

ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА НАН ТАДЖИКИСТАНА

На правах рукописи

УДК: 546,32,171,4,226

ББК: 24,6 (2Р)

С - 60



СОЛЕХОВА ГУЛРУ НУРАЛИЕВНА

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ РУД
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАРОР И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ
МЕДИ (II) С 3-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук по специальностям

05.17.00-Химическая технология (05.17.01-Технология неорганических веществ)

и 02.00.00 – Химия (02.00.01 - Неорганическая химия

(отрасль науки - техническая)

ДУШАНБЕ – 2025

Диссертация выполнена на кафедре «Неорганической химии» Таджикского национального университета и в лаборатории «Обогащения руд» ГНУ «Института химии им. В.И. Никитина» НАН Таджикистана.

Научные руководители:

Азизкулова Она Азизкуловна- доктор химических наук, профессор кафедры «Неорганической химии»;

Самихзода Шонавруз Рахим - доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник ГНУ «Институт химии им. В. И. Никитина» НАН Таджикистана

Официальные оппоненты:

Курбонов Амиршох Сохибназарович - доктор химических наук, директор филиала Агентства по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности Национальной академии наук Таджикистана в Хатлонской области;

Низомов Исохон Мусоевич - кандидат химических наук, доцент кафедры «Общей и неорганической химии» Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни.

Ведущая организация:

Таджикский технический университет им. академика М.С. Осими.

Защита состоится «24» сентября 2025 года в 9:00 часов на заседании объединенного диссертационного совета 6Д.КОА-042 при диссертационном совете Институте химии им. В.И. Никитина НАНТ и Агентства по ХБРЯ безопасности НАНТ по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни 299/2, E-mail: f.khamidov@cbn.tj, +992934366463.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Института химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистан, www.chemistry.tj.

Автореферат разослан «___» 2025 г.

**Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук**



Хамидов Ф.А.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Одним из важных экономических показателей Республики Таджикистана является добыча и производство редких и цветных металлов, таких как золото, серебро, медь, свинец, цинк и алюминий.

Сырьевой базой медной промышленности в основном являются комплексные золотомедные руды, как правило, содержащие и другие полезные компоненты, такие как серебро, мышьяк и сурьму.

В Таджикистане в настоящее время наблюдается сокращение легкообогатимых золото-медьсодержащих руд, в то время как в месторождениях страны выявляются достаточные количества труднообогатимых окисленных и смешанных руд, которые можно эффективно перерабатывать. Исследования руд Тарорского месторождения показывают, что значительное разнообразие рудных и нерудных минералов, а также очень мелкая вкраплённость железа, мышьяка, сульфидов меди, их плотное срастание и наличие золота, покрытого оксидной плёнкой, создают особые условия для извлечения ценных компонентов. Руда характеризуется карбонатными породами с различной степенью орудененности, от тонких рассеянных вкраплений в карбонатных массах до значительных сульфидных образований.

Гидрометаллургическое извлечение меди из руд и концентратов представляет собой сложный процесс. Поэтому проблема добычи, переработки и использования местного меди содержащего сырья с применением различных методов. Поэтому актуальной остается проблема освоения, переработки и рационального использования местного сырья, содержащего медь, с применением различных методов, включая изучение механизмов комплексообразования различных металлов с органическими лигандами в условиях Республики Таджикистан.

Исследование сведений, представленных в научной литературе, демонстрирует, что процессы формирования комплексов Cu(II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом (3MTrT) в кислотной среде практически не подвергались детальному анализу. Отсутствует информация о закономерностях изменения прочности данных соединений, а также о значениях их термодинамических параметров в зависимости от состава растворителей и влияния кислотной среды.

На основании вышеизложенного, актуальными представляются вопросы, касающиеся переработки медиистых руд месторождения Тарор, а также целенаправленные исследования процессов синтеза комплексов меди (II) с 3MTrT. Эти исследования направлены на выявление взаимосвязи состава растворителей с особенностями формирования хлоридных комплексов, их термодинамическими характеристиками и термической стабильностью. Установление коэффициентов устойчивости данных соединений и определение оптимальных целевых продуктов в контексте выхода из экономических трудностей представляют собой **актуальную** научную и практическую задачу.

Степень изученности научной проблемы.

К моменту начала работы над диссертацией в отечественных и зарубежных периодических изданиях и монографиях отсутствовали сведения о переработке меди содержащих руд месторождения Тарор с получением металлической меди с последующим изучением процессов её комплексообразования с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом.

Таким образом, в данной диссертации исследуется переработка меди-золотосодержащего концентрата месторождения Тарор и потенциометрическим методом

исследуется процесс комплексообразования меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 4,0-6,0 моль/л HCl, а также разработаны методики синтеза 12 новых координационных соединений меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом, также определены их состав, строение и свойства современными физико-химическими методами исследования.

Связь работы с научными программами (проектами), темами.

Диссертационное исследование выполнялось на кафедре «Неорганической химии» Таджикского национального университета, «Комплексные соединения d-переходных металлов и аспекты их практического применения (полимерно-композиционные материалы, медицинские материалы, электролиты для покрытий, извлечение благородных и рассеянных металлов из промышленных отходов)» (номер государственной регистрации № 0107 ТД 601) и в НИР лаборатории «Обогащения руд» ГНУ «Института химии им. В.И. Никитина» НАН Таджикистана, «Переработка интенсификационных технологий переработки золото-содержащих руд Таджикистана» (номер государственной регистрации № № 0116 TJ 00544).

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель исследования заключается в разработке технологии переработки меди содержащих руд и концентратов, основываясь на процессе азотнокислотного выщелачивания флотоконцентрата месторождения Тарор.

Также в рамках исследования будет проведен анализ процессов по образованию комплексов меди (II) с 3MTrT в растворах соляной кислоты различной концентрации при температурных режимах от 273 до 338 К. Будут изучены ключевые характеристики этих процессов, выявлены их общие закономерности с учетом воздействия окружающей среды, температурных факторов и состава растворов. Кроме того, исследование направлено на усовершенствование методологии синтеза новых металлокомплексов Cu(II) с 3MTrT, что позволит оптимизировать условия их образования и повысить стабильность структур.

Задачи исследования:

1. Изучение химического, гранулометрического, минералогического и вещественного состава меди содержащего руды Тарорского месторождения.
2. Исследовать физико-химические закономерности азотнокислотного выщелачивания концентратов с последующим получением металлической меди, определить фазовый состав флотоконцентрата и продуктов после азотнокислотного выщелачивания.
3. Создание математической модели процесса азотнокислотного выщелачивания из получаемых кеков меди и золота. Разработка схем-технологий для переработки труднообогатимых меди содержащих руд Тарорского месторождения.
4. Анализ процессов формирования координационных соединений Cu(II) с 3MTrT в концентрированных растворах хлороводородной кислоты (4.0-6.0 моль/л) методом потенциометрии с электрохимическим редокс-датчиком в температурных условиях 273-338 К.
5. Выявление ключевых факторов, определяющих стабильность образующихся координационных структур меди (II), с учётом термодинамических параметров среды и состава растворителя. Изучение комплексообразования Cu(II) с 3MTrT, энергетических характеристик и влияния внешних факторов.
6. Разработка усовершенствованных методик синтеза координационных соединений Cu(II) с 3MTrT (одно- и двухзамещённых) в кислотных растворах, изучение их физико-химических характеристик, молекулярного строения с применением передовых методов, включая потенциометрию, РФА и ИК-спектроскопию.

Объектами исследования являются труднообогатимая смешанная меднозолотая руда месторождения Тарор. Система: CuCl_2 -3-метил-1,2,4-триазолтиол- HCl -(H_2O), одноядерные и биядерные комплексы $\text{Cu}(\text{II})$ с лигандром 3-метил-1,2,4-триазолтиолом.

Предмет исследования: Исследование физико-химических закономерностей азотнокислотного выщелачивания концентратов и разработка принципиальной технологической схемы упорной медьсодержащей руды месторождения Тарор.

Изучение процессов комплексообразования $\text{Cu}(\text{II})$ с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде HCl при 4,0-6,0 моль/л, выявление закономерностей влияния температуры от 273 до 338 К на этот процесс, а также получение и изучение комплексов исследуемого металла с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом.

