

**UMUMIY VA NOORGANIK KIMYO INSTITUTI HUZURIDAGI ILMIY
DARAJALAR BERUVCHI DSc 02/05.05.2023.K/T35.02
RAQAMLI BIR MARTALIK ILMIY KENGASH**

UMUMIY VA NOORGANIK KIMYO INSTITUTI

ERNAZAROV UMID RUSTAMOVICH

**OKSIDLANISH POTENSIALI NAZORATI OSTIDA RENIY
BIRIKMALARINING ERISHI VA BOYITILISHI**

02.00.19 – Kamyob, nodir va radioaktiv elementlarning kimyoviy texnologiyasi

**TEXNIKA FANLARI BO‘YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

TOSHKENT – 2025

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi avtoreferati mundarijasi
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Content of the dissertation abstract of doctor of Philosophy (PhD)

Ernazarov Umid Rustamovich

Oksidlanish potentsiali nazorati ostida reniy birikmalarining erishi va boyitilishi..... 3

Эрназаров Умид Рустамович

Растворение и концентрирование рения под контролируемым окислительным потенциалом 21

Ernazarov Umid Rustamovich

Dissolution and concentration of rhenium under controlled oxidation potential 39

E‘lon qilingan ishlar ro‘yxati

Список опубликованных работ
List of published works..... 42

**UMUMIY VA NOORGANIK KIMYO INSTITUTI HUZURIDAGI ILMIY
DARAJALAR BERUVCHI DSc 02/05.05.2023.K/T35.02
RAQAMLI BIR MARTALIK ILMIY KENGASH**

UMUMIY VA NOORGANIK KIMYO INSTITUTI

ERNAZAROV UMID RUSTAMOVICH

**OKSIDLANISH POTENSIALI NAZORATI OSTIDA RENIY
BIRIKMALARINING ERISHI VA BOYITILISHI**

02.00.19 – Kamyob, nodir va radioaktiv elementlarning kimyoviy texnologiyasi

**TEXNIKA FANLARI BO‘YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

TOSHKENT – 2025

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar Vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2025.2.PhD/T5610. raqam bilan ro'yxatga olingan.

Dissertatsiya ishi Umumiy va noorganik kimyo institutida bajarilgan.
Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengash veb-sahifasi axborot-ta'lim portalida joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:

Guro Vitaliy Pavlovich
kimyo fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar:

Daminova Shahlo Sharipovna
kimyo fanlari doktori, professor

Sharafutdinov Ulugbek Ziyatovich
texnik fanlari doktori, professor

Yetakchi tashkilot

Toshkent kimyo-texnologiyalar instituti

Dissertatsiya himoyasi Umumiy va noorganik kimyo instituti huzuridagi DSc.02/05.05.2023.K/T.35.02 raqamli bir martalik Ilmiy kengashning «02» dekabr 2025 yil soat 14⁰⁰ dagi majlisida bo'lib o'tadi (Manzil: 100170, Toshkent shahri, Mirzo Ulug'bek ko'chasi, 77-a. Tel.: (99871) 262-56-60; faks: (99871) 262-79-90). ionx@academy.uz

Dissertatsiya bilan Umumiy va noorganik kimyo institutining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (99 - raqam bilan ro'yxatga olingan). (Manzil: 100170, Toshkent shahri, Mirzo-Ulug'bek ko'chasi, 77-a. Tel.: (99871) 262-56-60.

Dissertatsiya avtoreferati 2025 yil «12» noyabr kuni tarqatildi.
(2025 yil «12» noyabrda № 99 - raqamli reestr bayonnomasi).

N. X. Usanbaev

Ilmiy darajalar beruvchi bir
martalik ilmiy kengash raisi, t.f.d., professor

J.S. Shukurov

Ilmiy darajalar beruvchi bir
martalik ilmiy kengash kotibi, t.f.d., professor

Sh.S. Namazov

Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy
kengash qoshidagi bir martalik ilmiy
seminar raisi t.f.d., professor, akademik

KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Dunyoda nodir, tarqoq va rangli metallar birikmalari kabi qimmatbaho komponentlarni o‘z ichiga olgan texnogen xomashyolarni qayta ishlashga yo‘naltirilgan tadqiqotlarga katta e‘tibor qaratilmoqda. Reniy odatda mis-molibden rudalari tarkibida yo‘ldosh element sifatida uchraydi. Reniy nafaqat ushbu rudalarning boyitilishi jarayonida, balki molibden ishlab chiqarish natijasida hosil bo‘ladigan texnologik shlamlarda, shuningdek, volfram-reniy (W–Re) va nikel-reniy (Ni–Re) asosidagi qotishmalarni ishlab chiqarish jarayonida yuzaga keladigan sanoat chiqindilarida ham mavjud bo‘ladi. Bunday xomashyolardan reniyni chuqur qayta ajratib olish va uni to‘liq o‘zlashtirish muhim ilmiy-amaliy ahamiyat kasb etadi.

Bugungi kunda jaxonda reniy tarkibli mis-molibden rudalarini va texnogen chiqindilarni samarali qayta ishlash texnologiyasini yaratish bo‘yicha ilmiy tadqiqotlar olib borilmoqda. Bu borada, sorbentning texnologik eritma bilan o‘zaro ta’sirdagi holati nazorat qilindi va uning barqarorligi baholandi; eritmaning organik birikmalar bilan ifloslanishi natijasida ion almashinish sorbentining ishchi resursi kamayishi, shuningdek, reniy tarkibli qotishmalarni ishlab chiqarish natijasida hosil bo‘ladigan sanoat chiqindilaridan reniyni qayta tiklashda alohida e‘tibor qaratilmoqda.

Respublikamizda reniy tarkibli xomashyoni qayta ishlashning gidrokimyoviy texnologiyalari nazariyasi va amaliyotida reniy tarkibli nodir metallar rudalari hamda texnogen xomashyolardan reniyni to‘liq ajratib olish texnologiyalarini ishlab chiqish muhim ilmiy va amaliy natijalarga erishilmoqda. Bu bosqichlarga oksidlovchi sharoitda kuydirish, kuyindini tanlab eritish va kekni ajratib olish kiradi. 2022-2026-yillarga mo‘ljallangan Yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasining uchinchi yonalishida “...milliy iqtisodiyot barqarorligini ta’minlash va yalpi ichki mahsulotda sanoat ulushini oshirishga qaratilgan sanoat siyosatini davom ettirib, sanoat mahsulotlarini ishlab chiqarish hajmini 1,4 baravarga oshirish...”¹ ga qaratilgan muhim vazifalar belgilab berilgan. Bu borada mahalliy xom ashyodan reniyni ajratib olishning samarali usullarini yaratish, yo‘qotishlarini bartaraf etish muhim ahamiyat kasb etadi.

O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF-60-son “2022-2026 yillarga mo‘ljallangan Yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to‘g‘risida”gi Farmoni, O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019-yil 17-yanvardagi PQ-4124-son “Kon-metallurgiya tarmog‘i korxonalarini faoliyatini yanada takomillashtirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi, 2020-yil 26-maydagi PQ-4731-son “Olmaliq KMK” AJ konlari negizida rangli va qimmatbaho metallar ishlab chiqarishni kengaytirishga doir qo‘shimcha chora-tadbirlar to‘g‘risida”gi, O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2024-yil 20-maydagi PQ-182-son “Sanoat uchun muhim bo‘lgan minerallarning xomashyo bazasini shakllantirish va ularni ishlab chiqarishni tashkil etish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi qarorlari,

¹ O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi PF-60-son “2022- 2026 yillarga mo‘ljallangan Yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to‘g‘risida”gi¹ Farmoni

shuningdek, ushbu sohada qabul qilingan boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni bajarishga ushbu dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada xizmat qiladi.

Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalarini rivojlantirishining asosiy ustuvor yo'nalishlariga mosligi. Mazkur tadqiqot respublika fan va texnologiyalar rivojlantirishning VII. "Kimyoviy texnologiyalar va nanotexnologiyalar" ustuvor yo'nalishiga muvofiq bajarilgan.

Muammoning o'rganilganlik darajasi. Ilmiy-texnik adabiyotlarda Re tarkibli metall xomashyosini va tarkibida reniy mavjud bo'lgan texnologik chiqindilarni qayta ishlaga qaratilgan ilmiy tadqiqotlar keng yoritilgan. G. Rashed, M.A. Hanna, L.A. Rosocha, G.K. Anderson, W.H. Glaze, F.J. Beltran, T.Tuhkanen, V.S. Mishra, V.V. Mahajani va boshqa yetakchi olimlarning ilmiy maktablari tomonidan olib borilgan. Jahon amaliyotida reniy kimyosi va metallurgiyasi sohasida molibden rudasining sulfidli konsentratlarini kuydirish pechlaridan chiqadigan gazlardan reniy yetti oksidini ajratib olish usullarini taklif etgan.

Respublikada reniy kimyosi va texnologiyasi bo'yicha ilmiy tadqiqotlar V.P. Guro, I.S. Asadov, R.D. Allabergenov, X.T. Sharipov, K.S. Sanaqulov, B.I. Polyakov va G.A. Tsiganov ishlarida aks etgan. Ular tomonidan reniyni tabiiy rudalar va texnogen chiqindilardan ajratib olish, gidrometallurgik va sorbsion usullar bilan boyitish, shuningdek, selektiv ajratish texnologiyalarini ishlab chiqish yo'nalishlarida muhim tadqiqotlar olib borilgan.

Ammo, muayyan natijalarga erishilgan bo'lsa-da, ilmiy-texnik adabiyotlarda reniyni ajratib olishning yangi usullarini joriy etish, tarkibida reniy mavjud bo'lgan texnologik eritmadan organik qo'shimchalarni yo'qotish, Re tarkibli metall xomashyosini anodli eritish bo'yicha ilmiy ishlar o'rganilmagan.

Dissertatsiya mavzusining dissertatsiya bajarilayotgan ilmiy-tadqiqot muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari bilan bog'liqligi. Ushbu dissertatsiya tadqiqoti Umumiy va noorganik kimyo institutining 2020-yil 22-maydagi 20-02A/63-2215-top-sonli "Olmaliq KMK" AJ molibden sanoat mahsuloti kuyundisini qayta ishlash jarayonida oltin va kumushning qaytmas yo'qolishlar me'yorini ishlab chiqish" mavzusidagi (2021-2023-yillar) xo'jalik shartnomasi doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi organik ifloslantiruvchi moddalaridan tozalangan mahsulot eritmasidan Re(VII) ionlarini SIM 202 markali ion almashinish sorbentida samarali konsentratsiyalash, shuningdek, reniy tarkibli metall xomashyoni anodli eritish jarayonini redoks-potensial va anod sirtidagi elektroximik parametrlarni nazorat qilgan holda optimallashtirishdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

SIM 202 Purolite ion almashinish sorbentining ishchi resursining kamayishiga mahsulot eritmasida mavjud bo'lgan organik birikmalar sabab bo'layotganini inobatga olgan holda, ushbu ifloslantiruvchi moddalarning nazorat qilinadigan redoks-potensial ostida oksidlanib parchalanishi orqali eritmadan samarali tozalanish usullarini tahlil qilish;

sorbentning texnologik eritma bilan bevosita o‘zaro ta’siri davomida uning funksional holatini monitoring qilish va barqarorligini baholash;

Re(VII)-ionlari sorbsiyalanishidan oldin mahsulot eritmasining oksidlanish-qaytarilish potentsiali (OQP) ni nazorat qilish;

mahsulot eritmasidagi organik birikmalarni destruksiyalash samaradorligini aniqlash;

eritmalaridagi organik ifloslantiruvchilarni oksidlovchi usul bilan destruksiyalash samaradorligini o‘rganish uchun ikki xil konstruksiyadagi tajriba qurilmalarini ishlab chiqish va ularni amaliy sinovdan o‘tkazish;

“Nodir metallarni qayta ishlash sehi” “NMQIS” mahsulot eritmasini organik qo‘shimchalardan tozalash texnologiyasini ishlab chiqish va sinab ko‘rish;

Reniy tarkibli qotishmalarni ishlab chiqarish jarayonida hosil bo‘ladigan sanoat chiqindilaridan reniyni ajratib olish va qayta tiklash texnologiyasini ishlab chiqish hamda kaliy perrenatni ammoniy perrenatga aylantirish;

“O‘zbekiston texnologik metallar kombinati” AJ (“O‘zTMK” AJ) ning Mo, Re, W-Re, Mo-Re qotishmalarini elektrolit eritmalarida anodli eritishning usuli va rejimlarini ishlab chiqish va sinovdan o‘tkazish.

Tadqiqotning obyekti sifatida mis boyitish fabrikasining molibden tarkibli sanoat mahsuloti, kuydirish pechi skrubberidan olingan reniy tarkibli absorbat va reniy tarkibli sanoat chiqindilari tanlab olingan.

Tadqiqot predmeti molibden oraliq mahsulotini kuydirish jarayonining texnologik eritmalaridagi organik birikmalarining oksidlanish va parchalanishi qonuniyatlari, hamda nazorat qilinadigan oksidlanish-qaytarilish potentsiali ostida texnologik eritmalaridan Re(VII) ionlarini ajratib olish jarayonining maqbul parametrlari va sharoitlarini aniqlashdan iborat.

Tadqiqotning usullari. Dissertatsiya ishini atom-absorbsion, optik emissio, IQ-spektrometriya, potensiometriya, rentgenofluoressent tahlil usullaridan foydalangan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

molibden sanoat mahsulotini kuydirish uchastkasidagi reniy saqllovchi eritmalaridagi organik aralashmalarni ozonlash va elektrokimyoviy oksidlash orqali tozalash usullari ishlab chiqilgan;

eritmalaridagi organik ifloslantiruvchilarni oksidlash usuli bilan destruksiyalash samaradorligini aniqlash maqsadida ikki xil konstruksiyadagi tajriba qurilmalari ishlab chiqilgan;

Re-tarkibli suv tizimlarini organik aralashmalardan tozalashning permanganat usulida kaliy ionlari va marganes dioksidi hosil bo‘lishi shaklida kamchilik aniqlangan, ozonlash va elektr oksidlash usullarida esa bunday kamchilik mavjud emasligi aniqlangan;

sulfidli rudalar va texnogen reniyli xomashyoni qayta ishlashda elektrogidrometallurgik jarayonlarning o‘ziga xosligi aniqlanib, ilmiy jihatdan isbotlangan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

