent LiTi_2O_4 (LTO-1) was synthesized for the first time by the method of solid-phase modification of a mixture of lithium carbonate and titanium oxide in the presence of absolute ethyl alcohol at 1023 K;

a composition of spherical CMC-LTO- EGDE-ME, a stable environment of hydrochloric acid and an absorption capacity of 12.02 mg/g was developed by treating the powder adsorbent LTO-1 with a solution consisting of carboxymethylcellulose (CMC), ferric chloride, diethylene glycol glycidyl ether (EGDE) , melamine (ME);

lithium carbonate technology has been developed by methods of adsorption of lithium from the water of the Aral Sea using the composition CMC-LTO-EGDE-ME, hydrochloric acid desorption and precipitation with sodium carbonate.

Implementation of the research results. Based on the scientific results obtained on the development of technology for processing zinc concentrate from the Khandiza deposit into zinc chloride and extracting lithium compounds from the salt waters of the Aral Sea:

the technology for producing adsorbent CMC-LTO-EGDE-ME based on carboxymethylcellulose, lithium titanium oxide, diethylene glycol glycidyl ether and melamine is included in the “List of promising developments at Navoi Mining and Metallurgical Plant JSC for 2026-2030” (reference from JSC “Navoi MMP” No. 23/01-01-07/65 dated February 15, 2024). As a result, it became possible to obtain an adsorbent with selective extraction of lithium from the waters of the Aral Sea;

the synthesis of lithium carbonate from the water of the Aral Sea by the adsorption method is included in the “List of promising scientific developments for implementation in 2026-2030” at Navoi Mining and Metallurgical Plant JSC (Reference No. 01-01-07/65 dated 02/15/2024 “Navoi Mining and Metallurgical Plant”). As a result, the possibility of obtaining lithium carbonate for batteries from the waters of the Aral Sea has been established;

the technology for producing lithium carbonate from the water of the Aral Sea is included in the “List of promising scientific developments for implementation in 2026-2030” at Navoi Mining and Metallurgical Plant JSC. (Certificate of Navoi Mining and Metallurgical Plant JSC dated February 15, 2024 No. 07/65). As a result, the production of lithium carbonate from the waters of the Aral Sea will be established.

Structure and volume of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, five chapters, a conclusion, a list of references and applications. The dissertation volume is 183 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of publications

I бўлим (I часть; I part)

1. Samadiy M.A., Tuychieva U.I., Ismailova N.A. Lithium recovery with LiTi_2O_4 ion-sieves // *Химия и химическая технология*. – Ташкент, 2018. – № 4. – С. 3-6. (02.00.00, №3).

2. Росилов М.С., Хидирова Ю.Х., Самадий М.А. Методы получения хлористого цинка // *Universum: Технические науки: электрон. научн. журн.* 2018.№2(47). URL:<http://7universum.com/ru/tech/archive/item/5480>. (02.00.00, №1).

3. Rosilov M.S., Temirov G.B., Samadiy M.A. Physical and chemical characteristics of the zinc contents raw material of the Khandiza deposit // *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*. – Austria, Vienna, March-April 2018. – № 3-4. P. 57-62. (02.00.00, №2).

4. Росилов М.С., Махмаёров Ж.Б., Самадий М.А. Изучения степени осветления и фильтруемости суспензии при получении хлористого цинка // *Universum: Технические науки : электрон. научн. журн.* 2019. № 12(69). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/8459>. (02.00.00, №1).

5. Rosilov M.S., Tianlong Deng, Usmanov I.I., Samadiy M.A. Research of kinetic characteristics of the process of decomposition of zinc concentrate with hydrochloric acid // *Chemistry and chemical engineering*. – Tashkent, 2020. – № 1. – С. 48-51. (02.00.00, №3).

6. Росилов М.С., Усманов И.И., Самадий М.А. Исследование кинетических характеристик процесса разложения цинкового концентрата соляной кислотой // *Научно-технический журнал Наманганского инженерно-технологического института*, – Наманган, 2020. – № 1. – С. 148-154. (05.00.00 № 33).

7. Samadiy M.A., Xiaoping Yu, Mingli Li, Ji Duo, Tianlong DENG. Lithium recovery from brines including seawater, salt lake brine, underground water and geothermal water. *Thermodynamics and Energy Engineering*, Petrică Vizureanu, IntechOpen, P. 1-39. DOI: 10.5772/intechopen.90371. SJIF (23) IF-1.6.

8. Murodjon Samadiy and Tianlong Deng. Lithium Recovery from Water Resources by Ion Exchange and Sorption Method // *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, Vol. 43, No. 04, 2021 P. 406-416. Scopus (4) SJIF (23) IF-0.7.

9. Ju Xiao, Jiayi Wang, Fei Yuan, Murodjon Samadiy, Tianlong Deng. Volumetric properties of the binary aqueous system lithium metaborate from 283.15 to 363.15 K and 101 kPa: Experimental and thermodynamic model // *Journal of Molecular Liquids*. Volume 366, 15 November 2022, 120174. Scopus (1) SJIF (23) IF-6.