Научная новизна исследования:

- установлено физико-химические основы процесса азотнокислотного окисления сульфидного флотоконцентрата. При исследовании и анализе кинетических данных были установлены вероятные механизмы, согласно которым протекает процесс азотнокислотного разложения сульфидного флотоконцентрата, также разработана схематическая технология по переработке указанных объектов с целью получения меди;

- создана математическая модель процесса азотнокислотного выщелачивания, которая позволяет контролировать и прогнозировать технологические параметры на любых заданных этапах временных интервалов;

- изучены механизмы формирования координационных комплексов меди (II) с 3MTrT в хлороводородной кислоте (4.0–6.0 моль/л). Для детального изучения использовались методы потенциометрического титрования и специализированный электрохимический редокс-датчик, основанный на 3MTrT и окисленной форме 3MTrT при температурах от 273–338 К Cu:L .

- в растворах HCl (4.0-6.0 моль/л) значения констант комплексообразования $\text{Cu}(\text{II})$ с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом демонстрируют определённые закономерности. По мере повышения температуры устойчивость комплексов снижается, при этом концентрация кислоты остаётся незначимым фактором в данном процессе;

- по итогам проведённых исследований был получен малый патент Республики Таджикистан на изобретение.

Теоретическая ценность работы. Предложен способ переработки смешанных медсодержащих руд, обоснованы режимные параметры, обеспечивающие высокую степень извлечения цветных металлов из флотоконцентратов. Предложенные оптимальные методики синтеза координационных соединений меди (II) могут быть применены в практике препаративной координационной химии при синтезе новых координационных соединений d-переходных металлов с *тиоамидиными* лигандами.

Теоретические аспекты данного исследования используются и внедрены в учебный процесс при чтении лекции, проведении лабораторных занятиях, написании научных статей, дипломных работ, рефератов по предметам технологии обогащения руд цветных металлов, химической технологии и других.

Практическая ценность работы: разработана технология переработки золотомедистых упорных концентратов. Найдены оптимальные условия вскрытия медьсодержащих концентратов азотной кислотой: концентрация азотной кислоты – 400 г/дм³; продолжительность процесса – 120 мин; соотношение Т:Ж = 1:5. А также рассчитаны математические модели процессов азотнокислотного выщелачивания и даны рекомендации по их использованию на стадии проектных работ месторождения Тарор, получены точные и

подлинные экспериментальные значения на основе исследований.

Сравнение результатов с данными, представленными в литературе, показывают их совместимость и точность установленных практических закономерностей и основных выводов диссертации с основами неорганической химии. Синтезированные вещества и соотношение реагирующих веществ, оптимальные условия реакций в зависимости от физико-химических факторов научно обоснованы современными физико-химическими методами.

Методы исследования.

Объектами исследований являлись труднообогатимые золото-медьсодержащие руды Тарорского месторождения. Обоснованность результатов и научных выводов работы обеспечены большим объёмом выполненных экспериментов с применением современных физико-химических методов исследования: элементный, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, титрование и термогравиметрия.

Отрасль исследования.

Относится к задачам исследования технологии получения металлического меди путём азотнокислотного выщелачивания концентратов из медно-золотосодержащих руды месторождения Тарор, а также изучение процессов комплексообразования Cu(II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде HCl при 4,0-6,0 моль/л, выявление закономерностей влияния температуры от 273 до 338 К.

Этапы исследования включают изучение имеющихся источников литературы различных авторов по следующим темам: переработка медистых и золотых руд и концентратов различными методами, моделирование процессов переработки медистых и золотых руд и концентратов; физико-химические основы процессов комплексообразования меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в растворах HCl, синтез и физико-химические исследования новых координационных соединений меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом.

Основная информационная и экспериментальная база включает поиск в информационных международных системах научных журналов, в которых опубликованы близкие к нашей диссертационной теме исследовательские работы. Результаты диссертационной работы получены в исследовательской лаборатории кафедры неорганической химии химического факультета Таджикского национального университета и в лаборатории «Обогащения руд» Института химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана на современном оборудовании.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты по составу, физическим и химическим свойствам руды Тарорского месторождения, по продуктам, полученным при разложении руды азотной кислотой;
- результаты комбинированной технологии переработки медьсодержащих руд и выщелачивания их концентратов, объединяющей флотационный метод и гидрометаллургические процессы;
- создание математической модели, описывающей процесс разложения концентратов Тарорского месторождения азотнокислотным выщелачиванием, которая позволяет контролировать и прогнозировать ключевые технологические параметры на любом этапе;
- создание усовершенствованной технологической схемы, обеспечивающей эффективное разрушение труднорастворимых медистых золотых руд месторождения Тарор при азотнокислотном выщелачивании;

- результаты исследования механизмов комплексообразования Cu(II) с 3MTrT растворах 4.0–6.0 моль/л соляной кислоты при температурных режимах 298–338 K, с анализом их структурных характеристик;

-установлены закономерности влияния ряда факторов (температурных условий, концентрации HCl, природы органических лигандов, свойств центрального иона) на состав и коэффициенты стабильности образовавшихся комплексов Cu(II) с различными ацидологандными системами;

-вычисленные термодинамические параметры (ΔH , ΔS и ΔG) процессов комплексообразования Cu(II) с 3MTrT методом температурных коэффициентов, определены основные тенденции их изменения и влияние внешних условий на термодинамическую стабильность соединений.

Достоверность диссертационных результатов. Степень достоверности результатов работы, выводы и рекомендации подтверждаются использованием современных физико-химических методов исследований и математического моделирования.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности: Диссертация соответствует нескольким пунктам паспорта специальности 05.17.01-Технология неорганических веществ (отрасль науки техническая) по следующим параметрам.

1. Химические и физико-химические основы технологических процессов: химический состав и свойства вещества, термодинамика и кинетика химических и межфазных превращений. В подглавах 2.1, 2.4, 2.5, 2.6, 3.4, 3.5 и 3.6 подробно описаны химический минералогический состав руды месторождения Тарор и расчитаны термодинамические и кинетические параметры.

3. Механический процессы изменения состояния, свойств и формы сырья материалов и компонентов в неорганических технологических процессах. В подглавах 2.2, 2.3 и 2.7 представлены детальное описание методов, а также последовательное выполнения технологических операций и процессов, связанных с переработкой исходного сырья. Эти процессы направлены на производства меди.

4. Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты. В подглавах 2.1, 2.2, 2.3 и 2.7 подробно изложены методы и последовательность технологических процессов, связанных с переработкой медьсодержащих руд месторождения Тарор.

6. Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами. В подглавах 2.2 и 2.3 изложена принципиальная технологическая схема и оценка разработанной технологии переработки медьсодержащих руд с азотной кислотой. Кроме того, в подглаве 2.7 представлена принципиальная технологическая схема переработки медьсодержащих руд месторождения Тарор.

Диссертация соответствует нескольким пунктам паспорта специальности 02.00.01-Неорганическая химия (отрасль науки техническая) по следующим параметрам.

6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные. В подглавах 3.3, 3.4, 3.5 и 3.6 представлены результаты синтез новых координационных соединений меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом и исследование физико-химических свойств синтезированных соединений

7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов. В подглавах 3.1 и 3.2 подробна изложена исследования комплексообразования меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом и влияния концентрации соляной кислоты на устойчивость констант образования комплексов.

8. Моделирование процессов, протекающих в окружающей среде, растворениях и живых организмах, с участием объектов исследования неорганической химии. В подглавах 2.6, 3.1 и 3.2 изложена математическая моделирования процесса азотокислотного выщелочивания концентрата месторождения Тарор и комплексообразования меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в растворах 4,0-6,0 моль/л HCl методом потенциометрического титрования.

Личный вклад соискателя. Личный вклад автора состоит: в постановке задач исследования, систематизации и анализе литературных данных, планировании и проведении необходимых расчётов, теоретических и экспериментальных исследований, в определении путей и методов решения поставленных задач, обработке, обобщении и анализе полученных экспериментальных данных, в формулировке основных выводов и положений диссертации, подготовке и публикации научных статей. Автором сформулированы и составлены основные положения и выводы диссертации.