Re tarkibli tizimni organik aralashmalardan tozalashda ozonlash va

permanganat bilan tozalash jarayonlari ishlab chiqilgan;

ozonlangan va elektrooksidlangan reniy tutgan mahsuldor eritmani, organik moddalardan tozalashda Purolite SIM 202 sorbenti ish unumdorligini uzaytiradi, reniyning barcha mavjud shakllarini Re (VII) ning yuqori oksidlanish darajasiga o'tkazish hisobiga Re ni ajratib olish 97-98 foizga erishilganligi isbotlangan;

ishqoriy elektrolitda W-Mo, W-Re va Mo-Re metall qotishmalari chiqindilarini elektrokimyoviy qayta ishlash usuli asosida reniyni selektiv ravishda ajratib olish jarayoni ishlab chiqilgan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi. Texnologik eritmalarini organik aralashmalardan tozalash va tarkibida reniy mavjud bo'lgan xom ashyoni qayta ishlash jarayonlarining fizik-kimyoviy ko'rsatkichlari "Olmaliq KMK" AJ va "O'zTMK" AJ tajriba qurilmalarida sinovdan o'tkazilib, natijalar respublika va xalqaro ilmiy anjumanlarda muhokamadan o'tkazilganligi bilan tasdiqlangan.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati: reniy tarkibli mahsulot eritmasini tozalash va reniyni texnogen xom ashyodan ajratib olish jarayonlarini nazorat qilinadigan redoks potentsiali ostida o'tkazishning afzalliklari asoslanadi. Bu jarayonlar ozonlash va elektr oksidlanish (OQP +850 dan +1200 mV gacha bo'lganda) orqali amalga oshiriladi. Bunda organik birikmalar oksidlanadi, ammo atrof-muhit K⁺ ionlari va MnO₂ bilan ifloslanmaydi. Ushbu usul permanganat texnologiyasiga xos bo'lgan kamchiliklardan xoli bo'ladi. Shuningdek, reniy asosidagi metall qotishmalarining anod erishi jarayonida, xrom-kumush elektrodga nisbatan anod potentsiali kamida +900 mV bo'lganda, bu jarayon yanada samaraliroq bo'lishi bilan izoxlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati Re tarkibli mahsulot eritmalarini organik ifloslantiruvchilardan tozalashning yuqori samaradorligiga erishishda, shuningdek, reniy asosidagi metall qotishmalarni ishlab chiqarishning texnogen chiqindilaridan reniyni ajratib olishda namoyon bo'ladi. Bu jarayonlar, mos ravishda, reniyni tozalash va qayta tiklash orqali, muhitning oksidlanish-qaytarilish potentsiali nazorati ostida amalga oshirishi bilan izoxlanadi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi. Mahsulot Re-eritmasidagi organik aralashmalarining oksidlanish yo'li bilan parchalanishi va ruda hamda texnogen xom ashyolardan reniyni ajratib olish bo'yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

reniy tarkibli eritmaning SIM 202 sorbenti yuzasini "zaharlayotgan" moy izlari mavjudligi gravio- va IQ-spektral tahlili asosida aniqlanib, oksidlanish yo'li bilan ishlov berilganidan so'ng zaxarli moy izlari yo'qotilishi usuli "Olmaliq KMK" AJda amaliyotga joriy etilgan ("Olmaliq KMK" AJning 08.04.2024 yildagi 04-24/01-00431-sonli ma'lumotnomasi). Natijada, reniyni sorbsiyalash uchun qimmatbaho import qatron Purolite SIM 202 ning xizmat muddatini uzaytirish imkoniyati yaratilgan;

reniy sorbsiyasi eritmasini ozonlash, vodorod peroksidi qo'llash va elektrooksidlash usullari yordamida qorishmalarni organik moddalardan tozalash texnologiyasi "Olmaliq KMK" AJda amaliyotga joriy etilgan ("Olmaliq KMK" AJning 2024 yil 8 apreldagi 04-24/01-00431-sonli ma'lumotnomasi). Natijada, adsorbent yuzasida reniyning yanada to'liq sorbsiyasiga nisbatan faollashtirish

imkonini bergan;

SIM 202 smolasida sorbsiyalanmaydigan past oksidlanish darajasidagi reniyning mavjudligini istisno qiluvchi Re(VII) shaklidagi reniyni barqarorlashtirish texnologiyasi “Olmaliq KMK” AJda amaliyotga joriy etilgan. (“Olmaliq KMK” AJning 08.04.2024 yildagi 04-24/01-00431-son ma’lumotnomasi). Natijada, reniyni sorbsiyalash samaradorligi 97-98 % ga oshirish imkonini bergan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Ushbu tadqiqot natijalari 6 ta xalqaro va 3 ta Respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida muhokamadan o‘tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e’lon qilinganligi. Dissertatsiya mavzusi bo‘yicha jami 16 ta ilmiy ish chop etilgan. Shulardan Oliy attestatsiya komissiyasining falsafa doktori dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish uchun tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 6 ta maqola, ulardan 5 tasi respublika va 1 ta xorijiy jurnallarda nashr etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya tarkibi kirish, to‘rtta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiya hajmi 110 betni tashkil etgan.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida o‘tkazilgan tadqiqotning dolzarbligi va zarurati, uning maqsadi va vazifalari asoslangan, tadqiqotning ob’ekt va predmetlari tavsiflangan, tadqiqotning respublika fan va texnologiyalar taraqqiyoti ustuvor yo‘nalishlariga mosligi ko‘rsatilgan, ilmiy yangiligi bayon etilgan, ilmiy va amaliy ahamiyati keltirilgan, hamda tadqiqot natijalarining amaliyotga joriy etilishiga oid ma’lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning “**Suv va texnologik eritmalarni tozalashning istiqbolli usullari**” deb nomlangan **birinchi bobida** texnologik eritmalarda organik birikmalarning oksidlanish destruksiyasi to‘g‘risidagi ma’lumotlar tahlili keltirilgan. Ozonlash va elektrokimyoviy yondashuv ajratib ko‘rsatilgan bo‘lib, ular sarflanadigan materiallarga ehtiyoj yo‘qligi bilan ajralib turadi. Metall chiqindilarning anodli erishi ham qiziqish uyg‘otdi. Nashrlarning sharhi va ularning tanqidiy tahlili asosida tadqiqotning maqsad va vazifalari shakllantirildi.

Dissertatsiyaning “**Reniy ionlarini sorbsiyalash va reniy tarkibli chiqindilarni eritish usullari va qurilmalari**” deb nomlangan **ikkinchi bobi** molibdenli sanoat mahsuloti (MSM) ob’ektining tavsifiga bag‘ishlangan. Tarkibi (foizda): Mo 41,8; Re 0,073; Cu 1,57; P 0,009; Sb 0,025; WO₃ 0,05; S 25,2; SiO₂ 10,80; Au 38 g/t, Ag 62,4 g/t, MSM kuydirish pechi skrubberidan olingan reniy tarkibli absorbat va metall sanoat chiqindilari. Namunalar tahlili quyidagi usullar yordamida o‘tkazildi: ICP (ICP-Agilent 7500); IQ-spektral tahlil: UR-20 (700-3600 sm⁻¹), termotahlil - Paulik-Erdey; sirt nazorati - SEM-EDS. EVO-MA (CarlZeiss Group). JCM-6000 Neoscope II; XRD Empyrean difraktometri. Oksidlanish-qaytarilish potentsiali (OQP) EV-74 va PI-50-1 potentsiometrlarida o‘lchab chiqildi. Eritmalarda organik moddalarni destruksiyalash uchun tajriba qurilmalari, Re-metall chiqindilarini qayta ishlash uchun elektroliz vannalari

qo'llanildi.

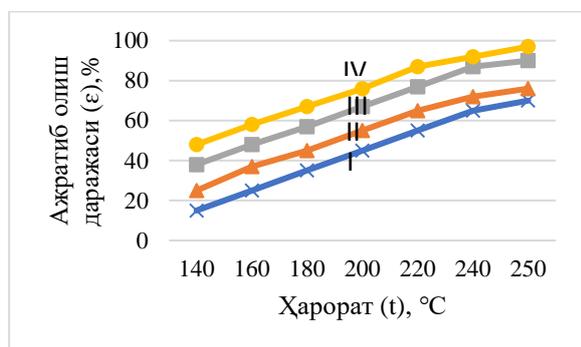
Dissertatsiyaning “**Reniy tutgan mahsulot eritmasini nazorat qilinadigan oksidlanish-qaytarilish potentsiali ostida organik aralashmalardan tozalash**” deb nomlangan **uchinchi bobida** mahsulot eritmasini organik aralashmalardan tozalash usulini ishlab chiqish natijasi bayon etilgan. Yuqori OQP tufayli O₃ ozon N₂O₂ bilan bir qatorda moylarni suvda parchalashda samarali hisoblanadi. Reagentlarga nisbatan, ularni elektr oksidlashda kamroq xarajat talab etadi. Mahsulot eritmasining organik moddalar bilan ifloslanish manbalari o'rganildi: flotatsiya moyi, boyitish bosqichida va nodir metallarni qayta ishlash sexi (NMQIS) nasoslaridan chiqadigan moylar.

Suv bug'i yordamida MSMni flotomoyidan dastlabki tozalash

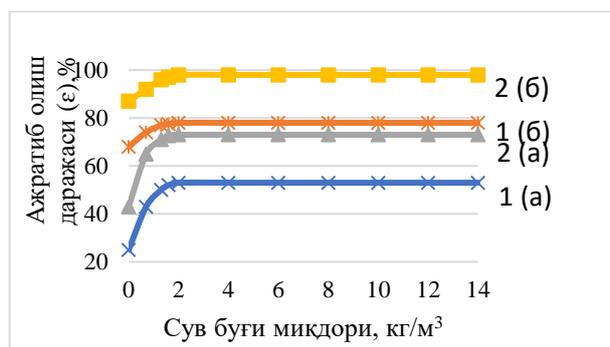
Past sifatli molibden sanoat mahsulotlari flotatsiya jarayonida tarkibidagi 4-7% moylari MSMga utadi.

MSMni flotomoyidan dastlabki tozalash vazifalari qo'yilgan edi. Uni hal qilish uchun sanoat mahsulotlaridan flotomoyini vakuumda, suv bug'i oqimida olib tashlash usuli ishlab chiqilgan. Jarayon maydoni 170 sm² va ish hududining balandligi 50 mm bo'lgan haydash apparatida, ±3°S aniqlik bilan havo termostatida, past vakuumda 20-50 mm.suv.ust.da olib borildi. Flotomoy bilan MSM namunasi 50 g ni tashkil etdi. Harorat va bug' massalarining nisbati hamda jarayon davomiyligining flotomoyini yo'qotish darajasiga ta'sir etish qonuniyatlari o'rganildi. 1-rasmda haroratning ortishi ni moydan tozalash darajasining oshishiga olib kelishi ko'rsatilgan. Berilgan harorat va bug' berish sharoitida ushlab turish vaqtining ortishi MSMni flot moyidan tozalash darajasining yuqori qiymatlar sohasiga siljishiga olib keladi. MSMni qayta ishlashning maqbul sharoitlari: harorat 240-250 °C, vaqt 2 soat.

2-rasmdan ko'rinib turibdiki, tizimga kiritilayotgan bug' miqdorining oshishi flot moyining haydab chiqarilishini ko'paytiradi, biroq amaliy nuqtai nazardan bug'ning MSMga nisbatan massa nisbati (0,5-1):1 oralig'ida yetarli hisoblanadi. Shuningdek, haydash qurilmasida MSM qatlamining 5-50 mm oralig'ida o'zgarishi flot moyini tizimdan chiqarib yuborish darajasiga ta'sir ko'rsatmaydi.



1-rasm. Molibden mahsulotidan flotatsiya moyini ajratib olish darajasiga (ε) haroratning ta'siri. Jarayon davomiyligi, soat: I - 0,5; II - 1,0; III - 1,5; IV - 2,0. (MSMga nisbatan bug'ning massa nisbati 1:1)



2-rasm. MSMdan flotomoyini ajratib olish darajasining (ε) suv bug'i miqdoriga bog'liqligi. Belgilar: jarayon davomiyligi, soat: 1 - 1, 2 - 2; harorat: (a) - 200 °C, (b) - 250 °C.

1-jadvalda MSMni flotomoyidan tozalash natijasi keltirilgan: undagi qimmatbaho metallar miqdori MSMda mavjud bo'lgan flot moyi va namlikning ulushiga ko'paygan. Flotomoyini termik yo'q qilish jarayoni moyning tabiatini va uning fizik-kimyoviy xususiyatlarini o'zgartirmasligi aniqlangan. Haydash jarayonida flot moyi sovitish tizimidan o'tgach, kondensatsiyalanadi va suv yuzasida to'planadi. Sulfidli mis-molibden rudalarini flotatsiyalashning selektiv siklida amaliy qayta tiklanganidan so'ng uning qayta ishlatilishi, bunday foydalanishga yaroqli ekanligini tasdiqladi.

Flotomoydan tozalash darajasiga 97% ga erishish uchun jarayonni 20-50 mm suv ustuni vakuumida, bug'ning MSMga nisbati 1:1 bo'lgan holda, 250 °C haroratda, 2 soat davomida olib borish kerakligi aniqlandi.

NMQIS Reniy sorbentining sorbsiyasi mahsulot eritmasidagi xususiyatlari

Mavzuga qiziqish NMQISda reniy ajralib chiqishining pasayishi bo'yicha salbiy tendensiya tufayli yuzaga keldi. Bu eritmada organik tarkibiy qism mavjudligini taxmin qilishga asos bo'ldi. Namuna minimal statik almashinuv sig'imini - 5,8% ni ko'rsatdi (1-jadval). Reglamentga ko'ra, eritma tarkibi quyidagicha (g/l hisobida): H₂SO₄ 320; Re 0,69; Mo 5,6.

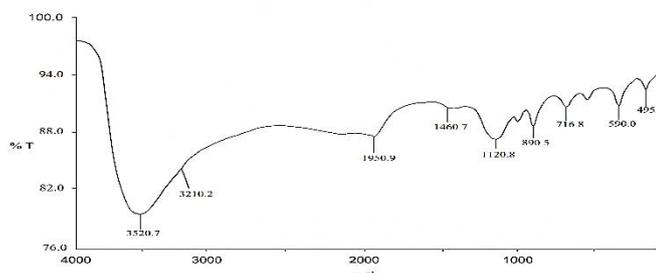
1-jadval

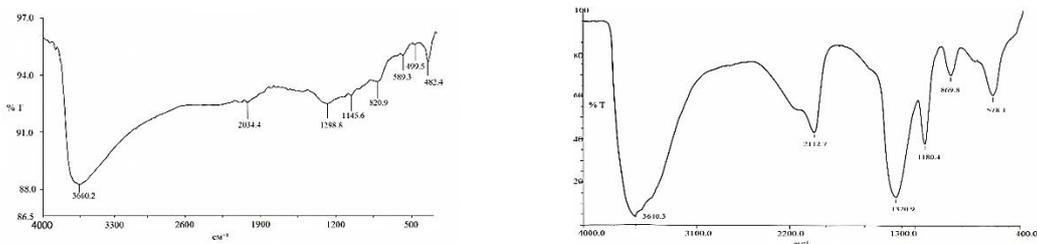
Moy ajratilishidan oldin va keyin MSM tarkibi, komponentlar bo'yicha, foiz hisobida

Tarkibi	Boshlang'ich konsentrat	Flotomoy olib tashlangandan keyingi konsentrat	+ o'sish - pasayish
Mo umum.	40,11	42,75	+2,64
Mo oksid.	0,00	2,02	+2,02
S umum.	30,63	32,41	+1,78
Cu	0,20	0,21	+0,01
SiO ₂	0,93	0,98	+0,05
Pb	0,80	0,85	+0,05
Fe	0,49	0,52	+0,03
MgO	3,82	4,07	+0,25
Re	0,047	0,049	+0,002
Moy namligi	6,21	0,19	-6,02
Moy	5,08	0,17	-4,91

Tadqiqotning maqsadi SIM 202 Purolite smolasida eritmada organik birikmalarning Re (VII) sorbsiyasiga ta'sirini aniqlashdan iborat.

Eritma namunasi IQ-spektral tahlilga o'tkazildi (3-rasm).





3-rasm. Dastlabki eritmaning IQ-spektrlari (yuqori), 1 soat ozonlashtirishdan so‘ng (o‘rta), 6 soat ozonlashtirishdan keyin (quyi)

Mahsulot eritmalaridan Re(VII) ionlari bilan to‘yintirilishidan oldin tayyorlangan sorbentning holati vizual baholanishi amalga oshirildi.

Turli omillarning qatronga ta‘hiri natijasida adsorbentning sorbsion qobiliyatiga bo‘lgan oqibatlar, “SOE” birliklarida, baholandi (1-jadval).