10. Yingchun Xie, Yilin Zhang, Jiayu Qin, Murodjon Samadiy, Tianlong Deng, “Synthesis of Spherical Composite CMC-LTO-EGDE-ME for Lithium Recovery from Geothermal Water”, *Journal of Chemistry*, vol. 2022, Article ID

6884947, P. 1-11, 2022. <https://doi.org/10.1155/2022/6884947>. Scopus (1) SJIF (23) IF-3.0.

11. Samadiy M.A., Usmanov I.I., Namazov Sh.S. Study of technological indicators of the process of processing zinc concentrate for zinc chloride. Chemistry and Chemical Engineering: Vol. 2023: No. 2, P. 24-29. DOI: 10.34920/cce202343. (02.00.00, №3).

12. Samadiy M.A., Namazov Sh.S., Ramazonova D.I., Kayumova S.M. Global demand, application, production scale of lithium compounds. Science and Innovation. International scientific journal. Volume 2, Issue 6, June 2023. P. 305-308. SJIF (23) IF-6.755

13. Samadiy M.A., Usmanov I.I., Namazov Sh.S. Chemical composition and physico-chemical properties of lithium-containing water resources. Chemistry and Chemical Engineering: Vol. 2023: No. 2, P. 50-54. DOI: 10.34920/cce202343. (02.00.00, №3).

II бўлим (II часть; II part)

14. Samadiy M.A., Rosilov M.S. Rheological properties of pulps and solutions of zinc chloride conversion process. The European Science Review. – Austria, Vienna, November-December 2019. – № 11-12. P. 82-87. (05.00.00 № 3).

15. Росилов М.С., Бегимкулова Ш.А., Шералиева О.А., Самадий М.А. “Получение хлористого цинка из цинксодержащих сырьевых ресурсов”. «Кимё саноатида инновацион технологиялар ва уларни ривожлантириш истиқболлари»: Республика илмий-амалий анжумани. 1 жилд. 20-21 апрель 2017 йил. Урганч 2017. 220-221 б.

16. Росилов М.С., Рахимжанова Ш.С., Хонназарова М.Х., Самадий М.А. “Получение хлористого цинка в производственных условиях”. «Кимё саноатида инновацион технологиялар ва уларни ривожлантириш истиқболлари»: Республика илмий-амалий анжумани. 1 жилд. 20-21 апрель 2017 йил. Урганч 2017. 222-223 б.

17. Росилов М.С., Самадий М.А. “Способы получения хлористого цинка и его применения”. XI-Международная научно-техническая конференция. Достижения, проблемы и современные тенденции развития горно-металлургического комплекса: Навои 14-16 июнь, 2017 г. 453 с.

18. Росилов М.С., Самадий М.А. Исследование вальцевания цинковых кеков, обеспечивающей повышение извлечения цинка в возгоны. XI-Международная научно-техническая конференция. Достижения, проблемы и современные тенденции развития горно-металлургического комплекса: Навои 14-16 июнь, 2017 г. 421 с.

19. Росилов М.С., Махмаёров Ж.Б., Шакаров Т.И., Самадий М.А. “Физико-химические характеристики цинксодержащего концентрата месторождения Хандиза”. European multi scientific journal. – Венгрия, 2018 № 14. – С. 40-43.

20. Росилов М.С., Махмаёров Ж.Б., Самадий М.А. “Физико-химические характеристики цинксодержащей руды месторождения Хандиза”. Science Time. Материалы международных научно-практических мероприятий общества Науки и Творчества за апрель 2018 года. Казан. Science Time. - 2018. - № 4(52) С. 100-104.

21. Samadiy M.A. Lithium recovery with LiTi_2O_4 ion-sieves. Сборник материалов международной научно-технической конференции «Современное состояние и перспективы развития производства фосфорсодержащих удобрений на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов и Каратау». Конференция посвящена 27-летию независимости республики Узбекистан. 25-26 октября 2018 года. С. 141-142.

22. Samadiy M.A., Tianlong DENG. Study on lithium recovery from water resources by various adsorption methods. Труды XXVIII - научно-технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата. Тошкент 2019, С. 39-40.

23. Samadiy M.A., Tianlong DENG. Recovery of lithium from water resources. Труды XXVIII - научно-технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата. Тошкент 2019, С. 41-42.

24. Samadiy M.A., Rosilov M.S., Tianlong DENG. Lithium recovery from water resources by adsorption method. “Қорақалпоғистон республикасида кимё, кимёвий технология, нефт-газ ва енгил саноат соҳалари ривожининг долзарб муаммолари” мавзусидаги республика илмий-амалий конференция материаллари тўплами. 2019 йил 24 май. Нукус, ҚДУ, С. 33-35.