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов. Основные результаты диссертации были представлены и обсуждены на: Международной конференции «Химия рения» (Душанбе, 28-29 ноября 2014 г.); Республ. науч.-практ. конф. «Перспективы и развитие современной научной теории о нанохимии, нанотехнологии и синтез биологически активных веществ» (Душанбе, 30-31 октября 2015 г.); Республ. науч.-теор. конф. проф.-препод. состава и сотр. ТНУ, посвящ. 20-ой годовщине Дня национального единства и Году молодёжи (Душанбе, 2017 г.); Республ. науч.-теор. конф. проф.-препод. состава и сотр. ТНУ, посвящ. Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», «Году развития туризма и народных ремесел», «140-ой годовщине со дня рождения Героя Таджикистана С. Айни» и «70-ой годовщине со дня создания Таджикского национального университета» (Душанбе, 2018 г.); Республ. науч.-практ. конф. «Синтез новых биологически активных производных глицерина на основе аминокислот, пептидов и фуллеренов C₆₀», посвящ. Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», «80-ой годовщине со дня рождения Т. Ю. Юсупова» (Душанбе, 28-29 июня 2018 г.); Межд. конф. «Комплексные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 11-12 октября 2018 г.); IV Межд. науч. конф. «Вопросы физической и координационной химии», посвящ. памяти докторов химических наук профессоров Якубова Х.М. и Юсупова З.Н. (Душанбе, 2019 г.); Республ. науч.-теор. конф. проф.-препод. состава и сотр. ТНУ, посвящ. «Годам развития села, туризма и народных ремёсел (2019-2021 гг.)» и «400-летию Миробиди Сайдо Насафи», Том 1 (Душанбе, 20-27 апреля 2019 г.); Республ. науч.-теор. конф. проф.-препод. состава, сотр. и студентов ТНУ, посвящ. «5500-летию древнего Саразма», «700-летию выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 г.)» (Душанбе, 2020 г.); Республ. науч.-теор. конф. проф.-препод. состава и сотруд. ТНУ, посвящ. «30-летия Государственной независимости Республики Таджикистан», 110-летию со дня рождения Народного поэта Таджикистана, Героя Таджикистана Мирзо Турсунзоде, 110-летию со дня рождения Народного писателя Таджикистана Сотима Улугзода и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования. Том 1. (2020-2040 годы)» (Душанбе, 2020 г.); Республ. конф. с междунар. участием «Комплексные

соединения и аспект их применения», посвящ 70-летию памяти чл.-корр. АН РТ, д.х.н., проф. АП. А. Аминджановаа (Душанбе, 20-21 октября 2021 г.); V Межд. науч. конф. «Вопросы физической и координационной химии», посвящ. памяти докторов химических наук, профессоров Х. М. Якубова и З. Н. Юсупова (Душанбе, 15-16 ноября 2021 г.); I Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений и аспекты их применения», посвящ. памяти проф. С. М. Баситовой, 80-летию со дня рождения и 60-летию педагогической и научно-исследовательской деятельности д.х.н., проф. О. А. Азизкуловой (Душанбе, 30-31 марта 2022 г.); Республ. конф. «Роль современных методов анализа в развитии науки и производства», посвящ. 20-летию развития естественно-научных, точных и математических дисциплин в области науки и образования (2020-2040 годы) (Душанбе, ТНУ, 2022 г.); VII Межд. науч. конф. «Роль молодых учёных в развитии науки, инноваций и технологий» (Душанбе, НАНТ, 2022 г.); XXVIII Межд. науч.-техн. конф. «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» (Екатеринбург, УГГУ, 2023 г.); Межд. науч.-методич. конф. «Развитие математических, точных и естественных наук в современных условиях: проблемы и перспективы» (Дангаре, ДГУ, 2023 г.); Общеуниверситетской науч.-теор. конф. преподавателей и сотрудников ТНУ, посвящ. «30-летию принятия Конституции Республики Таджикистан», «Объявлению 2024 года -Годом правового просвещения» и «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040)» (Душанбе, 2024 г.).

Публикации по теме диссертации. По темы исследования автор имеет 22 публикаций, из них опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК при Президенте Республики Таджикистан и ВАК РФ, 15 тезисов докладов в материалах республиканских и международных. Получен 1 Малый патент Республики Таджикистан.

Структура и объём диссертации. Диссертация работа включает введение, четырёх глав, в том числе обсуждения результатов, изложены на 149 страницах компьютерного набора, включает 23 таблиц, 35 рисунка, а также список литературы из 125 библиографических наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении включена обоснованность актуальности работы, поставлена цель, задача исследования. В ней нашли отражение научная новизна полученных результатов, теоретическая и практическая значимости данных исследований.

В первой главе диссертационной работы представлен обзор литературы по теме, где приведены общая характеристика, способы флотации, гидрометаллургический и азотнокислотный способ переработки медиистых золотых руд месторождения Тарор и их концентратов для дальнейшего их применения. А также дано достоверное полное описание по комплексообразованию и синтезу ряда координационных соединений переходных металлов с гетероциклическими органическими лигандами.

В второй главе приведены экспериментальные результаты, химический и минералогический состав руды, рентгеноструктурный анализ, математическое моделирование и технологическая схема переработки медно-золотосодержащих концентратов Тарорского месторождения.

В третьей главе приведены результаты исследований процессов образования комплексов меди (II) методом потенциометрии с использованием окислительно-восстановительного электрода на основе 3-метил-1,2,4-триазолтиола в растворах хлористоводородной кислоты концентрации от 4,0 до 6,0 моль/л и области температур от 273 до 338 К. А также приведены результаты полученных 3-метил-1,2,4-триазолтиольных

координационных соединений меди (II).

В четвертой главе посвящается с использованием современного физико-химического метода определения состава и строения синтезированных комплексов. Так, например, для установления способа координации 1,2,4-триазолтиола к катиону меди (II) были изучены рентгенофазовый анализ и ИК-спектры полученных комплексов.

ГЕОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, ТЕРМОДИНАМИКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТЫХ И МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ)

Химический и минералогический состав руды месторождения Тарор

Минеральный состав руды варьируется от тонко распределённых сульфидных вкраплений в карбонатной массе до массивных скоплений сульфидов. Данные по химическому составу руды обобщены в виде рисунка 1, где представлен химический состав соединений и отдельных химических элементов в процентном соотношении. Содержание золота и серебра в руде определено в 4,2 и 32,0 г/тонну.

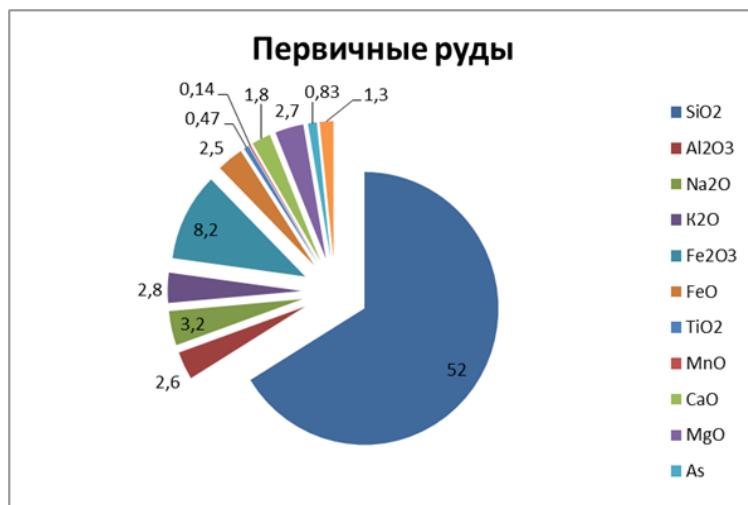


Рисунок 1. - Химический состав соединений и отдельных химических элементов в исходной руде (в процентном соотношении)

Ситовой анализ распределения меди по классам крупности руды показывает, что максимальный выход (28,1%) приходится на крупную группу (в соответствии с классом крупности) – 2,0+1,0 мм. Однако содержание меди возрастает в более мелких группах. Так, в группе -0,063 мм доля меди всего 2,2%, причём именно в этом классе сосредоточено 28,6% общего количества металла (таблица 1).