1-son-model eritmada olingan “SOE”, lekin organik komponent va aralashmalarsiz (uning SAS qiyosi nuqta sifatida qabul qilingan); 2-son - Re(VII) ionlarini taxminan +5 oksidlanish darajasigacha qaytaruvchi Na₂SO₃ qo‘shilgan model eritmada olingan “SOE”. Bu effekt SIM 202 Purolite smolasining ishlatilishi davomida “SOE” (smola almashinuv sig‘imi) ning pasayishini tushuntiradi. Bunga sabab eritmada Re birikmalarining yuqori darajada oksidlanmagan holda mavjudligidir.

2-jadval ma‘lumotlari bu taxmini tasdiqladi. 3-namuna - smola petroley efiri bilan yuvilgandan so‘ng “SOE”: “SOE”ning past qiymati 4.1 eritmada yoki smola yuzasida organik modda mavjudligini tasdiqladi. 1-namuna - boshlang‘ich eritma, 2- va 3-namunalar esa - 1-namunaning mos ravishda 1 soat davomida ozonlash yoki 1 soat davomida kaliy permanganat bilan ishlov berishdan keyingi holati.

Taqqoslash uchun sulfat kislotadagi filtr qog‘ozi, 0-namunasi o‘rganildi. 4-namuna – flotatsiya jarayonida qo‘llaniladigan urchuq moyining namunasidir.

4-seriyada (1-jadval) sorbentni qayta tiklashda sirt faol moddalarning samaradorligi haqida ma‘lumotlar olindi. Smolani sirt faol modda eritmasi bilan bir marta yuvish “SOE”ni oshirishi, ikki marta yuvish esa uni kamaytirishi va smolaning parchalanishiga olib kelishi ko‘rsatildi.

2-jadvaldan ko‘rinib turibdiki, sirt faol moddalarning qo‘llanilishi sorbentni buzadi. Natijada, NMQIS ning organik moddalar bilan ifloslangan texnologik eritmalarini sorbentni oksidlovchi bilan to‘g‘ridan-to‘g‘ri aloqaga kiritmasdan ozonlashtirish to‘g‘risida qaror qabul qilindi.

2-jadval

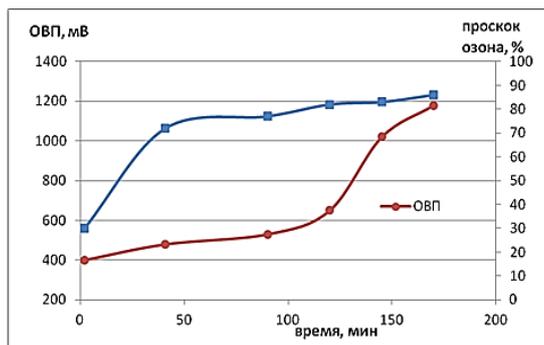
Purolite SIM 202 ning statik almashinuv sig‘imi: tayyorlash bosqichidan to mahsulot eritmasidan Re(VII) ning sorbsion to‘yinishigacha bo‘lgan jarayon

No	Sorbsiya sharoitlari Re(VII)	“SOE”	Granula holati
1	Model eritmasidan	11,4%	Ko‘rinarli o‘zgarishsiz
2	Model eritmasidan +Na ₂ SO ₃	10,8	-
3	Smola petroley efiri bilan yuvilgan	6,2	-
4.1	Tayyorlanmagan qatron	5,8	-
4.2	1 marta yuvilgan SFM	7,7	-
4.3	2 marta yuvilgan SFM	6,5	Sorbentning buzilish

5	Dastlab ozonlangan eritma	9,2	Sorbentning buzilish
6	K ₂ MnO ₄ bilan ishlangan eritma	9,1	Qisman buzilish
7	N ₂ O ₂ bilan ishlangan eritma	9,2	Qisman buzilish

Mahsulot eritmasidan organik moddalarni yo‘qotish usulini tanlash.

Ma’lum oksidlovchilarning OQP qiymatlari taqqoslanganda, ozon va vodorod peroksid (-2,06 V) eng kuchli oksidlovchilar sifatida ajralib turadi. Ozon reniy eritmasida Re(VII) gacha oksidlaydi. Reaktorga kirish va chiqishdagi ozonning (%) o‘tishiga qarab eritmadagi organik moddalarni oksidlashda uning (OQP) samaradorligi aniqlandi (4-rasm).



4-rasm. OVP, mV (●) va O₃ o‘tib ketishi,%, (■) bo‘yicha vaqt bilan bog‘liqligi

Re (VII), Re (V) dan farqli o‘laroq, Purolite SIM 202 da sorbsiyalanadi. OQT va ozon o‘tkazuvchanligi ulushining vaqtga bog‘liqlik ko‘rinishi (4-rasm) gisterezis halqasini eslatadi. Dastlabki 25 daqiqada organik birikmalarning oksidlanishi samarali bo‘ladi, keyin jarayon sekinlashadi. IQ-spektr tahlili natijasida (3-rasm), dastlabki (yuqori spektr), ozonlangan (o‘rta) va ishlov berilgan KMnO₄ (quyi) eritmalari namunalaridan ko‘rinib turibdiki, O₃ va KMnO₄ bir xil samaradorlikka ega. Organik moddalardan tozalash uchun 60 daqiqalik ta’sir etish vaqti yetarli hisoblanadi.

Ozonlashning tajriba qurilmasi yaratildi (4-rasm). Ozon 4 dan magistral 8 ga, so‘ngra granular nasadkasi 10 bo‘lgan apparat 9 ga yuboriladi. Ozon soplajratuvchi 11 ga tushadi. Oksidlanadigan eritma 5-sig‘imdan kontakt apparati 9-ga uzatilib, 13 orqali 6-sig‘imga chiqadi, bu yerda OQP tomonidan nazorat qilinadi. Ozonatorga kirish va chiqishdagi O₂ bosimi: 1-3 MPa. Oksidlovchi 11 13-ga o‘tadi, 12-barbotyor esa oksidlovchining o‘tib ketishini aniqlash uchun ishlatiladi (3-jadval).

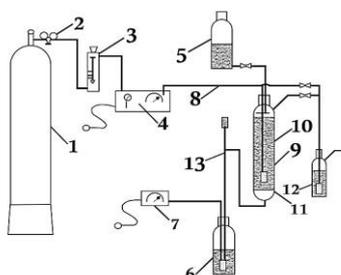
3-jadval

O₃ barbotlash jarayonida Re eritmalarning OQP ko‘rsatkichi

№1, 400 ml, kontaktli apparatsiz bez		№2, 100 ml, kontaktli apparat bilan	
Ye, mV	Vaqt, daq	Ye, mV	Vaqt, daq
400	0	400	0
430	4	480	5
470	13	520	9
500	28	580	13
570	68	700	17
670	79	800	22
970	88	960	24

860	86	1000	26
1150	98	1200	27

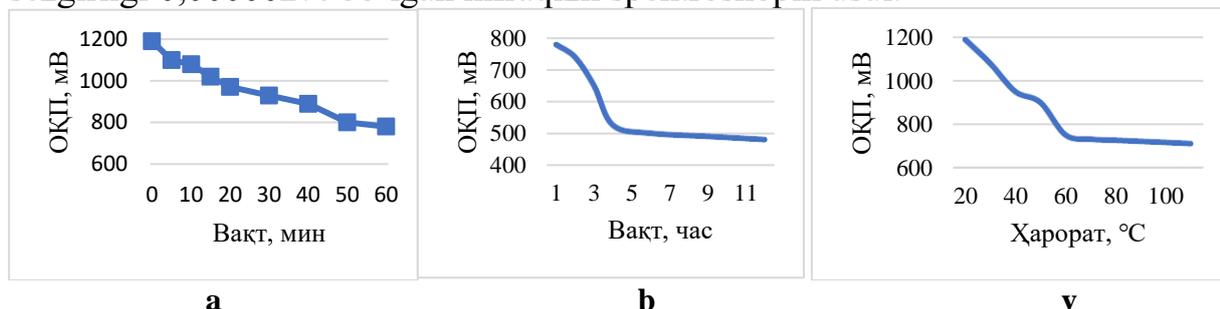
2-tajribada (3-jadval) 1-tajribaga nisbatan eritmani ozon bilan tozalash samaradorligini oshirishga diametri 3 mm bo'lgan kvarts bilan to'ldirilgan kontaktli apparat yordam berdi. Eritmaning relaksatsiya vaqti (6-rasm, a, b) va haroratning (6-rasm, v) OQPga ta'siri o'rganildi. Quydagi rejimlar qo'llanildi: eritma hajmi 400 va 100 ml, ozonatoridagi tok kuchi 30 mA, 10 kV kuchlanishda, ozonatorning ozon ishlab chiqarish unumdorligi soatiga 2,5 g bo'ldi. 1-eritma uchun pufaklanish vaqti 85 daqiqa, 2-eritma uchun esa 23 daqiqa davom etdi.



5-rasm. Ozonlash qurilmasi sxemasi.

Belgilanishlar: 1 - O₂ balloni, 2 - reduktor, 3 - rotametr, 4 - ozonator, 5 - bosimli sig'im; 6-qabul qilish sig'imi; 7-EV-74 ionomeri; 8- haydash magistrali, 9-kontakt apparati; 10-kvarts (granularlar); 11-keskich; 12 - O₃ ning o'tib ketishini nazorat qilish; 13 – gaz chikish quviri

Jarayon tugagach (20 °C), ortiqcha O₃ eritmani qaynatish (10 daqiqa) yoki qaytaruvchi modda - ammoniy sulfid qo'shish orqali yo'qotildi. Uglevodorodlar miqdori quyidagi usullar yordamida aniqlandi: 1) arbitraj usuli - sezgirligi 0,0005% bo'lgan petroley efiri bilan ekstraksiya qilish (gravimetrik) va 2) sezgirligi 0,000002% bo'lgan infraqizil spektroskopik usul.



6-rasm. Eritma OQP o'zgarishining bog'liqliklari (chapdan o'ngga): 0-60 daqiqa davomidagi relaksatsiya vaqti (O₃ barbotlash to'xtatilgan vaqtdan boshlab), (a), 0-12 soat davomidagi relaksatsiya vaqti, (b), Harorat (v).

Organik moddalarning oksidlovchi destruksiya usullari natijalarining tahlili.

Reni tarkibli eritmani ozon, vodorod peroksid hamda elektrooksidlash qurilmasining ish mahsulotlari bilan to'yintirishda uning OQP vaqt o'tishi bilan o'zgarish qonuniyati aniqlandi (4-jadval).

4-jadval

Organik moddalarning turli usullar bilan oksidlanish kinetikasini taqqoslash

Parametr	Organo-pollyutantning to'liq destruksiyasigacha bo'lgan oksidlovchi va usul					
	e/oksidlanish	H ₂ O ₂	O ₃ /O ₂ barbotaj qilish			
Vaqt, daq	50	50	0	17	38	50
OQP, mV	-	1080	400	750	840	1100

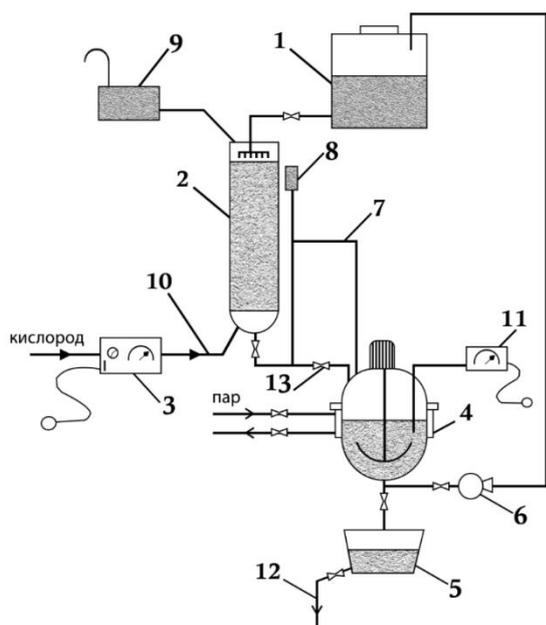
U maksimal OQP qiymati 1200 mV bilan tavsiflanadi. Unga erishish vaqti eritmaning ozon bilan to‘yinish tezligiga bog‘liq: 100 ml - 23 min, 400 ml - 83 min. OQP qiymatining dastlabki 400 mV gacha pasayishiga quyidagi kompleks usulda erishildi: a) qaynatish orqali 5 daqiqa davomida 1200 mV dan 650 mV gacha, b) ammoniy sulfit bilan neytrallashtirish orqali 15 daqiqa davomida 650 mV dan 400 mV gacha.

Uglevodorodlarni permanganat ionlari, ozon, vodorod peroksid bilan va elektr oksidlash usuli yordamida oksidlashning qiyosiy samaradorligi eritmalarning infraqizil spektroskopiyasi va organik qoldiqlarni petroley efiri bilan ekstraksiya qilish orqali baholandi (5-jadval). Ushbu usullarning bir xil samaradorlikka ega ekanligi aniqlandi.

5-jadval

Organik birikmalarni petroley efirida ekstraksiya qilish (250 ml hajmli namunalarda) va 1-3-sonli namunalardagi IQ-spektrlarni tahlil etish [163, S. 1-236].

Qutbsiz organik birikmalarning tarkibi (moy), mg/l		
1-Dastlabki eritma	2-eritma, 2 soat ozonlashdan so‘ng	3-eritma, KMnO ₄ ni oksidlashdan keyin
8,6±0.52	< 1,3 ± 0,68	< 1,3 ± 0,70



7-rasm. Eritmani organik aralashmalardan tozalashning texnologik sxemasi.

Belgilanishi: 1 - bosim sig‘imi, 2 m³; 2 - kontakt apparati - kolonna, 1000 l; 3 - ozonator; 4 - deozonlash reaktori (sig‘imi, 105 °C qizdirish); 5 - toza eritmani to‘kish sig‘imi; 6 - markazdan qochma nasos; 7 - kolonnadagi bosimni tekislash patrubogi; 8 - apparatda emulsion rejim uchun "o‘rdak"; 9 - neytrallashtirgich O₃, 100-150 l; 10 - O₃ ni uzatish patrubogi (teflon); 11 - EV-74 ionomeri, UAV nazorati; 12 - to‘kish jo‘mrangi; 13 - jo‘mrang.

Ozon ($E^{\circ}=+2,42$ B) eng kuchli oksidlovchilardan biri ekanligi, hatto permanganatondan ($E^{\circ}=+1,695$ B) ham kuchliroq bo‘lishi ko‘rsatilgan.

Re-tarkibli eritmani ozonlash tugagandan so‘ng, ozon qaynatish bilan parchalanadi deb taxmin qilingan. Biroq, bu jarayon 30 daqiqa davomida faqatgina OQPning 1180 dan 600 mV gacha pasayishiga olib keldi (6-rasm va 5-jadval), bu esa Re(VII) peroksid birikmalarining hosil bo‘lishi bilan bog‘liq. Ozon Purolite SIM 202 sorbentiga zarar yetkazadi. O₃ni neytrallashtirishni qaytaruvchi bilan olib borish maqsadga muvofiqdir. Permanganatning kamchiligi shundaki, u eritmaning marganes dioksidi va K⁺ ionlari bilan ifloslanishiga olib keladi.