25. Samadiy M.A., Rosilov M.S., Makhmayorov J.B. Lithium recovery from water resources. “Техника ва технологик фанлар соҳаларининг инновацион масалалари” мавзусидаги халқаро илмий-техник анжуман материаллари тўплами. 2020 йил 22 сентябр. Термиз, ТДУ, С. 13-16.

26. Росилов М.С., Махмаёров Ж.Б., Самадий М.А. Исследование кинетических характеристик процесса разложения цинкового концентрата соляной кислотой. “Техника ва технологик фанлар соҳаларининг инновацион масалалари” мавзусидаги халқаро илмий-техник анжуман материаллари тўплами. 2020 йил 22 сентябр. Термиз, ТДУ, С. 158-159.

27. Махмаёров Ж.Б., Росилов М.С., Самадий М.А. Развитие технологии получения хлористого цинка из местного сырья. «Инновацион техника ва технологияларнинг атроф муҳит муҳофазаси соҳасидаги муаммо ва истиқболлари» мавзусидаги халқаро илмий-техник анжумани, илмий ишлар тўплами. 17-19 сентябрь, 2020 йил Тошкент С. 78-80.

28. Samadiy M.A., Tianlong Deng, Abdullaev B.U., Qodirov Sh.M. Lithium extraction from brines/seawater/bittern. Сборник тезисов республиканской конференции с зарубежным участием «Инновационные технологии в химической и строительной отраслях промышленности и решение актуальных экологических проблем». Ташкент, 23-24 ноября 2021 года. С. 28-29.

29. Samadiy M.A., Tianlong Deng, Abdullaev B.U., Qodirov Sh.M. Various resources of lithium. Сборник тезисов республиканской конференции с

зарубежным участием «Инновационные технологии в химической и строительной отраслях промышленности и решение актуальных экологических проблем». Ташкент, 23-24 ноября 2021 года. С. 30-31.

30. Абдуллаев Б.У., Самадий М.А., Усманов И.И. Физико-химическая характеристика жидких литийсодержащих источников. Сборник трудов международной научно-технической конференции «Парадигмы в современных химико-физических технологиях: взаимодействие традиций и инновационных подходов». Конференция посвящена “70 летнему юбилею Усманова Илхам Икрамовича”. 9-10 октября 2022 года. С. 134-135.

31. Ramazonova D.I., Samadiy M.A., Namazov Sh.S. Lithium recovery from underground water and geothermal water. «Umidli kimyogarlar-2023» XXXII ilmiy-texnikaviy anjumanining maqolalar to‘plami. Toshkent, TKTI, 25-27-aprel 2023-yil. 987 b.

32. Absattorov D.S., Samadiy M.A., Namazov Sh.S. Synthesis of Spherical CMC-LTO-EGDE-ME for Lithium Recovery from Geothermal water. «Umidli kimyogarlar-2023» XXXII ilmiy-texnikaviy anjumanining maqolalar to‘plami. Toshkent, TKTI, 25-27-aprel 2023-yil. 988 b.

33. Samadiy M.A., Namazov Sh.S. Характеристика полиметаллических месторождений цинка Узбекистана. “Kimyo va kimyoviy texnologiya sohasidagi innovatsion ishlanmalarni amalda joriy etish muammolari, yechimlari va istiqbollari” mavzusidagi respublika miqyosidagi ilmiyamaliy anjumani maqolalari to‘plami. Qarshi, 2023-yil 26-27-aprel. 60-62 b.

34. Samadiy M.A., Namazov Sh.S. Кажущийся молярный объем водных растворов LiBO_2 . “Kimyo va kimyoviy texnologiya sohasidagi innovatsion ishlanmalarni amalda joriy etish muammolari, yechimlari va istiqbollari” mavzusidagi respublika miqyosidagi ilmiyamaliy anjumani maqolalari to‘plami. Qarshi, 2023-yil 26-27-aprel. 62-65 b.

35. Murodjon Samadiy, Shafoat Namazov. Characteristics of zinc deposits in Uzbekistan. International Journal of Engineering and Information Systems (IJEAIS) ISSN: 2643-640X Vol. 7 Issue 4, April - 2023, Pages: 7-9.

36. Самадий М.А., Рамазонова Д.И., Каюмова С.М., Намазов Ш.С. Теплоемкости водных растворов тетрабората лития. LIV Международная научно-практическая конференция «EurasiaScience». Сборник статей. Москва, 30 июня 2023. С. 60-61.

Avtoreferat «O'zbekiston kimyo jurnali» tahririyatida tahrirdan o'tkazilib, o'zbek, rus va ingliz tillaridagi matnlar o'zaro muvofiqlashtirildi.

Bosmaxona litsenziyasi:



9338

Bichimi: 84x60^{1/16}. «Times New Roman» garniturasida.
Raqamli bosma usulda bosildi.
Shartli bosma tabog'i: 3,75. Adadi 100 dona. Buyurtma № 31/24.

Guvohnoma № 851684.
«Tipograff» MCHJ bosmaxonasida chop etilgan.
Bosmaxona manzili: 100011, Toshkent sh., Beruniy ko'chasi, 83-uy.