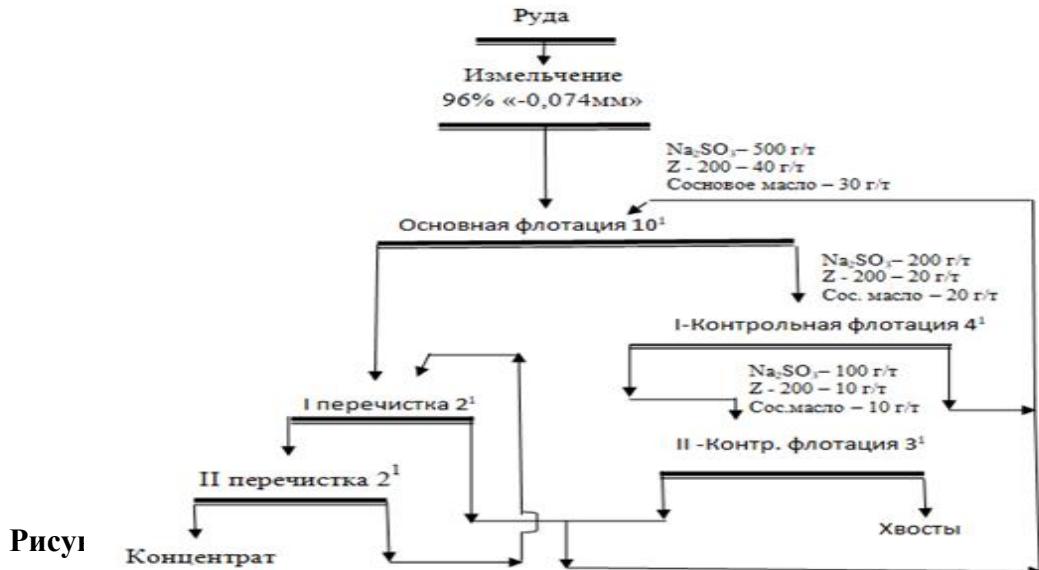
Таблица 1. - Распределение меди по классам крупности руд

Крупность частиц руды (в мм)	Выход		Cu (в %)	Распределение Cu по классам (в %)	Распределение суммарной Cu по классам (в %)
	Г	%			
-2,0+1,0	28,1	28,1	0,86	20,2	20,2
-1,0+0,63	14,4	42,5	0,71	8,5	28,7
-0,63+0,315	18,9	61,4	0,82	12,9	41,6
-0,315+0,125	12,7	74,1	1,42	15,1	56,7
-0,125+0,063	10,3	84,4	1,71	14,7	71,4
-0,063	15,6	100	2,20	28,6	100
Исходная руда	100		1,3	100	

Флотационное обогащение медно-золотых руд

Исследования флотационного обогащения проводились в соответствии со схемой (рисунок 2), включающей основную и контрольную стадии флотации. Продолжительность каждой стадии составила 10 минут.

По схеме, включающей две перечистки концентратата, получены медный концентрат и хвосты флотации с целью использования их в дальнейших исследованиях.



Рисунок

Опыты по флотации с двумя перечистными флотациями концентратата и контрольной флотацией хвостов обеспечили получение из руды кондиционного медного концентратата с содержанием меди 17,6% при извлечении меди 41,6% (таблица 2).

Таблица 2. - Результат флотации руды месторождения Тарор

Продукты	Выход		Содержание Cu, %	Извлечение, %
	г	%		
Медный концентрат	11,6	17,58	41,57	1,16
Хвосты	988,4	0,29	58,43	98,84
Исходная руда	1000	0,54	100	100

Результаты химического и пробирного анализа флотационного концентратата, полученного из руды месторождения Тарор, представленные в таблице 3, подтверждают его состав как сульфидного золото-, медно-, мышьякового продукта. Согласно данным анализа, содержание меди в концентрате достигает 14,5%, что указывает на его высокий потенциал в металлургической переработке.

Таблица 3. – Данные химического и пробирного исследований концентратата

Компоненты	Содержание (%)	Компоненты	Содержание (%)
Ag (г/т)	78,6	Ag (г/т)	7,22
Au (г/т)	20,2	Au (г/т)	5,57
CO ₂	16,28	CO ₂	1,87
S	17,11	S	0,19
Fe	17,43	Щелочные металлы	0,74
Cu	14,55	P ₂ O ₅	0,14
CaO	12,14	MnO	0,08
SiO ₂	6,10		

Результаты ситового анализа, представленные в таблице 4, демонстрируют

распределение золота и других компонентов по классам крупности концентрата.

Таблица 4. - Распределение металлов, присутствующих в составе концентрата, по классам крупности

Крупность (мм)	%	%						г/т	
		Cu	As	Au	Ag	Cu	As	Ag	Au
+0,20	4,16	3,15	2,82	2,90	3,06	13,06	0,21	98,48	41,06
-0,20+0,10	12,67	9,00	8,65	9,28	10,74	12,26	0,21	113,60	43,17
-0,10+0,071	15,34	14,61	13,46	8,51	13,66	16,44	0,27	119,34	32,71
-0,071+0,063	8,39	8,15	7,09	7,20	6,91	16,76	0,26	110,47	50,62
-0,063+0,04	12,08	12,02	12,55	13,36	11,50	17,18	0,32	127,53	65,20
-0,04	47,36	53,07	55,43	58,75	54,13	19,34	0,36	153,16	73,14
Итого	100	100	100	100	100	16,07	0,26	125,48	51,40

Результаты фазового анализа, представленные на рисунке 3, позволяют более детально изучить характер вкраплённости золота в минеральные компоненты концентрата, что важно для выбора оптимальной технологии его извлечения.

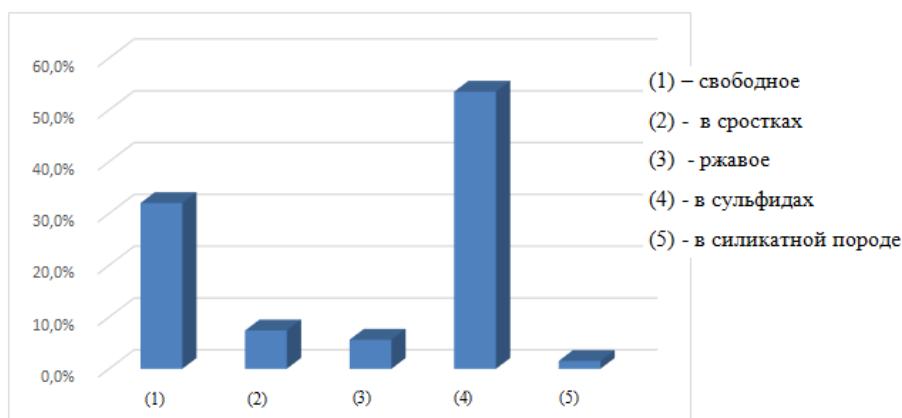
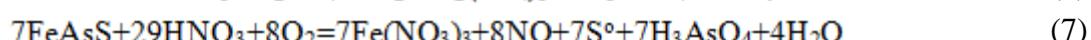
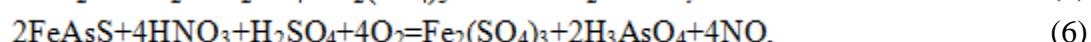
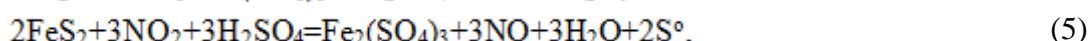
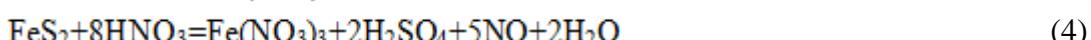
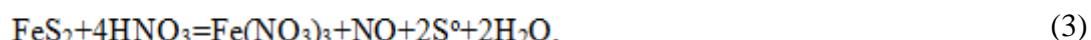
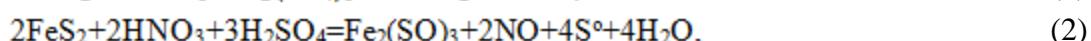
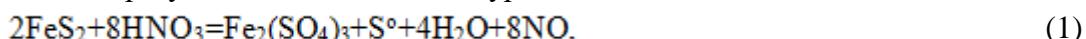


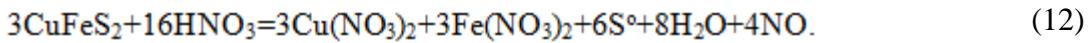
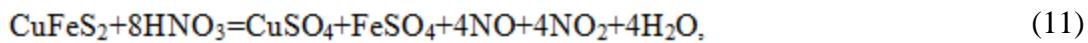
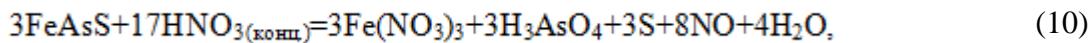
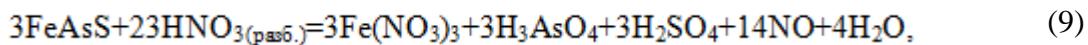
Рисунок 3. – Распределение золота в флотоконцентрате по результатам фазового анализа

Исследования по выщелачиванию Си из флотоконцентратов растворами HNO_3

Метод гидросульфатирования в среде HNO_3 рассматривается как перспективный метод, его применяют для разложения сложных золото-сульфидных концентратов. Данный подход позволяет эффективно переводить в продуктивные растворы такие важные и ценные химические элементы, как железо, мышьяк и серу, образуя мышьяковистую и серную кислоты, с образованием нитратов и сульфатов железа.