Harorat va barbotlangan havo-gaz aralashmasidagi konsentratsiyaga bog'liq ravishda distillangan suvdagi ozon miqdorining o'zgarishi

Gaz aralashmasidagi ozon konsentratsiyasi	O ₃ ning suvda eruvchanligi, mg/l, harorat 5-20°C bo'lganda [165, S. 88]			
	5°C	10°C	15°C	20°C
1,5%	11,09	9,75	8,40	6,43
2,0%	14,79	13,00	11,19	8,57
3,0%	22,18	19,50	16,79	12,86

Organik birikmalarni destruksiyalash samaradorligi. Suvdagi O₃ konsentratsiyasining haroratga bog'liqligi 6-jadvalda keltirilgan.

Eritmaning ozonlanish jarayoni davomida OQPning o'zgarishi (1-tajriba)

Vaqt, daq	OQP, mV						
0	350	26	431	12	400	62	495
1	380	27	435	13	405	67	510
2	385	28	436	14	408	72	610
3	390	29	440	15	410	77	710
4	390	30	440	16	412	79	810
5	395	31	440	17	415	80	910
6	397	32	440	18	416	82	1000
7	398	35	440	19	418	87	1100
8	398	40	460	20	420	92	1150
9	400	48	470	21	421	94	1160
10	400	49	470	22	425	97	1165
11	400	53	480	23	427	101	1170

Ishlanmaning sanoat sinovlari. Kombinatda, Purolite SIM 202 smolasida Re (VII) -ionlari konsentrlanadi, mahsulot eritmasini organik aralashmalardan tozalash uchun quyidagi sxema bo'yicha ozonlash usuli qo'llanildi (7-rasm). Mavjud 4-reaktorga, tub ventilidan yuqorida, berkitish ventili orqali eritmani 5-bosimli idishga haydash uchun 6-markazdan qochma nasos ulandi. Undan eritma 2-nasadkali kontakt ustuniga uzatildi. 7 va 8 orqali atmosfera bilan bog'lanish tufayli, ustun emulsiya rejimida ishladi, bu esa ozonning 3 dan 10-quvur orqali ustunning pastki qismidagi shtutserga haydalanishini ta'minladi. Ozondan foydalanish samaradorligi 90% ga yaqin. Qoldiq ozonli gaz kolonnaning yuqori qismidan neytrallash 9 ga, so'ngra atmosferaga yo'naltirildi. Bosimli sig'imda eritma tugagandan so'ng, ozonni barbotlash davom ettirildi (7-jadval). Ozonlash (7-jadval) va permanganat (8-jadval) texnologiyalarida OQPning o'zgarish dinamikasi taqqoslandi.

So'ngra eritma qoldig'i 13-ventil orqali to'kildi va reaktorda aralastirildi. 11-ionomer yordamida OQP nazorati amalga oshirildi (7-jadval). Agar uning qiymati 1100 mV dan yuqori bo'lsa, u 6-nasos bilan yana

sig'imga haydaldi, shundan so'ng operatsiya takrorlandi. OQP 1100 mV ga yetgandan so'ng eritma 90°C gacha qizdirilib, unga OQP 450-500 mV gacha bo'lguncha qaytaruvchi kiritildi. Eritma sovutildi va 5-filtrga hamda ReO_4^- sorbsiyasiga, 12-liniyaga yo'naltirildi.

8-jadval

Eritmani KMnO_4 bilan ishlov bergandagi OVP ko'rsatkichi (2-tajriba)

Vaqt, daq-son	OQP mV	T, °C	Vaqt, daq-son	OQP mV	T, °C	Vaqt, daq-son	OQP mV	T, °C
0	1175	25	11-06	960	25	20-29	750	25
01-50	1160	25	12-00	950	25	28-00	740	25
03-00	1140	25	14-30	900	25	32-59	730	25
07-00	1100	25	17-00	820	25	40-30	715	65
09-30	985	25	18-02	800	25	70-55	570	80

9-jadvaldan muvofiq, texnologik eritmani organik ifloslanishlardan eng to'liq tozalash 8 soat davomida ozonlash orqali ta'minlanadi. "Olmaliq KMK" AJ ning Mis eritish zavodidagi NMQIS sexida AR-00, AR-0, AR-1 markali ammoniy perrenat (GOST 31411) ishlab chiqariladi.

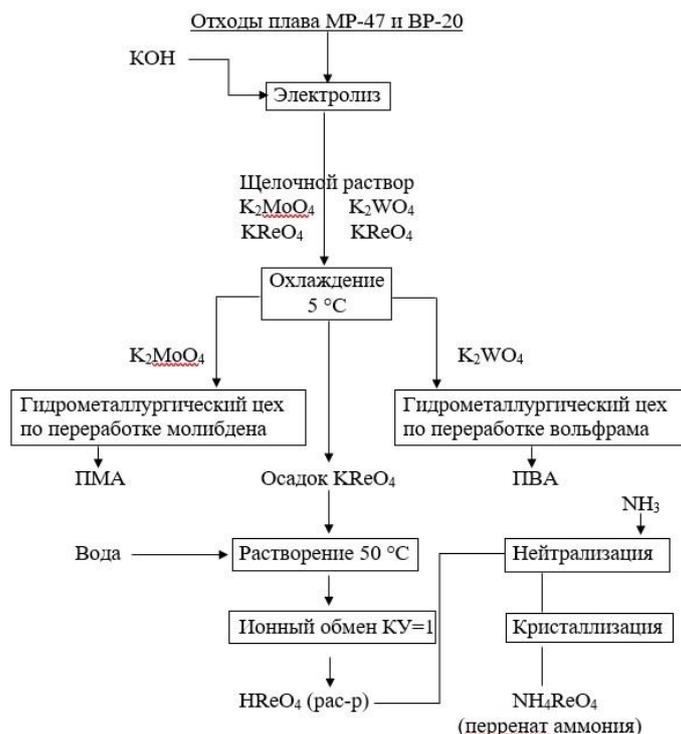
9-jadval

Eritmadagi qutbsiz uglevodorodlarning qoldiq miqdori, mg/l

Organik moddalardan tozalangan eritma	Qutbsiz uglevodorodlar, mg/l
8 soat O_3 bilan ishlov berilgandan so'ng	1,34±0,12
1 soat $\text{O}_3+\text{Na}_2\text{SO}_3$ bilan ishlov brilgandan so'ng	2,02±0,08
12 soat KMnO_4 bilan ishlov brilgandan so'ng	1,36±0,32

Tarkibida Re mavjud bo'lgan mahsulot eritmasini tahlil qilish natijasida unda Purolite SIM 202 smolasi yuzasini "zaharlayotgan" flotatsion yog'i yoki "nasos" moylarining izlari mavjudligi aniqlandi. Eritmaga oksidlovchi ishlov berilgandan so'ng, moy izlari topilmadi. Bu esa sorbent resursini uzaytirish imkoniyati yaratildi. Texnologiya Re (VII) -ionlarini yuqori oksidlanish darajasida stabilizatsiyalaydi, reniyni sorbsiyalash samaradorligini oshiradi.

Dissertatsiyaning "Sanoat chiqindilaridan boshqariladigan anod potentsiali ostida reniy regeneratsiyasi" deb nomlangan to'rtinchi bobida W-Re qotishmasi chiqindisini nazorat qilinadigan oksidlanish potentsiali (NOP) elektrolitida anodli eritish orqali kam eriydigan KReO_4 ni cho'ktirish usuli bilan qayta ishlashning taklif etilgan usuli tavsifi berilgan. Ishlatilgan volfram tarkibli eritmalar "O'zTMK" AJning gidrometallurgiya sexida ammoniy paravolframmat ko'rinishida volframni ajratib olish uchun yo'naltiriladi. Hajmi 30 litr bo'lgan zanglamaydigan po'latdan yasalgan ikkita vanna NOP elektroliti bilan 2/3 qismigacha to'ldirildi. Katod zanglamaydigan po'latdan, anodlar esa W-Re chiqindilaridan iborat. Jarayonning optimal rejimi quyidagicha aniqlandi: NOP konsentratsiyasi 300 g/l; tok zichligi 20-22 A/dm²; harorat 75 °C.



8-rasm. Molibden-reniy (MR-47) va volfram-reniy (VR-20) qotishmalari chiqindilarini qayta ishlashning prinsipial texnologik sxemasi

W-Re chiqindisi bo'yicha balans hisoblandi, 790 g W-Re qotishmasidan 730 g eritmada ishlatildi, qoldiq massasi - 60,0 g, Re ulushi 27%. Tok zichligi 21 A/dm² va kuchlanish 11,5 V bo'lganda jarayon 18,4 soat davom etdi. Elektrolitda NOP konsentratsiyasi 230 g/l dan past bo'lmagan korreksiyalash yo'li bilan ushlab turildi. 100 g W-Re eritish uchun sarflanadigan elektr energiyasi 1,32 kVt-soat, NOP ishqor - 120 g. KReO₄ shلامي massasi 239,0 g bo'lgan ammoniy perrenat (APR) ga qayta ishlandi. W-Re qotishmasidan reniy chiqishi 84,2% ni tashkil etdi. Mo- Re qotishmasi bo'yicha balansni hisoblash uchun 1350 g aralashmaning boshlang'ich massasidan 1285 g anod eritilgan: 950 g Mo-Re qotishmasi (Re 33%) va 400 g qotishma (Re 47%), ikkala namuna ham qattiq fazadan olingan. Tok zichligi 40-45 A/dm² va vanna klemmlaridagi kuchlanish 6-7 V bo'lganda, eritish jarayoni 20 soat davom etdi. Elektrolitdagi NOP konsentratsiyasi tuzatishlar yordamida 240 g/l darajasida saqlab turildi. Namunaning massasi 65,0 g.

100 g Mo-Re eritish uchun sarf-xarajatlar: elektr energiyasi - 0,92 kVt-soat, ishqor - 160 g NOP. 621,9 g KReO₄ cho'kmasi ammoniy perrenatga qayta ishlandi, W-Re qotishmasidan reniyning unumdorligi 86,1% ni tashkil etdi. W-Re va Mo-Re chiqindilaridan Re yo'qotilishi elektrolit namunalarini olish, elektroliz vannasining katod zonasidan gazlar (vodorod) bilan olib ketish, qayta taqsimlashdagi xatolar bilan bog'liq. Vanna anod zonasida hosil bo'lgan KReO₄ ning yaxshi erimasligi sababli cho'kmaga tushishi va filtrda ajralishi ko'rsatildi.

Elektroliz qurilmasining xarakteristikasi.

Hisoblash ko'rsatkichlari: 6 soat ichida tarkibida yuqori tozalikdagi 1 kg ammoniy perrenat olish uchun yetarli bo'lgan reniy qotishmasi miqdori eritiladi. 1

kg APR olish uchun elektrolitda 0,6943 kg metall reniyni eritish talab etiladi, buning uchun $0,6942 \cdot 100/47 = 1,4772$ kg MR-47 yoki $0,6943 \cdot 100/20 = 3,4715$ kg VR-20 eritiladi. Bunda elektrolitga reniy bilan birgalikda mos ravishda 0,7829 kg molibden yoki 2,7772 kg volfram o'tadi. Shunday qilib, quyidagilarni elektrokimyoviy yo'l bilan eritish zarur bo'ladi:

$$1000 \frac{0,6943}{26,6} + \frac{0,7829}{15,99} = 26,1 + 48,96 = 75,06 \text{ г} - \text{ЭКВ}$$

metall qotishmasi MR-47 yoki

$$1000 \frac{0,6943}{26,6} + \frac{2,7772}{30,54} = 26,1 + 90,94 = 117,04 \text{ г} - \text{ЭКВ}$$

VR-20 qotishmasi. Ko'rsatilgan miqdordagi g-ekv metallni elektrokimyoviy eritish uchun quyidagi elektr miqdori talab qilinadi: MR-47 qotishmasi uchun; $75,06 \cdot 26,8 = 2012$ A-soat; VR-47 uchun - $117,04 \cdot 26,8 = 3137$ A-soat. MR-47 va VR-20 eritmasida tok bo'yicha chiqish 100% ga yaqin. Uni 95% deb qabul qilamiz. Qurilmaning 6 soat ishlashida quyidagi ta'minot zarur: $2012/6 \cdot 0,95 = 353$ A MR-47 uchun va $3137/6 \cdot 0,95 = 550$ A VR-20 qotishmasi uchun.

Elektroliz qurilmasining shinalaridagi kuchlanish har ikkala holatda ham 12 V ga teng deb hisoblanadi. Qurilmaning 6 soat uzluksiz ishlashi davomida MR-47 qotishmasini eritish uchun $353 \cdot 12 \cdot 6 = 25,4$ kVt-soat, VR-20 ni eritish uchun esa $550 \cdot 12 \cdot 6 = 39,6$ kVt-soat elektr energiyasi sarflanadi. To'g'rilagich 12 V va tok yuklamasining rostlanadigan qiymatlari 300 dan 600 A gacha (maksimum). Anodning silindr va to'rsimon shaklida katod anodga nisbatan konsentrik ravishda joylashadi. Anod tokini 5000 A deb qabul qilamiz. U holda anodning ko'rinadigan ish yuzasi $600/5000 = 0,12 \text{ m}^2 = 1200 \text{ sm}^2$. Elektrolit ustunining balandligini $h=20$ sm deb hisoblaymiz. Anod silindrining diametri $d=20$ cm ifodadan topiladi. Anod silindrining S_A kesim yuzi 314 sm^2 ga teng. Katod silindrining diametri 25 sm.

Katodli silindr S_A ning kesim yuzi 490 sm^2 ni tashkil qiladi. Elektrolitning harorati $50-60^\circ\text{S}$ oralig'ida saqlanishi kerak. Ish rejimi davriy bo'lib, 6 soatlik yuklanishni tashkil topadi. Elektroliz jarayonida konsentratsiyasi kamayib boradi. 1 kg MP-47, VR-20 qotishmalarini 1,2 kg eritish uchun NOP solishtirma sarfini qabul qilamiz. Elektrolitda 6 soat davomida 0,6943 kg Re olish uchun 1,4772 kg MR-47 qotishmasi yoki 3,4715 kg VR-20 qotishmasini elektrokimyoviy yo'l bilan eritish zarur. NOP sarfi MR-47 suyuqlanmasi uchun $1,4772 \cdot 1,2 = 1,78$ kg, VR-20 qotishmasi uchun esa $1,4715 \cdot 1,2 = 4,17$ kg. Elektroliz jarayonida Re 5°C haroratda kaliy perrenat ko'rinishida eritmaga o'tadi. Aylanayotgan elektrolitning hajmi 10 l. NOP eritmasining boshlang'ich konsentratsiyasini 7 M (mirole), ya'ni 392 g/l qilib belgilaymiz. MR-47 qotishmasini eritish jarayoni oxirida NOP konsentratsiyasi 374 g/l ga, VR-20 qotishmasini elektrokimyoviy eritishda esa 350 g/l ga yetadi.

Elektroliz jarayonida elektrolit kaliy molibdat yoki volframat bilan boyitiladi. Elektrolitda ularning konsentratsiyasi 200-300 g/l ga yetgandan so'ng, elektrolit qayta ishlash uchun "O'zTMK" AJ sexga yuboriladi. Elektrolitdan ajratib olingan va yuvilgan kaliy perrenat cho'kmasi 50°C gacha isitilgan suvda eriydi.

Kaliy perrenatning eruvchanligi 30 g/l ni tashkil etadi. Reniy 0,6943 g-ekv - $0,6943 \cdot 289,31 =$ kaliy perrenatida 201 g tashkil etadi. 201 g uchun $201/30 = 6,7$ l eritma tayyorlandi va u $W=0,05$ sm/sek tezlik bilan kolonkadan o'tkazildi. Oqim $VC=1$ sm³/sek, Purolite C 100 ning dinamik sig'imi $Ye=1,63$ mg-ekv/sm³ ga teng. Kolonka kesimining yuzi $1/0,05=20$ sm² ni tashkil etadi. Qatronning hajmi 588,8 sm³ ga teng. 1 kg APR uchun iqtisodiy samaradorlik 500 USD/kg ni tashkil etadi.

XULOSA

Reniy tarkibli tizimlarning holatini, ularning turli sharoitlarda oksidlanish kimyoviy va elektrokimyoviy o'zgarishlari tezligini belgilovchi qonuniyatlarni tadqiqot boshlang'ich nuqtasi sifatida olib, nodir metallar gidrometallurgiyasining ustuvor yo'nalishlariga mos keluvchi quyidagi masalalar yechildi:

1. Olmaliq kon-metallurgiya kombinatining Nodir metallarni qayta ishlash sexida ishlab chiqarayotgan texnologik reniy saqlovchi eritmani organik ifloslantiruvchi birikmalardan tozalash jarayoni ishlab chiqildi va laboratoriya sharoitida muvaffaqiyatli sinovdan o'tkazilgan.

2. O'rganilgan usullar (reagentli - kaliy permanganat, vodorod peroksid, ozonlash, shuningdek elektroksidlash) ko'rsatkichlarini taqqoslaganda, ko'rsatib o'tilgan texnologik eritmadagi organik aralashmalarning oksidlanish yo'li bilan parchalanishi taxminan bir xil samaradorlik bilan sodir bo'lishi aniqlangan.

3. Permanganat texnologiyasida sorbsion tizimning kaliy ionlari va marganes dioksidi bilan ifloslanishi kuzatiladi, bu esa uning samaradorligiga salbiy ta'sir ko'rsatgan. Sinovdan o'tkazilgan sxemalardan, kontakt apparati - absorpsion kolonnada ozonlash varianti eng maqbul hisoblangani. Mazkur usul ozon yordamida eritmalarini uglevodorodlardan tozalash samaradorligini uch barobar oshirish imkonini bergani bilan ajralib turadi.

4. Mahsulotli texnologik eritma, filtr qog'ozi va moylarning IQ-spektrlarini xos funksional guruhlar bo'yicha taqqoslash orqali, ushbu eritmaning sex nasos tizimi moyiga xos uglevodorodlar bilan ifloslanishi sifat jihatidan aniqlangan. Uni tozalash uchun ozonlash orqali uglevodorodli aralashmalarni oksidlab destruksiyalash texnologiyasi ishlab chiqildi va laboratoriya sharoitida muvaffaqiyatli sinovdan o'tkazilgan. Texnologik eritmani tozalash Purolite SIM 202 reniy sorbsiyasi ion almashinuvchi smolasining xizmat muddatini uzaytirishni ta'minlagan.

5. W-Mo, W-Re va Mo-Re guruhlari qotishmalari ishlab chiqarish chiqindilarini qayta ishlash uchun elektrokimyoviy texnologiyalar ishlab chiqildi. Bunda o'yuvchi kaliy (konsentratsiyasi 6-7 mol gacha) asosidagi elektrolit eritmalarida tajribaviy laboratoriya sinovlari o'tkazilgan.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.02/05.05.2023.К/Т35.02 ПО
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ ИНСТИТУТЕ ОБЩЕЙ И
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ЭРНАЗАРОВ УМИД РУСТАМОВИЧ

**РАСТВОРЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РЕНИЯ ПОД
КОНТРОЛИРУЕМЫМ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ПОТЕНЦИАЛОМ**

02.00.19 – Химическая технология редких, благородных и радиоактивных элементов

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

ТАШКЕНТ 2025

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования. Науки и инноваций Республики Узбекистан за номером B2025.2.PhD/T5610.

Диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский. Русский. Английский (резюме) размещен на веб-странице Научного совета (www.ionx.uz) и Информационно-образовательном портале «ZIYONET» по адресу www.ziyonet.uz.

Научные руководители: **Гуро Виталий Павлович**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Даминова Шахло Шариповна**
доктор химических наук, профессор
Шарафутдинов Улугбек Зиятович
доктор технических наук, профессор

Ведущая организация: **Ташкентский химико-технологический институт**

Защита диссертации состоится «02» декабря 2025г. в 14⁰⁰ часов на заседании Разового Научного совета DSc02/05.05.2023.К/Т.35.02. при Институте Общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан по адресу: 1000170. Г.Ташкент. ул. Мирзо Улугбека. 77-а.Тел.: (99871) 262-56-60. Факс: (99871) 2627990. E-mail: ionx@academy.uz.

С диссертацией можно ознакомиться в Институте общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан (зарегистрирована за №99) по адресу: 1000170. Г.Ташкент. ул. Мирзо Улугбека. 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60.

Автореферат диссертации разослан «12» ноября 2025 г.
(реестр протокола рассылки №99 от 12 ноября 2025 г.).

Н.Х.Усанбаев

Председатель разового научного совета
по присуждению учёной степени, д.т.н., проф.

Ж.С.Шукуров

Учёный секретарь разового научного совета
по присуждению учёной степени, д.т.н., проф.

Ш.С.Намазов

Председатель разового научного семинара
при научном совете по присуждению
учёной степени, д.т.н., профессор, академик

ВВЕДЕНИЕ (Аннотация диссертации на ученую степень PhD)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире большое внимание уделяется исследованиям, направленным на переработку техногенного сырья, содержащего ценные компоненты, такие как соединения редких, рассеянных и цветных металлов. Рений обычно встречается в качестве сопутствующего элемента в медно-молибденовых рудах. Рений присутствует не только в процессе обогащения этих руд, но и в технологических шламах, образующихся в результате производства молибдена, а также в промышленных отходах, возникающих при производстве сплавов на основе вольфрама-рения (W-Re) и никеля-рения (Ni-Re). Глубокое извлечение рения из такого сырья и его полное освоение имеет важное научное и практическое значение.

В настоящее время в мире проводятся научные исследования по разработке эффективной технологии переработки ренийсодержащих медно-молибденовых руд и техногенных отходов. В этой связи особое внимание состоянию сорбента при взаимодействии с технологическим раствором и оценки его стабильности; снижению рабочего ресурса ионообменного сорбента в результате загрязнения раствора органическими соединениями, а также извлечению рения из промышленных отходов, образующихся при производстве ренийсодержащих сплавов.

На сегодняшний день в Республике достигнуты значительные результаты в теории и практике гидрохимических технологий переработки ренийсодержащего сырья. Разработка технологий полного извлечения рения из руд редких металлов, содержащих рений, а также из техногенного сырья имеет важное научное и практическое значение. Учитывая особенности технологии переработки молибденового промышленного продукта, необходимо провести глубокий анализ всех этапов переработки рудного сырья с точки зрения ресурсосбережения. К этим этапам относятся обжиг в окислительных условиях, селективное выщелачивание огарка и отделение кека. В третьем направлении стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы определены важные задачи, направленные на «... продолжение реализации промышленной политики, направленной на обеспечение стабильности национальной экономики и увеличение доли промышленности в валовом внутреннем продукте, увеличение объема производства промышленной продукции в 1,4 раза...»¹. В связи с этим актуальное и важное значение приобретает создание эффективных методов извлечения рения из местного сырья и устранение его потерь.

Данное диссертационное исследование, в определенной степени, служит выполнению задач, предусмотренных в постановлениях Президента Республики Узбекистан: №ПП-4124 от 17 января 2019 г. «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности предприятий горно-

¹ Указ Президента Республики Узбекистан, от 28.01.2022 г. № УП-60 «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022 — 2026 годы».

металлургической отрасли», № ПП-4731 от 26 мая 2020 г. «О дополнительных мерах по расширению производства цветных и драгоценных металлов на базе месторождений АО «Алмалыкский ГМК», «О мерах по формированию сырьевой базы важных для промышленности минералов и организации их производства», от 20 мая 2024 года №ПП-182, в Указе Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № ПФ-60 «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы», в других нормативно-правовых документах, принятых в этой сфере.

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

Степень изученности проблемы. В научно-технической литературе широко освещены научные исследования, направленные на переработку металлического сырья, содержащего Re, и технологических отходов, содержащих рений. Эти исследования проводились научными школами таких ведущих ученых, как G. Rashed, M.A. Hanna, L.A. Rosocha, G.K. Anderson, W.H. Glaze, F.J. Beltran, T.Tuhkanen, V.S. Mishra, V.V. Mahajani и других. В мировой практике в области химии и металлургии рения проведены исследования по извлечению оксида рения (VII) из газов, выходящих из печей обжига сульфидных концентратов молибденовой руды.

В республике научные исследования по химии и технологии рения нашли отражение в работах И.С. Асадова, Р.Д. Аллабергенова, Х.Т. Шарипова, К.С. Санакулова, В.П. Гуро, Б.И. Полякова и Г.А. Циганова. Ими проведены значимые исследования в области извлечения рения из природных руд и техногенных отходов, обогащения гидрометаллургическими и сорбционными методами, а также разработки технологий селективного извлечения.

Однако, несмотря на достигнутые определенные результаты, в научно-технической литературе не проводились научно-исследовательские работы по внедрению новых методов извлечения рения, удалению органических примесей из технологического раствора, содержащего рений, анодному растворению металлического сырья, содержащего Re.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационная работа выполнено в рамках хоздоговора Института общей и неорганической химии No20-02A/63-2215-юр от 22 мая 2020 года на тему "Разработка нормы безвозвратных потерь золота и серебра при переработке молибденового огарка АО "Алмалыкский ГМК" (2021-2023 гг.).

Целью исследования является, эффективное концентрирование ионов Re (VII) из технологического раствора продукта, очищенного от органических загрязняющих веществ, на ионообменном сорбенте марки SIM 202, а также оптимизация процесса анодного растворения ренийсодержащего металлического сырья с контролем окислительно-восстановительного

потенциала и электрохимических параметров на поверхности анода.

Задачи исследования:

- из-за снижения ресурса сорбента Re(VII)-ионов SIM 202, вызванного загрязнением производственного раствора органическими соединениями подбор способов его очистки, под контролируемым редокс-потенциалом;
- контроль состояния сорбента в контакте с технологическим раствором;
- контроль ОВП производственного раствора до сорбции Re(VII)-ионов;
- выявление эффективности деструкции органических примесей в производственном растворе;
- разработка и практическое испытание экспериментальных установок двух различных конструкций для исследования эффективности деструкции органических загрязнителей в растворах методом окисления;
- разработка и испытание технологии очистки производственного раствора цеха производства редких металлов «ЦПРМ» от органических примесей;
- регенерация рения из отходов производств рений-содержащих сплавов, также его конверсия с калия перрената в перренат аммония;
- разработка, испытание способа и режимов анодного растворения Mo, Re, сплавов W-Re, Mo-Re АО «УзКТМ» в растворах электролитов.

Объектом исследования является молибденосодержащий промышленный продукт медно-обогатительной фабрики, ренийсодержащий абсорбат, полученный из скруббера обжиговой печи, и ренийсодержащие промышленные отходы.

Предметом исследования являются закономерности окислительной деструкции органических соединений в технологических растворах процесса обжига промпродукта молибденового, способы извлечения ионов Re(VII) из технологических растворов под контролируемым редокс-потенциалом.

Методы исследования: атомно-абсорбционная, оптическая эмиссионная, УФ-спектрометрия, потенциометрия, рентген-флюоресцентный анализ.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

разработаны способы очистки от органических примесей производственного рений-содержащего раствора участка обжига промпродукта молибденового, путем озонирования и электроокислации;

для изучения эффективности деструкции органических загрязнителей в растворах окислительным методом разработаны экспериментальные установки двух различных конструкций;

при очистке Re-содержащих водных систем от органических примесей перманганатным методом проявляется недостаток в виде загрязнения ионами калия и диоксидом марганца, тогда как при озонировании и электроокислении данный недостаток отсутствует;

изучены и доказаны особенности электрогидрометаллургических процессов, наблюдаемых при переработке сульфидных руд и техногенного ренийсодержащего сырья.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

проведена сравнительная оценка эффективности озонирования и

перманганатной очистки Re-содержащей системы от органических примесей;

озонирование и электрооксидация производственного рений-содержащего раствора, при очистке его от органики, продлевают ресурс Purolite SIM 202, способствуют повышению степени извлечения Re за счет перевода всех имеющихся форм рения в состояние высшей степени окисления Re(VII);

разработан способ электрохимической переработки отходов металлических сплавов W-Mo; W-Re; Mo-Re в щелочном электролите, с селективным извлечением рения.

Достоверность результатов исследования. Физико-химические показатели процессов очистки технологических растворов от органических примесей и переработки Re-содержащего сырья апробированы в пилотных устройствах в АО «Алмалыкский ГМК», АО «УзКТМ», результаты обсуждались на республиканских и международных научных конференциях.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований заключается в обосновании преимущества проведения процессов очистки производственного Re-содержащего раствора и извлечения рения из техногенного сырья под контролируемым редокс-потенциалом, при озонировании, электрооксидации (при ОВП от +850 до +1200 мВ), с окислением органических соединений и без загрязнения среды K^+ ионами и MnO_2 , характерного для перманганатной технологии, а также анодного растворения металлических сплавов на основе рения при анодном потенциале не менее +900 мВ, относительно х.с.э.

Практическая значимость результатов исследований заключается в достижении высокой эффективности очистки производственных Re-содержащих растворов от органических загрязнителей, а также извлечения рения из техногенных отходов производства металлических сплавов на основе рения за счет проведения процессов очистки и регенерации рения, соответственно, под контролем редокс-потенциала среды.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов по окислительной деструкции органических примесей в производственном Re-растворе и извлечения рения из рудного и техногенного сырья:

на основе гравито- и ИК-спектрального анализа рений-содержащего раствора, выявлено наличие в нем следов масел, «отравляющих» поверхность сорбента SIM 202, после обработки, следов масел не обнаружено, данный метод был внедрен в АО «Алмалыкский ГМК» (справка АО «Алмалыкский ГМК», исх № 04-24/01-00431 от 08.04.2024 г). В результате, создана возможность продления ресурса дорогостоящей импортной смолы Purolite SIM 202 для сорбции рения;

технология очистки растворов от органических веществ методами озонирования раствора сорбции рения, применения перекиси водорода и электроокисления внедрена в АО «Алмалыкский ГМК» (справка АО «Алмалыкский ГМК», исх № 04-24/01-00431 от 08.04.2024 г). В результате, создана возможность активирования поверхности адсорбента в отношении

более полной сорбции на ней рения;

в АО «Алмалыкский ГМК» внедрена технология стабилизации рения в форме Re(VII), исключая присутствие рения низших степеней окисления, не сорбируемых на смоле SIM 202 (справка АО «Алмалыкский ГМК», исх № 04-24/01-00431 от 08.04.2024 г). В результате, повышена эффективность сорбции рения.

Апробация результатов исследования. Основные положения данного исследования обсуждены на 6 международных и 3 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По материалам диссертации опубликовано всего 16 научных работ. Из них - 6 научных статей, в том числе 5 в республиканских и 1 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 110 страницах, состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, его цель и задачи, характеризуются объект и предмет исследования, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, излагаются научная новизна. Приводятся научная и практическая значимость, а также сведения о внедрении результатов исследования.

В первой главе диссертации «Перспективные методы очистки вод и технологических растворов» приведен анализ сведений об окислительной деструкции органических соединений в технологических растворах. Выделено озонирование и электрохимический подход, отличающиеся отсутствием необходимости в расходных материалах. Интерес представило также анодное растворение металлических отходов. Из обзора публикаций, их критического анализа сформулированы цель и задачи исследования.