При взаимодействии пирита, арсенопирита и халькопирита с растворами азотной кислоты могут возникать растворимые, тяжёлые и газообразные продукты, что подтверждается результатами химических уравнений:





Большую вероятность протекания среди всех упомянутых реакций имеют следующие: (1), (2), (4), (6) и (7).

В данной работе проведено исследование влияния различных факторов на вскрываемость концентрата месторождения Тарор, охватывающее широкий спектр изменений параметров. Результаты показали, что флотационный концентрат, содержащий золото, медь и мышьяк, характеризуется следующим химическим составом: Cu – 13,6 %, Au – 52,4 г/т, Ag – 86,7 г/т. Для исследований была использована 60 % азотная кислота.

Изучение процесса извлечения меди из флотационного концентрата проводилось в разных условиях (длительность до 120 мин, температура 80°C, соотношение Т:Ж = 1:5 и концентрация HNO_3 400 г/л). Согласно информации, представленной в таблице 5, наибольший уровень извлечения Cu (95,7 %) был достигнут при максимальной длительности процедуры (120 мин), что подтверждает высокую результативность разложения сульфидных структур.

Таблица 5. – Условия проведения выщелачивания Au и Cu из концентрата

Время, мин	Т:Ж	Тем-ра, °C	Конц. HNO_3 , г/л	Концентрация в р-ре (в мг/л)		Извлечение в р-р (в %)	
				Cu	Au	Cu	Au
120	1:5	25	400	$1.077 \cdot 10^4$	$2.6 \cdot 10^{-2}$	39,6	0,2
120	1:5	30	400	$1.376 \cdot 10^4$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	50,6	0,1
120	1:5	40	400	$1.695 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^{-2}$	62,3	0,3
120	1:5	60	400	$2.3238 \cdot 10^4$	$6.2 \cdot 10^{-2}$	85,4	0,6
120	1:5	80	400	$2.603 \cdot 10^4$	$8.9 \cdot 10^{-2}$	95,7	0,8
30	1:5	80	400	$1.480 \cdot 10^4$	-	54,4	-
60	1:5	80	400	$1.939 \cdot 10^4$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	71,3	0,1
100	1:5	80	400	$2.437 \cdot 10^4$	$2.6 \cdot 10^{-2}$	89,6	0,2
120	1:5	80	400	$2.595 \cdot 10^4$	$4.2 \cdot 10^{-2}$	95,4	0,4
160	1:5	80	400	$2.606 \cdot 10^4$	$6.2 \cdot 10^{-2}$	95,8	0,6
120	1:5	80	100	$9.846 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	36,2	0,1
120	1:5	80	200	$1.684 \cdot 10^4$	-	61,9	-
120	1:5	80	300	$2.187 \cdot 10^4$	$6.1 \cdot 10^{-2}$	80,4	0,6
120	1:5	80	350	$2.519 \cdot 10^4$	$8.3 \cdot 10^{-2}$	92,6	0,8
120	1:5	80	400	$2.595 \cdot 10^4$	$10.4 \cdot 10^{-2}$	95,4	1,0
120	1:3	80	400	$1.355 \cdot 10^4$	$2.6 \cdot 10^{-2}$	49,8	0,2
120	1:4	80	400	$2.056 \cdot 10^4$	$3.2 \cdot 10^{-2}$	75,6	0,3
120	1:5	80	400	$2.584 \cdot 10^4$	$7.3 \cdot 10^{-2}$	95,0	0,7
120	1:6	80	400	$2.546 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^{-2}$	93,6	0,3

Полученный после азотнокислотного выщелачивания кек поступал далее на цианирование, что позволило достичь извлечения золота в диапазоне 82,3 - 97,6 % (таблица 6).

Таблица 6. –Эффективность азотнокислотного выщелачивания рудных концентратов Тарорского месторождения

HNO ₃ (мг/л)	Выход кека (в %)	Содержание в кеке		Извлечение из кека		Цианируемое золото (в %)	
		Cu (%)	Au, г/т	Cu, %	Au, г/т	до вскрытия	после вскрытия
200	61	0.42	61	3.6	98.9	52	82.3
300	60	0.35	67	3.2	98.6	51	88.6
400	51	0.29	78	2.3	98.9	48	96.2
450	48	0.31	80	2.6	99.4	46	97.2
500	46	0.23	88	1.9	99.2	42	97.6

По результатам исследований установлены и оптимизированы параметры разложения концентрата азотнокислотным методом: Т(80°C), τ(120 мин), (Т:Ж)=(1:5), а также концентрация 60% азотной кислоты в пределах 350-400 г/л.

При пирометаллургической переработке меди электролитическое рафинирование играет ключевую роль в удалении вредных примесей и извлечении ценных элементов. На завершающем этапе обжигается черновая медь, после чего она подвергается электролизу, что обеспечивает её практически полную очистку от примесей. Электролитический метод не только улучшает качество получаемой меди, но и позволяет эффективно извлекать благородные металлы, такие как золото (Au), серебро (Ag), селен (Se) и теллур (Te).

Нами разработан эффективный процесс электролитического выделения Cu из концентрированных растворов, образующихся при выщелачивании, с применением азотной кислоты. Ключевым компонентом электролита выступал раствор, полученный в результате обработки сульфидного концентрата азотной кислотой. Непосредственно сам электролиз проводился в специализированной ванне при уровне pH = 2 и температуре 25 °C. Электрический ток величиной 0,5 А подавался через трансформатор модели «KDF 300A/12V». Катодом был выбран титановый электрод на основе нержавеющей стали, что обеспечило восстановление 84,3 % меди. В результате обработки было получено 8,3 г шлама с высоким содержанием меди (94,8 %) (таблица 7).

Таблица 7. – Эффективность электролизного извлечения меди: анализ результатов

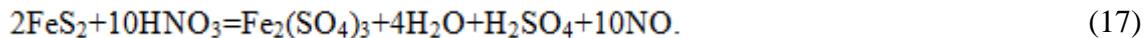
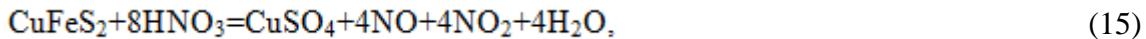
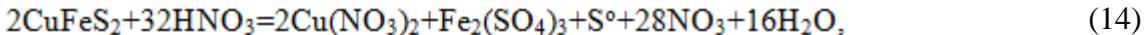
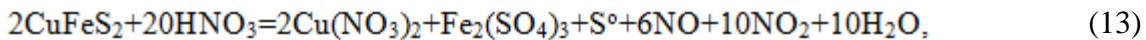
Объем электролита (в мл)	Катод	Время электролиза (ч)	Содержание Cu (мг/л)		Извлечение Cu (%)
			До электролиза	после электролиза	
600	Нержавеющая сталь	2	16864	10017	40,6
		4		4991	70,4
		6		3102	81,6
		8		2647	84,3

Термодинамический расчёт протекающих процессов при азотнокислотном разложении медистых золотых концентратов

Энергия Гиббса имеет особое значение для оценки разложения минералов. Как известно, значение ΔG можно использовать для прогнозирования реакции. В некоторых процессах ΔG имеет положительное значение, но этот процесс происходит за счет кинетических и других энергетических факторов.

Рассмотрен процесс разложения медьсодержащего концентраты месторождения Тарор с применением азотной кислоты. Объектом исследования стал концентрат, полученный путём флотационного обогащения. Содержание оксида меди в образце достигало 26 % и выше.

В основе процесса азотнокислотного разложения медьсодержащего концентраты лежат следующие реакции:



Для анализа возможности протекания указанных реакций (13)-(17) были выполнены расчёты термодинамических параметров процесса разложения концентраты с использованием азотной кислоты. Начальные значения термодинамических характеристик веществ, принимающих участие в реакциях (13)-(17), приводятся в таблице 8.