Вторая глава «Методы и устройства сорбции ионов рения и растворения рений-содержащих отходов» посвящена характеристике объекта – промышленного продукта молибденового (ППМ). Состав. %: Mo 41,8; Re 0,073; Cu 1,57; P 0,009; Sb 0,025; WO₃ 0,05; S 25,2; SiO₂ 10,80; Au 38 г/т, Ag 62,4 г/т, Re-содержащего абсорбата из скруббера печи обжига ППМ, металлическим промышленным отходам. Анализ проб выполняли методами: ICP (ICP-Agilent 7500); ИК-спектральный анализ: UR-20 (700-3600 см⁻¹), термоанализ – Паулик-Эрдей; контроль поверхности – SEM-EDS. EVO-MA (CarlZeiss Group). JCM-6000 Neoscope II; дифрактометр XRD Empyrean. Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) измеряли на потенциометрах ЭВ-74 и ПИ-50-1. Использовали пилотные установки деструкции органики в растворах, электролизные ванны переработки Re-

металлоотходов.

В главе 3 «Очистка производного рений-содержащего раствора от органических примесей под контролируемым редокс-потенциалом» описаны результат разработки способа очистки производного раствора от органических примесей. Благодаря высокому ОВП, озон O_3 , наряду с H_2O_2 , эффективен при деструкции масел в воде. В отличие от реагентов, электрооксидация их менее затратна. Рассмотрены источники загрязнения органикой производного раствора: флотомасла (веретенное), в ППМ на этапе обогащения, и масла от насосов Цеха переработки редких металлов (ЦПРМ).

Предварительная очистка ППМ от флотомасла водяным паром

Низкосортные молибденовые промпродукты при флотационном обогащении переводятся в ППМ, в составе которого присутствуют масла: 4-7%.

Ставились задачи предварительной очистки ППМ от флотомасла. Для ее решения разработан способ удаления флотомасла из промпродуктов в вакууме, в токе водяного пара. Процесс вели в отгоночном аппарате площадью 170 см^2 и рабочей высотой 50 мм., в воздушном термостате с точностью регулировки $\pm 3^\circ\text{C}$, при пониженном – вакууме 20-50 мм.вод.ст. Навеска пробы ППМ с флотомаслом составляла 50 г. Изучали закономерности влияния температуры и отношения масс пара к ППМ, продолжительности процесса на степень удаления флотомасла. Показано (рис 1), что рост температуры приводил к росту степени очистки ППМ от масла. Увеличение времени выдержки при заданной температуре и подаче пара, приводит к смещению степени очистки ППМ от флотомасла в область высоких значений. Оптимальные условия обработки ППМ: температура 240-250 $^\circ\text{C}$, время 2 часа.

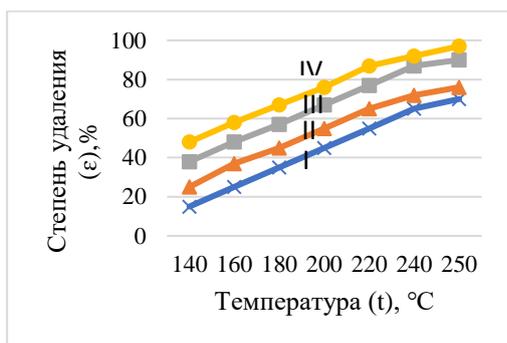


Рис. 1. Влияние температуры на степень удаления флотомасла (ε) из промпродукта молибденового, при продолжительности процесса, час: I – 0,5, II – 1,0, III – 1,5, IV – 2,0. (масс. Отнош. пара к ППМ 1:1)

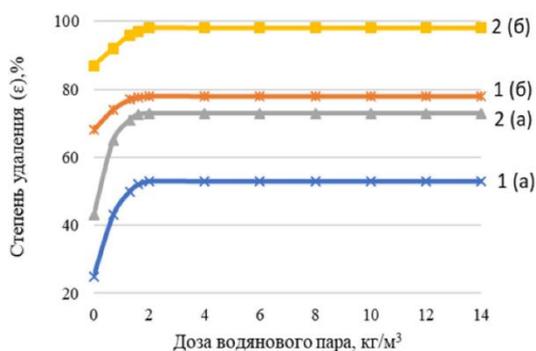


Рис. 2. Зависимость степени удаления флотомасла (ε) из промпродукта молибденового, от дозы водяного пара. Обозначение: продолжительность процесса, час: 1 – 1, 2 – 2; температура: (a) – 200 $^\circ\text{C}$, (б) – 250 $^\circ\text{C}$.

Из рис. 2 следует, что повышение дозы пара, вводимого в систему, приводит к росту отгонки флотомасла, но в практическом плане, массовое отношение пара к ППМ достаточно, соответственно, в пределах (0,5-1) : 1.

Показано также, что изменение слоя ППМ, в пределах 5-50 мм, в отгоночном аппарате не оказывает влияние на степень удаления флотомасла из системы.

В табл. 1 представлен результат очистки ППМ от флотомасла: содержание в нем ценных металлов увеличилось на долю, которую занимали в ППМ флотомасла и влага. Показано, что процесс термического удаления флотомасла не меняет природу масла и его физико-химические параметры. При отгонке, флотомасло, проходя через систему охлаждения, конденсируется и накапливается на поверхности воды. Его повторное использование после фактической регенерации в селективном цикле флотации сульфидных медно-молибденовых руд подтвердило его пригодность к такому использованию.

Сделан вывод, что для достижения степени очистки от флотомасла на 97%, следует вести процесс в вакууме 20-50 мм.вод.ст., отношении пара к ППМ 1:1, температуре 250 °С, времени обработки 2 ч.

Таблица 1

Состав ППМ до и после маслоудаления, по компонентам, %

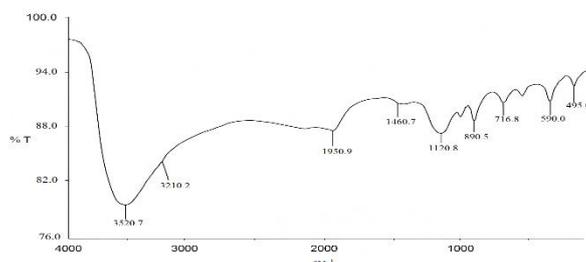
Компонент	Исходный концентрат	Концентрат после удаления флотомасла	+ повышение - понижения
Mo _{общ.}	40,11	42,75	+2,64
Mo _{окисл.}	0,00	2,02	+2,02
S _{общ.}	30,63	32,41	+1,78
Cu	0,20	0,21	+0,01
SiO ₂	0,93	0,98	+0,05
Pb	0,80	0,85	+0,05
Fe	0,49	0,52	+0,03
MgO	3,82	4,07	+0,25
Re	0,047	0,049	+0,002
Влага, масло	6,21	0,19	-6,02
Масло	5,08	0,17	-4,91

Поведение сорбента рения в производном растворе сорбции ЦПРМ

Интерес к теме вызван негативной тенденцией ЦПРМ снижения извлечения Re, предполагающей присутствие органического компонента в растворе: проба продемонстрировала минимум СОВ: 5,8%. (табл. 1). Состав раствора, по регламенту, г/л: H₂SO₄ 320; Re 0,69; Mo 5,6.

Задачей исследования стало выяснение влияния органических соединений в растворе на сорбцию из него Re(VII) на смоле SIM 202 Purolite.

Проба раствора передана на ИК-спектральный анализ (рис. 3).



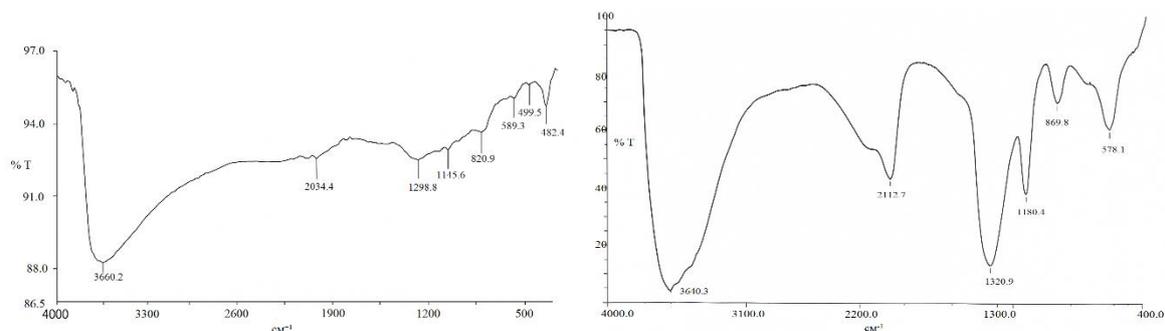


Рис. 3. ИК-спектры исходного раствора (верх), после 1-час озонирования (средний), после 6-час обработки озоном (низ)

Проведена визуальная оценка состояния сорбента, подвергнутого подготовке, до его насыщения ионами Re(VII) из производственных растворов.

Оценивались последствия для сорбционной способности адсорбента, в единицах COE, от воздействия на смолу различных факторов (табл. 1).

№1 – COE из модельного раствора, но без органического компонента и примесей (его COE принималась за реперную точку); №2 – COE из модельного раствора, с добавленным Na_2SO_3 , который восстанавливает Re(VII) ионы, предположительно, до степени окисления +5.

Этот эффект объясняет факт снижения COE смолы SIM 202 Purolite, по мере ее эксплуатации, из-за наличия в растворе соединений Re не в высшей степени окисления.

Данные табл. 2 подтвердили это предположение. №3 – COE после отмывки смолы петролейным эфиром: низкое значение COE пробы 4.1 подтвердило присутствие органики в растворе или на поверхности смолы. Проба №1- исходный раствор, №2 и №3 – раствор (№1) после, соответственно, озонирования в течение 1 ч или 1 ч обработкой перманганатом калия.

Таблица 2

Статическая обменная емкость SIM 202 Purolite, от подготовки до сорбционного насыщения Re(VII), из производственного раствора

№	Условия сорбции Re(VII)	COE	Состояние гранул
1	Из модельного раствора	11,4%	Без видимых изменений
2	Из модельного раствора + Na_2SO_3	10,8	-
3	Смола отмыва петролейным эфиром	6,2	-
4.1	Смола без подготовки	5,8	-
4.2	Тоже, с 1-кратной отмывкой ПАВ	7,7	-
4.3	Тоже, с 2- кратной отмывкой ПАВ	6,5	Разрушение сорбента
5	Раствор предварительно озонирован	9,2	Разрушение сорбента
6	Раствор обработан K_2MnO_4	9,1	Частичное разрушение
7	Раствор обработан H_2O_2	9,2	Частичное разрушение

Исследованы, для сравнения, фильтровальная бумага в серной кислоте, проба № 0. Проба №4 – образец веретенного масла, применяемого в процессе флотации. В серии №4 (табл. 1) получены данные об эффективности ПАВ

для регенерации сорбента, показано, что 1-кратная отмывка смолы раствором ПАВ повышает СОЕ, а 2-кратная – уменьшает, приводя к деструкции смолы.

Из табл. 2 видно: применение ПАВ разрушает сорбент. В итоге, принято решение об озонировании загрязненных органикой технологических растворов ЦПРМ вне контакта сорбента с окислителем.

Выбор способа удаления органики из производственного раствора.

При сравнении значений ОВП известных окислителей, выделяются озон и пероксид водорода (-2,06 В), как сильнейшие. Озон окисляет в растворе рений до Re(VII). Определена эффективность его (ОВП) в окисления органики в растворе, по проскоку озона (%) на входе и выходе из реактора (рис. 4).

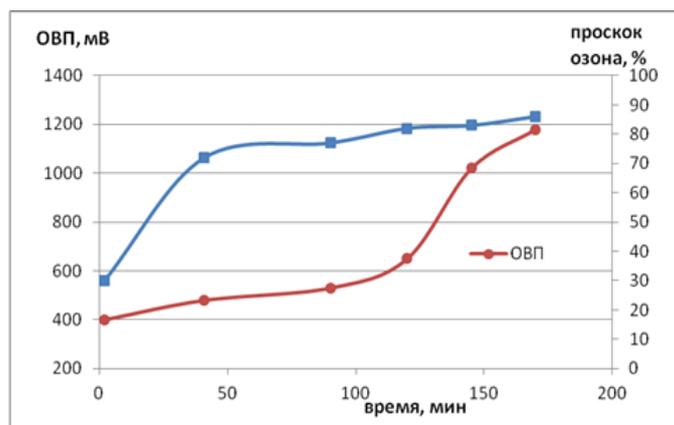


Рис. 4. Зависимости: ОВП, мВ (●), проскока O_3 , % (■) во времени

Re(VII), в отличие от Re(V), сорбируется на SIM 202 Purolite. Вид зависимостей ОВП и доли проскока озона от времени (рис. 4) напоминает петлю гистерезиса. Первые 25 мин, окисление органических соединений эффективно, затем процесс тормозится. В результате ИК-спектрального анализа (рис. 3), проб растворов: исходного (верхний спектр), озонированного (средний) и обработанного $KmнO_4$ (нижний) видно, что O_3 и $KmнO_4$ одинаково эффективны: 60 мин воздействия достаточно для очистки от органики.

Создана пилотная установка озонирования (рис. 4). Озон из 4 направляется в магистраль 8, затем в аппарат 9 с насадкой гранул 10. Озон попадает в сопло-рассекатель 11. Окисляемый раствор подается из емкости 5 в контактный аппарат 9, выходит наружу через 13 в емкость 6, где контролируется ОВП. Давление O_2 на входе в озонатор и на выходе: 1-3 МПа. Окислитель 11 проходит в 13, барботер 12 для определения проскока окислителя (табл. 3)

Таблица 3

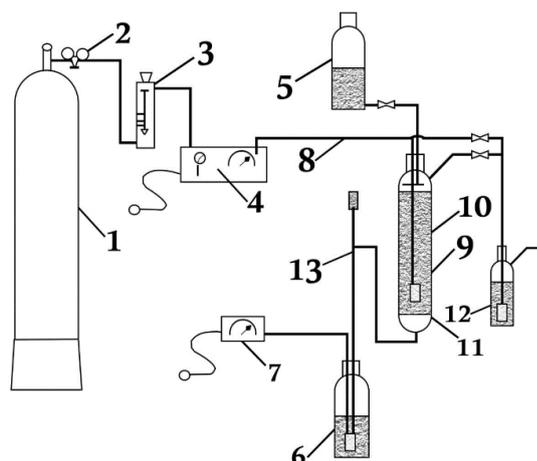
ОВП Re-содержащих растворов при барботировании O_3

№1, 400 мл, контактного аппарата		№2, 100 мл, с контактным аппаратом	
Е, мВ	Время, мин	Е, мВ	Время, мин
400	0	400	0
430	4	480	5

470	13	520	9
500	28	580	13
570	68	700	17
670	79	800	22
970	88	960	24
860	86	1000	26
1150	98	1200	27

В эксперименте №2 (табл. 3), по сравнению с №1, повышенной эффективности очистки раствора озонм способствовал контактный аппарат, заполненный кварцем, диаметром 3 мм. Изучено влияние на ОВП времени релаксации раствора (рис. 6 а, б) и температуры (рис. 6 в). Применялись режимы: объем раствора – 400 и 100 мл, сила тока коронного разряда в озонаторе – 30 мА, при напряжении 10 кВ. производительность озонатора по озону, в час ~ 2,5 г, время барботажу раствора №1 – 85 мин, №2 – 23 мин.

По окончании процесса (20°C) излишек O₃ устранялся кипячением раствора (10 мин) или добавкой восстановителя – сульфита аммония. Содержание углеводов определялось методами: 1) арбитражным –



экстракцией петролейным эфиром (гравиметрическим), с чувствительностью 0,0005 % и 2) ИК-спектроскопическим, с чувствительностью 0,000002 %.

Рис. 5. Схема установки озонирования. Обозначение: 1- баллон O₂, 2-редуктор, 3-рота-метр, 4-озонатор, 5-напорная емкость; 6-приемная емкость; 7-иономер ЭВ-74; 8-магистраль нагнетания, 9- контактный аппарат; 10-кварц (гранулы); 11-рассекатель; 12 -контроль проскока O₃; 13 – трубка выхлопа.

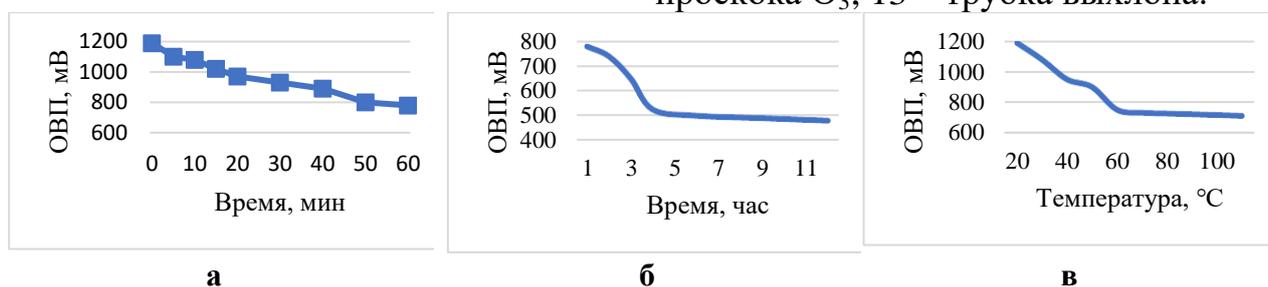


Рис. 6. Зависимости изменения ОВП раствора (слева направо): от времени релаксации за 0-60 мин (с момента остановки барботирования O₃), (а), от времени релаксации за время: 0-12 час, (б), от температуры (в).

Анализ результатов методов окислительной деструкции органики.

Установлена зависимость изменения ОВП в рений-содержащем растворе при насыщении его озонм, пероксидом водорода, а также продуктами работы электрооксидационной установки, во времени (табл. 4).

Сравнение кинетики окисления органики разными методами

Параметр	Окислитель и метод, до полной деструкции органо-поллютанта					
	э/оксидация	H ₂ O ₂	O ₃ /O ₂ барботирование			
Время, мин	50	50	0	17	38	50
ОВП, мВ	-	1080	400	750	840	1100

Она характеризуется максимумом значения ОВП: 1200 мВ. Время достижения его зависит от скорости насыщения раствора озоном: 100 мл – 23 мин, 400 мл – 83 мин. Спад значения ОВП до исходного 400 мВ, достигалось комплексно: а) 5-ти мин кипячением с 1200 мВ до 650 мВ, б) 15-ти мин нейтрализацией сульфитом аммония с 650 мВ до 400 мВ.

Сравнительная эффективность окисления углеводов перманганат-ионами, озоном, пероксидом водорода, методом электрооксидации, оценивалась ИК-спектроскопией растворов и экстракцией остатков органики петролевым эфиром (табл. 5). Установлена равная эффективность этих методов. Показано, что озон является одним из самых сильных окислителей, сильнее ($E^{\circ}=+2,42$ В), перманганат-иона ($E^{\circ}=+1,695$ В).

Таблица 5

Экстракция органических соединений петролевым эфиром (в пробах 250 мл) и анализа ИК-спектров, в пробах 1-3 [163, С. 1-236].

Содержание неполярных органических соединений (масла), мг/л		
Раствор №1 исходный	Раствор №2, После озонирования 2 ч	Раствор №3, после окисления КмнО ₄
8,6±0,52	< 1,3 ± 0,68	< 1,3 ± 0,70

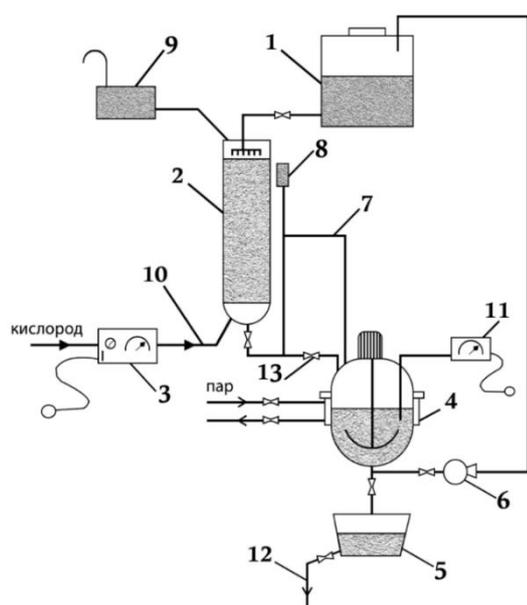


Рис. 7. Технологическая схема очистки раствора от органических примесей. Обозначение. 1 – напорная емкость, 2 м³; 2 – контактный аппарат – колонна, 1000 л; 3 – озонатор; 4 – реактор деозонирования (емкость, нагрев 105 °С); 5 – сливная емкость чистого раствора; 6 – центробежный насос; 7 – патрубок выравнивания давления в колонне; 8 – «утка» для эмульсионного режима в аппарате; 9 – нейтрализатор O₃, 100-150 л; 10 – патрубок подачи O₃, (тефлон); 11 – иономер ЭВ-74, контроль ОВП; 12 – сливной вентиль; 13 – вентиль.

Предполагалось, что по завершении озонирования Re-содержащего раствора озон будет разрушен кипячением. Но оно за 30 мин привело лишь к снижению ОВП, с 1180 до 600 мВ (рис. 6 и табл. 5), что связано с образованием пероксидных соединений Re(VII). Озон повреждает сорбент

Purolite SIM 202. Целесообразно нейтрализацию O_3 вести восстановителем. Недостаток перманганата – загрязнение раствора диоксидом марганца и K^+ -ионами.

Таблица 6

Концентрация озона в дистиллированной воде, в зависимости от температуры и концентрации в барботируемой воздушно-газовой смеси

Концентрация озона в газовой смеси	Растворимость O_3 в воде, мг/л, при 5-20 t, °C [165, С. 88]			
	5°C	10°C	15°C	20°C
1,5%	11,09	9,75	8,40	6,43
2,0%	14,79	13,00	11,19	8,57
3,0%	22,18	19,50	16,79	12,86

Эффективность деструкции органических соединений. Зависимость концентрации O_3 в воде от температуры приведена в табл. 6.

Таблица 7

ОВП раствора по мере его озонирования (опыт №1)

Время, мин	ОВП, мВ						
0	350	26	431	12	400	62	495
1	380	27	435	13	405	67	510
2	385	28	436	14	408	72	610
3	390	29	440	15	410	77	710
4	390	30	440	16	412	79	810
5	395	31	440	17	415	80	910
6	397	32	440	18	416	82	1000
7	398	35	440	19	418	87	1100
8	398	40	460	20	420	92	1150
9	400	48	470	21	421	94	1160
10	400	49	470	22	425	97	1165
11	400	53	480	23	427	101	1170

Промышленное испытание разработки. В ЦПРМ МПЗ комбината, где на смоле Purolite SIM 202 концентрируются $Re(VII)$ -ионы, для очистки производственного раствора от органических примесей применен способ озонирования по следующей схеме (рис. 7). К существующему реактору 4, выше донного вентиля, через запорный вентиль, подключался центробежный насос 6 для перекачки раствора в напорную емкость 5. Из нее раствор подавался в контактную колонну с насадкой 2. Благодаря 7 и сообщению с атмосферой через 8, колонна работала в эмульсионном режиме, обеспечивая нагнетание озона из 3 через линию 10 в штуцер внизу колонны. Эффективность использования озона близка к 90%. Газ с остаточным озоном из верхней части колонны направлялся в нейтрализатор 9, далее – в атмосферу. Когда в напорной емкости заканчивался раствор, барботирование озона продолжалось (табл. 7). Выполнено сравнение динамики изменения

ОВП в двух технологиях: озонирования (табл. 7) и перманганатной (табл. 8).

Таблица 8

ОВП раствора при обработке его $KmnO_4$ (опыт №2)

Время, мин-сек	ОВП мВ	T, °C	Время, мин-сек	ОВП мВ	T, °C	Время, мин-сек	ОВП мВ	T, °C
0	1175	25	11-06	960	25	20-29	750	25
01-50	1160	25	12-00	950	25	28-00	740	25
03-00	1140	25	14-30	900	25	32-59	730	25
07-00	1100	25	17-00	820	25	40-30	715	65
09-30	985	25	18-02	800	25	70-55	570	80

Затем остатки раствора сливались вентилем 13, перемешивались в реакторе. Иономером 11 осуществлялся контроль ОВП (табл. 7). Если его значение – более 1100 мВ, он вновь перекачивался в емкость насосом 6, после чего операция повторялась. По достижении ОВП 1100 мВ, раствор нагревался до 90°C, в него вводился восстановитель до падения ОВП 450-500 мВ. Раствор охлаждался и направлялся на фильтр 5 и на сорбцию ReO_4^- , в линию 12.

Из табл. 9 следует, что наиболее полная очистка технологического раствора от органических загрязнений обеспечивается 8 ч озонированием. ЦПРМ МПЗ АО «Алмалыкский ГМК» выпускает аммония перренат (ГОСТ 31411) марок AP-00, AP-0, AP-1.

Таблица 9

Остаток неполярных углеводов в растворе, мг/л

Раствор после очистки от органики	Неполярные углеводороды, мг/л
После 8 час обработки O_3	1,34±0,12
После 1 час обработки $O_3+Na_2SO_3$	2,02±0,08
После 12 час обработки $KmnO_4$	1,36±0,32

Итак, на основе анализа Re-содержащего производственного раствора, выявлено наличие в нем следов флотационных или «насосных» масел, «отравляющих» поверхность смолы Purolite SIM 202. После окислительной обработки раствора, следов масел не обнаружено. Создана возможность продления ресурса сорбента. Технология стабилизирует $Re(VII)$ -ионы в высшей степени окисления, повышает эффективность сорбции рения.

В главе 4 «Регенерация рения из промышленных отходов под контролируемым анодным потенциалом» дано описание предложенного способа переработки отхода сплава W-Re путем анодного растворения в КОН электролите, с осаждением плохо растворимого K_2ReO_4 . Отработанные W содержащие растворы, направляются на извлечение W, в виде аммония паравольфрамата в гидрometаллургическом цехе АО «УзКТМ». Две ванны, из нержавеющей стали, емкостью 30 л, заполнялись КОН электролитом до 2/3 объема. Катод – нержавеющая сталь, аноды – отходы W-Re. Определен оптимальных режим процесса: концентрация КОН 300 г/л; плотность тока 20-22 А/дм²; температура 75 °C.

Рассчитан баланс по W-Re отходу, использовано в растворе 730 г из 790 г сплава W-Re, остаточная масса – 60,0 г, с долей Re 27%. При плотности тока 21 А/дм² и напряжении 11,5 В, процесс длился 18,4 ч. Концентрация КОН в электролите поддерживалась путем корректировок, не ниже 230 г/л. Затраты на растворение 100 г W-Re: электроэнергия 1,32 кВт-ч, КОН щелочь – 120 г. Шлам K₂CrO₄ переработан на аммония перренат (АПР), массой 239,0 г. Выход рения из сплава W-Re составил 84,2 %. Для расчета баланса по сплаву Mo-Re анодно растворено 1285 г из исходной массы смеси 1350 г: 950 г сплава Mo-Re, (Re 33%) и 400 г сплава (Re 47%), оба образца – из твердой фазы. При плотности тока 40-45 А/дм² и напряжении на клеммах ванны 6-7 В, процесс растворения шел 20 ч. Концентрация КОН в электролите поддерживалась путем корректировок, на уровне 240 г/л. Масса образца 65,0 г.

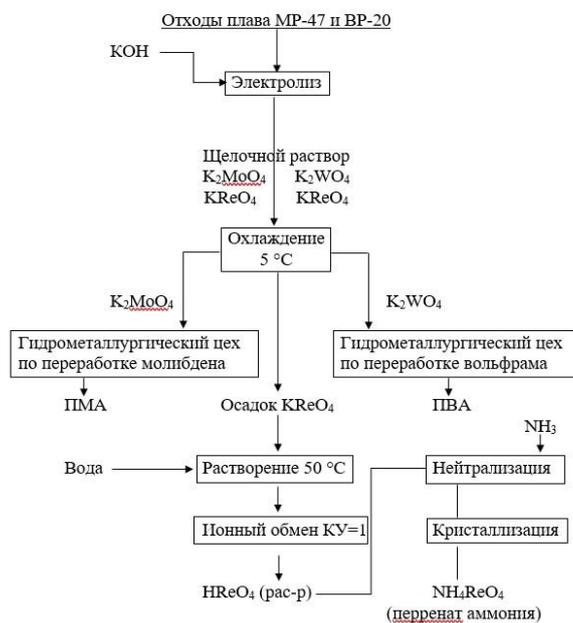


Рис. 8. Принципиальная технологическая схема переработки отходов сплавов молибден-рений (MP-47) и вольфрам-рений (WP-20)

Затраты на растворение 100 г Mo-Re составили: электроэнергии – 0,92 кВт-ч, щелочи – 160 г КОН. Осадок K₂CrO₄ переработан на аммония перренат (АПР), массой 621,9 г. Выход рения из сплава W-Re составил 86,1%. Потеря Re из W-Re и Mo-Re отходов связаны с отбором проб электролита, уносом газами (водород) из катодной зоны электролизной ванны, погрешностями в ходе передела. Показано, что ввиду плохой растворимости образующегося в анодной зоне ванны K₂CrO₄, он выпадал в осадок и отделялся на фильтре.

Характеристика электролизной установки.

Приведены выкладки с расчетом: в течение 6-ти час будет растворено количество рений содержащего сплава, достаточное для получения в качестве конечного продукта 1 кг перрената аммония высокой чистоты.

Для получения 1 кг АПР требуется металлического рения 0,6943 кг в электролите, для чего требуется растворить $0,6942 \cdot 100 / 47 = 1,4772$ кг MP-47

или $0,6943 \cdot 100/20 = 3,4715$ кг ВР-20. При этом в электролит совместно с рением соответственно перейдет 0,7829 кг молибдена или 2,7772 кг вольфрама. Потребуется, таким образом, суммарно электрохимически растворить:

$$1000 \frac{0,6943}{26,6} + \frac{0,7829}{15,99} = 26,1 + 48,96 = 75,06 \text{ г – экв}$$

металлического сплава МР-47 или

$$1000 \frac{0,6943}{26,6} + \frac{2,7772}{30,54} = 26,1 + 90,94 = 117,04 \text{ г – экв}$$

сплава ВР-20. Для электрохимического растворения указанных количеств г-экв металла потребуется количество электричества: для сплава МР-47; $75,06 \cdot 26,8 = 2012$ А-ч; для ВР-47 – $117,04 \cdot 26,8 = 3137$ А-ч. Выход по току при растворении МР-47 и ВР-20 близок к 100%. В качестве примем его равным 95%.