Таблица 8. – Вычисленные термодинамические характеристики для исходных соединений и конечных продуктов реакций (13)-(17)

Соединения	$-\Delta H_f^\circ$, кДж/моль	ΔS_f° , кДж/моль·К
CuFeS_2	$-1.941 \cdot 10^{-1}$	$1.44 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$-1.576 \cdot 10^{-1}$	$2.02 \cdot 10^{-4}$
CuSO_4	$-8.441 \cdot 10^{-1}$	$7.5 \cdot 10^{-5}$
CuS	$-5.314 \cdot 10^{-2}$	$6.6 \cdot 10^{-5}$
FeS_2	$-1.632 \cdot 10^{-1}$	$5.3 \cdot 10^{-5}$
FeSO_4	$-9.981 \cdot 10^{-1}$	$-1.1286 \cdot 10^{-1}$
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$-2.8259 \cdot 10^2$	$5.64 \cdot 10^{-4}$
HNO_3	$-1.741 \cdot 10^{-1}$	$1.55 \cdot 10^{-4}$
H_2SO_4	$-8.142 \cdot 10^{-1}$	$1.57 \cdot 10^{-4}$
NO	$9.025 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$
NO_2	$3.350 \cdot 10^{-2}$	$2.40 \cdot 10^{-4}$
H_2O	$-2.858 \cdot 10^{-1}$	$7.0 \cdot 10^{-5}$
S	$2.729 \cdot 10^{-1}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$

Результаты вычислений термодинамических характеристик для процесса разложения медного концентраты с применением азотной кислоты обобщаются в таблице 9.

Таблица 9. – Значения энергии Гиббса для рассматриваемых реакций (13)-(17) в диапазоне температур 298-353 К при азотнокислотном разложении медной руды

Реакция (13): $2\text{CuFeS}_2 + 20\text{HNO}_3 = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S}^\circ + 6\text{NO} + 10\text{NO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$					
T, К	298	303	313	333	353
$-\Delta G_r$, кДж/моль	1270,3	1275,4	1285,2	1304,8	1324,4
Реакция (14): $2\text{CuFeS}_2 + 32\text{HNO}_3 = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S}^\circ + 28\text{NO}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$					
T, К	298	303	313	333	353
$-\Delta G_r$, кДж/моль	1295,8	1308,5	1333,8	1384,4	1435,1
Реакция (15): $\text{CuFeS}_2 + 8\text{HNO}_3 = \text{CuSO}_4 + 4\text{NO} + 4\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$					
T, К	298	303	313	333	353
$-\Delta G_r$, кДж/моль	1356,4	1453,2	1532,1	1623,5	1691,2

Продолжение таблицы 8.

Реакция (16): $3\text{CuS} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{CuSO}_4 + 8\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$					
T, K	298	303	313	333	353
- ΔG_r , кДж/моль	1874,4	1878,1	1885,6	1900,6	1915,5
Реакция (17): $2\text{FeS}_2 + 10\text{HNO}_3 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{NO}$					
T, K	298	303	313	333	353
- ΔG_r , кДж/моль	1907,3	1908,9	1912,1	1918,4	1924,7

Согласно данным термодинамических вычислений, проведённых с использованием метода Темкина-Шварцмана, все компоненты вступают в химическое взаимодействие с HNO_3 при различных температурных условиях. В ходе этих реакций сначала формируются свободный газ и побочные соединения, затем под воздействием накопившейся HNO_3 происходит разложение железа и меди, с дальнейшим образованием целевых соединений.

Согласно результатам проведённых вычислений, все химические реакции происходят необратимо. Наиболее подходящей температурой для осуществления процесса является 298 K. В целом, процесс разложения концентрата с использованием HNO_3 носит экзотермический характер.

Взаимодействие HNO_3 с компонентами концентрата происходит самопроизвольно (рисунок 4), однако изменение температуры оказывает разное влияние на протекание отдельных реакций.

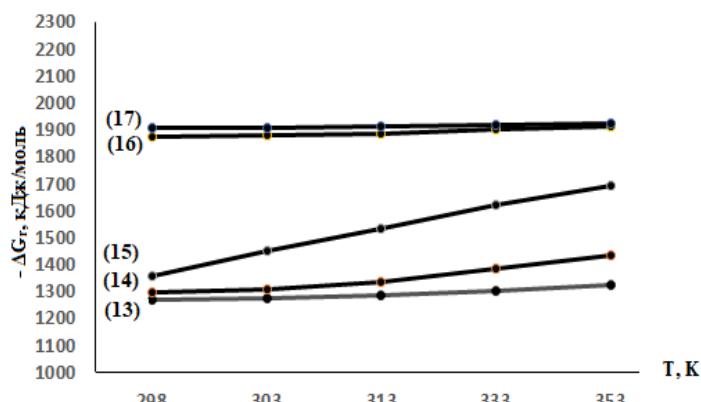


Рисунок 4. - Энергетические характеристики реакций (13)-(17) при азотнокислотном разложении: зависимость от температуры

Соответственно, азотнокислотное разложение компонентов концентрата происходит естественным образом, самопроизвольно, без необходимости предварительного нагрева или химического воздействия.

Рентгеноструктурный анализ исходного медно-золотосодержащего концентрата и продукта его азотнокислотного выщелачивания

Методом РФА выявлены кристаллические структуры исследуемых образцов, определён их минеральный состав и особенности фазовых переходов.

Рентгенограмма исходного флотационного концентрата руды месторождения Тарор, представленная на рисунке 5, демонстрирует наличие нескольких ключевых минералов. В составе концентрата выявлены минералы куприт, аурокуприд, сечнерит, а также соединения меди, серебра и ртути в форме их оксидов.

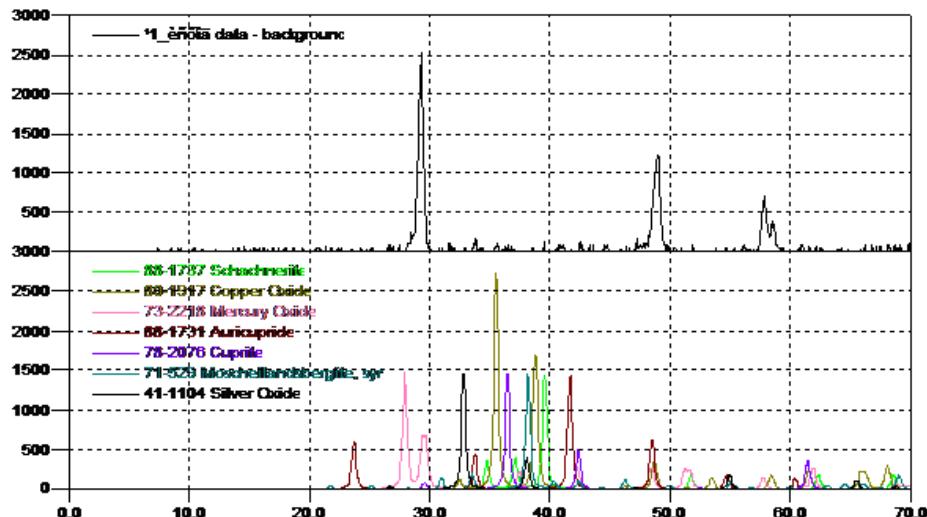


Рисунок 5. - Рентгенодифрактограмма исходного флотационного концентрата руды Тарорского месторождения

Минералогический состав концентратов исследуемых месторождений показывает явное преобладание соединений меди во флотационном концентрате руды месторождения Тарор. Это свидетельствует о высокой концентрации медных минералов, что играет важную роль в процессе переработки и выборе оптимальных методов извлечения. Согласно данным рисунка 6, при взаимодействии основных соединений меди и азотной кислоты образуются как растворимые, так и тяжёлые продукты, среди которых выделяются герхардит и нитрид меди.

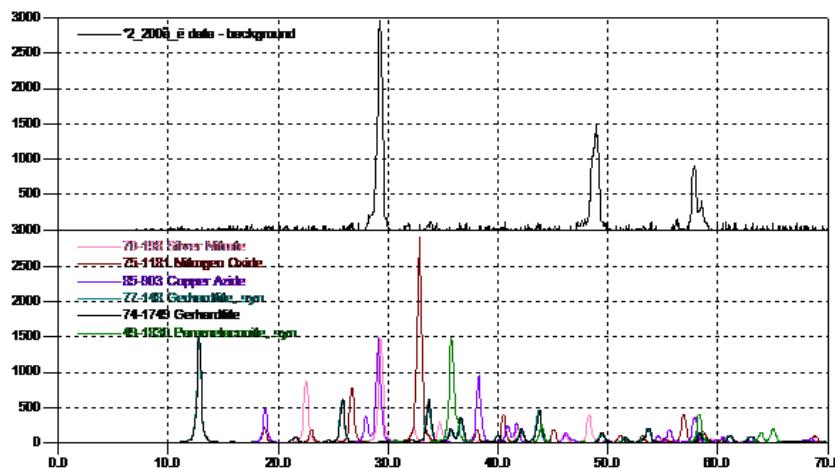


Рисунок 6. – Рентгенодифрактограмма промежуточного продукта, полученного после азотнокислотного выщелачивания флотационного концентрата руды Тарорского месторождения

Рентгенограммы продукта, полученные при оптимальных условиях азотнокислотного выщелачивания флотационного концентрата руды Тарор (рисунок 7), демонстрируют значительные изменения в фазовом составе материала. Согласно данным рентгеновской дифрактограммы, интенсивность линий сечнерита, аурокуприда, куприта, а также оксидов меди и серебра резко снижается.

Результаты химического и минералогического анализа находят подтверждение в рентгенографическом исследовании как исходного флотационного концентрата, так и

продукта его азотнокислотного выщелачивания. Это подтверждает эффективность технологии обработки, демонстрируя изменения фазового состава и степень растворимости ключевых соединений.

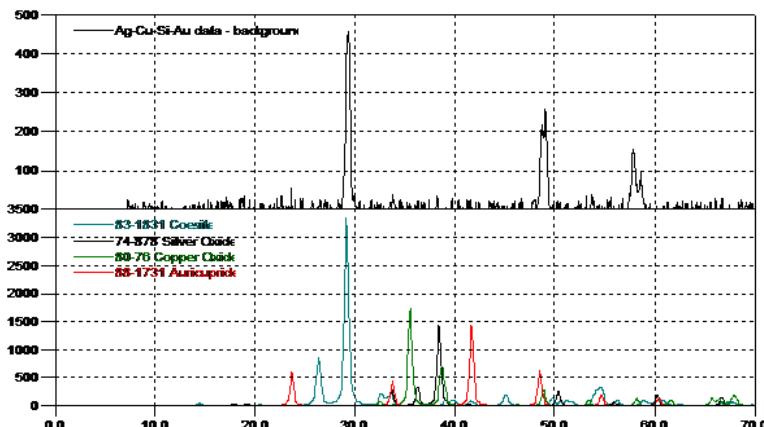


Рисунок 7. - Рентгенодифрактограмма продукта после азотнокислотного выщелачивания флотационного концентрата руды Тарорского месторождения

Следовательно, рентгеновская дифрактометрия даёт ценные сведения о последовательном разложении исходного флотоконцентрата в процессе азотнокислотного выщелачивания. Она позволяет отслеживать трансформацию фазового состава на разных стадиях обработки, выявляя закономерности растворимости минералов и эффективность процесса.

Математическое моделирование процесса азотнокислотного выщелачивания концентрата месторождения Тарор

На основе разработанной технологии и полученных данных была сделана попытка разработать и представить математическую модель процесса азотнокислотного выщелачивания золото-, медьсодержащего концентрата месторождения Тарор.

Использовался метод средних значений. Для математического моделирования процесса координаты точек подставлялись в уравнения, которые далее были разделены по двум группам. Их суммирование привело к формированию двух уравнений, решение которых позволило определить искомые параметры системы. Опытные данные, представленные в таблице 5, были включены в расчёты по уравнению:

$$y = \rightarrow x + b,$$

здесь: x – концентрация раствора, мг/л,

y – степень извлечения в раствор, в %.

На основе экспериментальных данных (таблица 5) устанавливается зависимость извлечения Cu из концентрата указанного месторождения в раствор (y , %) от длительности процесса (x^1 , мин), температурных условий (x^2 , °C) и концентрации в растворе (x^3 , мг/л).

Таким образом, созданная математическая модель процесса выщелачивания медиистых золотых концентратов с применением азотной кислоты выступает в роли действенного инструмента для прогнозирования и контроля технологических параметров процесса. Применение данной модели способствует оптимизации технологических условий, обеспечивая максимальную эффективность выщелачивания. Кроме того, она позволяет

адаптировать процесс в зависимости от состава сырья, что делает её универсальной для обработки различных типов руд.

Технологическая схема переработки золото-медьсодержащей руды месторождения Тарор

Разработана технологическая схема переработки золото-медьсодержащей руды Тарорского месторождения (рисунок 8), которая обеспечивает эффективное извлечение ценных компонентов. Она включает следующие ключевые этапы: дробление и измельчение до 80% класса «-0,074 мм», что повышает степень вскрытия минералов и улучшает условия последующей флотации; флотация с получением золото-медьсодержащих концентратов высокого качества; безавтоклавное азотнокислотное выщелачивание концентратов.

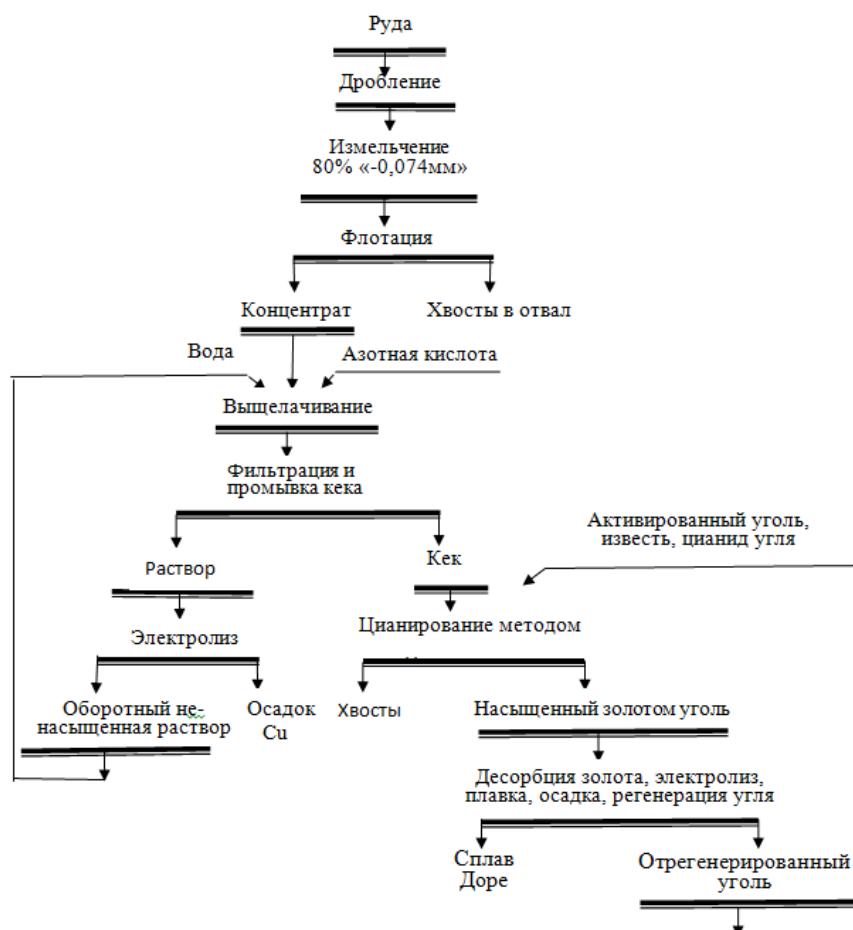


Рисунок 8. – Технология-схема переработки медиистых золотых руд Тарорского месторождения

После азотнокислотного выщелачивания концентрат проходит стадию фильтрации и промывки. Фильтрат, содержащий медь в растворённом виде, направляется на электролиз. Оставшийся ненасыщенный раствор возвращается на повторное использование в начало процесса. Твёрдый остаток (kek выщелачивания), обогащённый драгоценными металлами, проходит стадию цианирования, на которой золото и другие ценные компоненты извлекаются и превращаются в сплав Доре.