При 6-ти час работе установки необходимо обеспечение: $2012/6 \cdot 0,95 = 353$ А для МР-47 и $3137/6 \cdot 0,95 = 550$ А для сплава ВР-20

Напряжение на шинах электролизной установки будет считать в том и другом случае равным 12В. На растворение сплава МР-47 в течение 6 часов непрерывной работы установки будет затрачено электроэнергии $353 \cdot 12 \cdot 6 = 25,4$ квт-ч., а на растворение ВР-20 – $550 \cdot 12 \cdot 6 = 39,6$ квт-ч. Выпрямитель на 12 В и регулируемые величинами токовой нагрузки от 300 до 600 А (максимум) При цилиндрической сетчатой форме анода, катод будет располагаться концентрический по отношению к аноду. Примем анодный ток равным 5000 А. Тогда видимая рабочая п

Поверхность анода $600/5000 = 0,12 \text{ м}^2 = 1200 \text{ см}^2$. Высоту столба электролита будем считать равной 20 см. Диаметр анодного цилиндра определится из выражения $= 20 \text{ см}$. Площадь сечения анодного цилиндра S_A равна 314 см^2 . Диаметр катодного цилиндра D 25 см.

Площадь сечения катодного цилиндра S_K составит: 490 см^2 . Объем электролита, в пространство между электродами, равен: 3,5 л. Температура электролита должна поддерживаться в пределах 50-60 °С. Режим работы периодический, с 6-ти час нагрузкой. В процессе электролиза концентрация КОН уменьшается. Примем удельный расход КОН на растворения 1 кг сплавов МР-47, ВР-20 за 1,2 кг. Для получения 0,6943 кг Re в электролите за 6 час требуется электрохимически растворить 1,4772 кг сплава МР-47 или 3,4715 кг сплава ВР-20. Расход КОН для плава МР-47 $1,4772 \cdot 1,2 = 1,78$ кг, а для сплава ВР-20 $1,4715 \cdot 1,2 = 4,17$ кг. В процессе электролиза Re переходит в раствор в виде перрената калия при температуре 5 °С. Объем циркулирующего электролита 10 л. Исходную концентрацию раствора КОН установим равным 7 М (mole), т.е. 392 г/л. К концу растворения МР-47 концентрация КОН = 374 г/л, а при электрохимическом растворении сплава ВР-20 – 350 г/л.

В ходе электролиза электролит обогащается молибдатом или вольфрамом калия. После достижения их концентрации в электролите до

200-300 г/л, электролит направляется в цех №6 АО «УзКТМ» для переработки. Осадок перрената калия, отделенный и отмытый от электролита, растворяется в воде, подогретой до 50 °С. Растворимость перрената калия 30 г/л. Рения 0,6943 г-экв - $0,6943 \cdot 289,31 = 201$ г в перренате калия. Для 201 г его получено $201/30 = 6,7$ л раствора, который пропущен через колонку со скоростью $W=0,05$ см/сек, поток $V_c=1$ см³/сек, динамическая емкость Purolite C 100, $E=1,63$ мг-экв/см³. Площадь сечения колонки $1/0,05=20$ см². Объем смолы 588,8 см³. Экономическая эффективность на 1 кг АПР 500 USD/кг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взяв за отправную точку исследования закономерностей, определяющих состояние рений-содержащих систем, скорость их окислительных химических и электрохимических превращений в различных условиях, решены следующие задачи, соответствующие приоритетным направлениям в гидрометаллургии редких металлов.

1. Разработан и успешно испытан в лабораторных условиях процесс очистки от органических загрязняющих соединений производственного технологического рений-содержащего раствора Цеха переработки редких металлов МПЗ комбината методами озонирования и электроокислации.

2. Сравнив показатели изученных методов (реагентных – с перманганатом калия, пероксидом водорода, озонированием, а также электроокислации), выявлено, что окислительная деструкция органических примесей в указанном технологическом растворе происходит приблизительно с равной эффективностью.

3. Недостатком перманганатной технологии является загрязнение системы ионами калия и диоксидом марганца. Из опробованных схем, предпочтителен вариант озонирования в контактном аппарате - абсорбционной колонне с насадкой, продемонстрировавший трехкратный выигрыш в эффективности применения озона при очистке растворов от углеводородов.

4. Сравнением ИК-спектров образцов производственного технологического раствора, фильтровальной бумаги, масел, по характерным функциональным группам, качественно выявлено загрязнение этого раствора углеводородами, присущими маслу насосной системы цеха. Для его очистки разработана и успешно испытана в лабораторных условиях технология окислительной деструкции углеводородных примесей озонированием. Очистка технологического раствора обеспечивает продление ресурса ионообменной смолы сорбции рения Purolite SIM 202.

5. Разработаны технологии электрохимической переработки отходов производства сплавов групп W-Mo; W-Re; Mo-Re, с проведением опытных лабораторных испытаний, в растворах электролитов на основе едкого кали (концентраций до 6-7 моль).

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREE
DSc02/05.05.2023.K/T35.02 AT INSTITUTE OF
GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY**

INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

ERNAZAROV UMID RUSTAMOVICH

**TECHNOLOGY OF ROASTING MOLYBDENITE CONCENTRATE IN A
FLUIDIZED BED FURNACE AND PROCESSING ITS CINDER**

02.00.19 –Chemical technology of rare, noble and radioactive elements

**DISSOLUTION AND CONCENTRATION OF RHENIUM UNDER CONTROLLED
OXIDATION POTENTIAL**

TASHKENT 2025

The theme of dissertation for doctor of philosophy (PhD) degree was registered at the Supreme Attestation Commission at the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan under the number B2025.2.PhD/T5610.

Dissertation was carried out at Institute of General and Inorganic Chemistry.

The abstract of the dissertation is posted in three languages (Uzbek, Russian and English (resume)) on the scientific council website www.ionx.uz and Information-educational portal «Ziyonet» www.ziyonet.uz.

Scientific supervisor:

Guro Vitaliy Pavlovich
doctor in chemistry, professor

Official opponents:

Daminova Shakhlo Sharipovna
doctor in chemistry, professor
Sharafutdinov Ulugbek Ziyatovich
doctor in technical sciences, professor

Leading organization:

Tashkent chemical technology institute

The defense will take place on 02 December 2025 at 14-00 o'clock at the meeting of Scientific council DSc02/05.05.2023.K/T.35.02 at Institute of General and Inorganic Chemistry. Address:100170. Tashkent city. Mirzo Ulug'bek district. Mirzo Ulug'bek street. 77-a.Tel./fax: (+99871) 262-56-60. (+99871) 262-79-90. e-mail: ionx@academy.uz.

The dissertation can be reviewed at the Information Resource center of the Institute of General and Inorganic Chemistry. (its registered number is No.99). Address:100170. Tashkent city. Mirzo Ulug'bek street..77-a.Tel./fax: (+99871) 262-56-60. (+99871) 262-79-90.

The abstract of the dissertation was send out november "12". 2025.
(registry of the mailing protocol No. 99. dated november "12" 2025).

N.Kh. Usanbaev

Chairman of a one-time Scientific council on awarding scientific degrees. Doctor, professor of technical sciences, professor

J.S. Shukurov

Scientific secretary of Scientific council awarding of scientific degrees. doctor of technical sciences, professor

Sh.S.Namazov

Chairman of one-day scientific seminar at scientific council on awarding of scientific degree. doctor of technical sciences.professor. academician

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research is to effectively concentrate Re (VII) ions from the product solution, purified from organic contaminants, on a SIM 202 ion-exchange sorbent, as well as to optimize the process of anodic dissolution of rhenium-containing metallic raw materials by controlling the redox potential and electrochemical parameters on the anode surface.

The object of the study is the molybdenum-containing industrial product of the copper-enrichment plant, the rhenium-containing absorbate obtained from the scrubber of the roast furnace, and the rhenium-containing industrial waste.

The scientific novelty of the research consists in the following:

Methods for purifying the production rhenium-containing solution from the molybdenum intermediate product roasting section from organic impurities have been developed using ozonation and electrooxidation;

To study the effectiveness of organic pollutant destruction in solutions by oxidative methods, experimental setups of two different designs have been developed;

A drawback of the permanganate method for purifying the Re-containing aqueous system from organic impurities has been identified - contamination with potassium ions and manganese dioxide; the ozonation and electrooxidation methods are free from this drawback;

The peculiarities of electrohydrometallurgical processes observed during the processing of sulfide ores and technogenic rhenium-containing raw materials have been studied and demonstrated.

Implementation of the research results. Based on the obtained scientific results of oxidative destruction of organic impurities in the production Re solution and extraction of rhenium from ore and technogenic raw materials:

based on the gravity and IR spectral analysis of the rhenium-containing solution, the presence of traces of oils "poisoning" the surface of the SIM 202 sorbent was revealed, after processing, no traces of oils found (reference of JSC Almyk MMC, No. 04-24 / 01-00431 dated 08.04.2024). As a result, it was possible to extend the service life of expensive resin Purolite SIM 202 for rhenium sorption;

a technology for preventive treatment of the rhenium sorption solution was proposed for implementation using the following methods: ozonation; use of hydrogen peroxide; electrooxidation (reference of JSC Almyk MMC, No. 04-24 / 01-00431 dated 08.04.2024). As a result, it became possible to activate the adsorbent surface for more complete sorption of rhenium on it; a technology for stabilizing rhenium in the form of Re(VII) was developed, excluding the presence of rhenium of lower oxidation states that are not sorbed on SIM 202 resin (certificate of JSC Almyk MMC, outgoing No. 04-24/01-00431 dated 08.04.2024). As a result, the efficiency of rhenium sorption was increased.

The structure and volume of the thesis. It consists of an introduction, 4 chapters, a conclusion, list of references and an appendix, totally on 110 pages.

E'LON QILINGAN ISHLAR RO'YXATI
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I bo'lim (I chast; part I)

1) У.Р.Эрназаров, А.И. Асадов, С.Н. Расулова, В.П. Гуро, М.А. Ибрагимова, З.А. Набиева. Очистка озонированием от органических примесей производственного рений-содержащего раствора (Часть 1) // Узбекский химический журнал. 2023, №5. - с. 10-15. (02.00.00.№6).

2) У.Р. Эрназаров, С.Н. Расулова, В.П. Гуро, У.Н. Рузиев, М.А.Ибрагимова, З.А.Набиева. Очистка озонированием от органических примесей производственного рений-содержащего раствора (Часть 2) // Узбекский химический журнал. 2024, №2. с. 91-96. (02.00.00.№6).

3) У.Р. Эрназаров, С.Н. Расулова, З.Б. Рахимжонов, В.П. Гуро, М.А.Ибрагимова, З.А.Набиева. Очистка озонированием от органических примесей производственного рений-содержащего раствора (Часть 3) // Узбекский химический журнал. 2024, №1-с.- 8-14. (02.00.00.№6).

4) У.Н. Рузиев, С.Н. Расулова, В.П. Гуро, У.Р. Эрназаров, М.А. Ибрагимова, Х.Ф. Адинаев. Технология Электрохимической переработки отходов сплавов вольфрама-рений и молибден-рений // Узбекский химический журнал. -2023. -№1. –С45-51. (02.00.00.№6).

5) С.Н. Расулова, У.Н. Рузиев, В.П. Гуро, У.Р. Эрназаров, М.А. Ибрагимова. Очистка нитратных молибденсодержащих растворов от железа, меди с извлечением молибдена и рения // Узб. хим. журн. - 2023. -№1. - С.10-19. (02.00.00.№6).

6) У.Н. Рузиев, В.П. Гуро, С.Н. Расулова, Х.Т. Шарипов, М.А.Ибрагимова, У.Р. Эрназаров. Легирование ванадием и рением твердых сплавов // Universum: химия и биология, электронный научный журнал, №10(100), октябрь, 2022. DOI-10.32743/UniChem.2022.100.10.14303. – С.9-13.

II bo'lim (II chast; part II)

7) U.R. Ernazarov, S.N. Rasulova, Z.A. Nabieva, M.A. Ibragimova, V.P. Guro. Ochistka ozonirovaniyem produkcionnogo reniy-soderjashogo rastvora // Materiali mejdunarodnoy nauchno-texnicheskoj konferensii, posvyashennoy svetloy pamyati akademika MANEB, d.x.n., prof. A.A. Agzamxodjayeva. Termez-2025. 7-8 fevralya. 1164-1166s.

8) Sitorabonu Rasulova, Vitaliy Guro, Matluba Ibragimova, Firuza Rakhmatkariyeva, Khayitali Adinaev, Umid Ernazarov, Gayrat Parmonov, Zokhidjon Rakhimjonov. Kinetics of the reagent oxidation of molybdenum disulfide by nitric acid // Metal 2023. May 17 - 19, 2023, Brno, Czech Republic, EU. (SCOPUS)

9) U.R. Ernazarov, V.P. Guro, U.N. Ruziev, S.N. Rasulova. Razrabotka novix marok tverdix splavov grupp VK putem legirovaniya vanadiem i reniem // XXVII Mejdunarodnaya nauchnaya konferensiya studentov, aspirantov i molodix

uchenix. Lomonosov-2020. 10-20 noyabrya 2020. 15170s.

10) U.R. Ernazarov, V.P. Guro, U.N. Ruziev, S.N. Rasulova Probopodgotovka sulfidnykh rudnykh mineralov putem elektrooksidatsii v rastvore 10% NaCl // O'zbekiston konchilik xabarnomasi №2(81)2020 56-59 s.

11) U.R. Ernazarov, S.N. Rasulova, V.P. Guro, M.A. Ibragimova, Z.A. Nabieva. Ochistka ozonirovaniem ot organicheskix primesey produktsionnogo reniy-soderzhashchego rastvora // Zarafshon vohasini kompleks innovatsion rivojlantirish yutuqlari, muammolari va istiqbollari V-xalqaro ilmiy-amaliy anjumani, Navoiy-2024, 432-433 s.

12) U.R. Ernazarov, V.P. Guro, U.N. Ruziev, S.N. X.F. Adinaev Pech kipyayushchego sloya dlya objiga molibdenitovogo konsentrata // Mejdunarodnaya Uzbeksko-Beloruskaya nauchno-texnicheskaya konferensiya. Kompozitsionnye i metallopolimernye materialy dlya razlichnykh otrasley promyshlennosti i selskogo xozyaystva 21-22 maya 2020 g. 2020. - GUP «Fan va tarakkiyot» Tashkent -2020. S.348-352.

13) U.R. Ernazarov, V.P. Guro, U.N. Ruziev Alloying Hard Metals of Tungsten Carbide-Cobalt System with Vanadium and Rhenium to Improve Wear Resistance // Materials of international practical internet conference "CHALLENGES OF SCIENCE" Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation Satbayev University, Almaty, Kazakhstan – 2020. 190-194 s.

14) U.R. Ernazarov, V.P. Guro, U.N. Ruziev. Razrabotka novyx marok tverdykh splavov // Mejdunarodnaya nauchno-prakticheskaya online konferensiya na temu: «aktualnye problemy i innovatsionnye tekhnologii v oblasti yestestvennykh nauk» 20-21 noyabrya 2020 god. Tashkentskiy gosudarstvennyy texnicheskii Universitet imeniislama karimova. 547-551s.

15) U.N. Ruziev, B.B. Kayumov, A.A. Niyazmatov, X.T. Sharipov, U.R. Ernazarov. Puti povysheniya prochnosti tverdogo splava VK-6 // Sbornik materialov Respublikanskoy nauchno-prakticheskoy konferensii. Institut obshchey i neorganicheskoy khimii AN RUz. Tashkent 12-14 may 2022 goda. 61s.

16) U.N. Ruziev, V.P. Guro, U.R. Ernazarov, S.N. Rasulova Novye marki tverdykh splavov vk-gruppy legirovannye vanadiem i reniem // KIMYO'NING DOLZARB MUAMMOLARI Mavzusidagi respublika ilmiy-amaliy anjumani. 2021 yil 4-5 fevral. 466 s.

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» garniturası.
Raqamli bosma usulda bosildi.
Shartli bosma tabog‘i: 3. Adadi 100 dona. Buyurtma № 35/25.

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