Извлечённая медь из местного медиодержащего концентратов была использована для дальнейших исследований, связанных с образованием комплексов и синтеза комплексов Cu(II) с органическими гетероциклическими лигандами.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И СИНТЕЗ НОВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II) С 3-МЕТИЛ-1,2,4- ТРИАЗОЛТИОЛОМ

Процессы комплексообразования меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в средах 4,0-6,0 моль/л HCl

Комплексообразование Cu(II) с 3MTrT изучено в растворах HCl с содержанием 4,0–6,0 моль/л при 273–338 К. Метод потенциометрии с использованием селективного редокс-электрода на основе 3MTrT и окисленной формы 3MTrT позволил установить ступенчатый и обратимый характер образования комплексных соединений. С помощью метода Бьееррума идентифицировано четыре координационные формы в растворах HCl (4,0–6,0 моль/л). Потенциометрическим титрованием рассчитаны функция Бьееррума (n) и равновесный потенциал системы (ΔE), что позволило построить диаграммы формирования комплексов Cu(II) с 3MTrT 3 в растворе HCl (5,0 моль/л) при 273–338 К (рисунок 9).

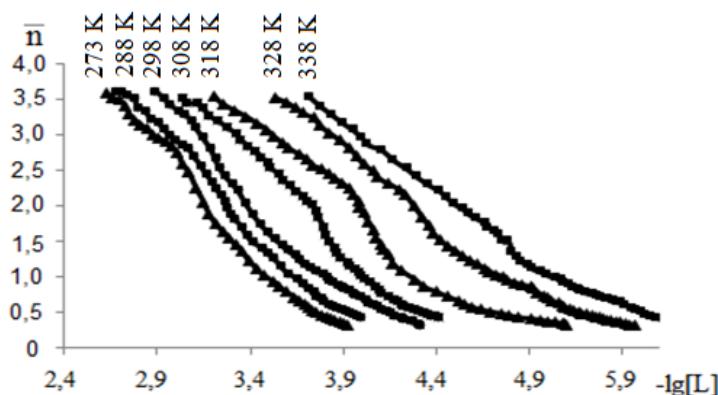


Рисунок 9. – Характер кривых линий образования комплексов Cu(II)+3MTrT (HCl 5,0 моль/л, 273-338 К)

Было образовано четыре комплексных частиц: $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$; $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$; $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ и $[\text{CuL}_4]^{2+}$, этот процесс протекает последовательно. Кривые линии на рисунке 9 являются похожими и можно констатировать идентичность протекания данного процесса. Для комплексов Cu(II) с 3MTrT в 5,0 моль/л HCl определены ступенчатые константы устойчивости (таблица 10).

Уточнение констант устойчивости комплексов проводилось по методу половинного деления:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + 3\beta_3[L]^3 + 4\beta_4[L]^4}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4}. \quad (18)$$

Таблица 10. – Ступенчатые константы устойчивости Cu(II) с 3MTrT в растворе HCl (5 моль/л) при температуре 273-338 К (по методу Бьееррума)

T, K	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄
273	5,50±0,15	4,76±0,08	4,25±0,12	3,73±0,11
288	5,14±0,11	4,42±0,09	4,01±0,18	3,54±0,15
298	4,64±0,15	4,07±0,17	3,79±0,14	3,21±0,19
308	4,22±0,12	3,80±0,15	3,51±0,13	3,06±0,17
318	4,05±0,19	3,53±0,12	3,23±0,10	2,93±0,13
328	3,89±0,12	3,38±0,08	3,13±0,06	2,77±0,24
338	3,71±0,11	3,29±0,07	3,03±0,05	2,66±0,10

Общие константы устойчивости комплексов определяли с использованием метода Бьееррума. Полученные данные обрабатывали в компьютерной программе (Excel Borland Delphi). Для определения равновесных концентраций лиганда использовали шаг 0,1 (для всех \bar{n} в диапазоне 0,5-3,5). При этом, были применены общие константы устойчивости (β), которые вычислены по уравнению (18). Методом Бьееррума выполнено моделирование кривых комплексообразования Cu(II) в 5,0 моль/л HCl при 298 К (рисунок 10).

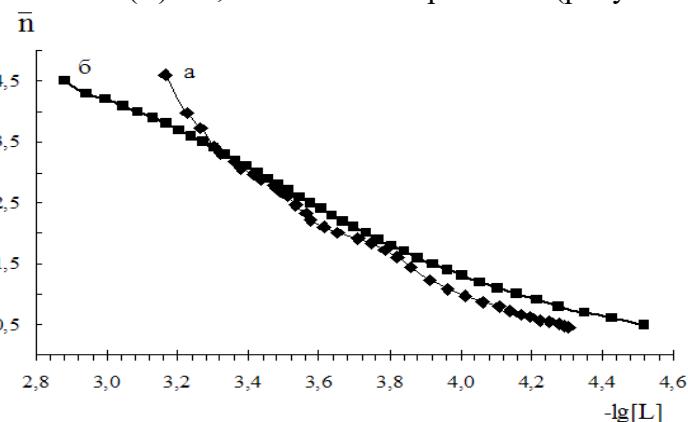


Рисунок 10. - Графическое и компьютерное моделирование формирования комплексов Cu(II) в 5,0 моль/л HCl при 298 К: а - графическим методом Бьееррума; б - после компьютерной обработки

Уточнённые константы устойчивости комплексов Cu(II) с 3MTrT в HCl (5 моль/л) при 273-338 К, рассчитанные нами, обобщены в таблице 11.

Таблица 11. – Уточнённые константы устойчивости комплексов Cu(II) с 3MTrT в HCl (5 моль/л) при 273-338 К

T, K	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄
273	$3,16 \cdot 10^5$	$5,75 \cdot 10^4$	$1,77 \cdot 10^4$	$5,37 \cdot 10^3$
288	$1,38 \cdot 10^5$	$2,63 \cdot 10^4$	$1,02 \cdot 10^4$	$3,46 \cdot 10^3$
298	$4,36 \cdot 10^4$	$1,17 \cdot 10^4$	$6,16 \cdot 10^3$	$1,62 \cdot 10^3$
308	$1,65 \cdot 10^4$	$6,31 \cdot 10^3$	$3,23 \cdot 10^3$	$1,14 \cdot 10^3$
318	$1,12 \cdot 10^4$	$3,38 \cdot 10^3$	$1,69 \cdot 10^3$	$8,51 \cdot 10^2$
328	$7,76 \cdot 10^3$	$2,93 \cdot 10^3$	$1,34 \cdot 10^3$	$5,88 \cdot 10^2$
338	$5,12 \cdot 10^3$	$1,94 \cdot 10^3$	$1,07 \cdot 10^3$	$4,57 \cdot 10^2$

Константы образования комплексов Cu(II) с 3MTrT уменьшаются при повышении температуры, что указывает на экзотермичность процесса. С увеличением температуры от 273 до 338 К K₁ снижается в 1,15 раза, K₂ - в 1,12 раза, K₃ - в 1,14 раза. Формирование монозамещённого комплекса сопровождается большим выделением тепла по сравнению с двух- и трёхзамещёнными формами. Это подтверждается рассчитанными значениями ΔH реакции комплексообразования, полученными с использованием метода температурного коэффициента.

Показано влияние концентрации HCl на стабильность комплексов Cu(II) с 3MTrT, и степень воздействия зависит от типа комплексной частицы. Увеличение концентрации HCl с 4,0 до 6,0 моль/л оказывает различное влияние на константы устойчивостиmono- и двухзамещённых комплексов, при этом три последующие координационные формы демонстрируют снижение значений этих констант. Сравнительный анализ устойчивости комплексов, образующихся в растворах HCl с концентрацией 4,0 и 6,0 моль/л при 298 К,

показал незначительное различие в их стабильности. Рассчитанные константы комплексообразования Cu(II) с 3MTrT далее использованы для анализа термодинамических характеристик исследуемых процессов (таблица 12).

Таблица 12. – Термодинамические характеристики образования комплексных соединений Cu(II) с 3MTrT в растворе HCl (5,0 моль/л)

Соединения	$-\Delta G, \text{ кДж/моль}$	$-\Delta H, \text{ кДж/моль}$	$-\Delta S, \text{ Дж/(моль К)}$
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$	$31,38 \pm 0,85$	$51,33 \pm 9,34$	$82,67 \pm 30,62$
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$27,16 \pm 0,45$	$42,70 \pm 5,58$	$64,70 \pm 18,29$
$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	$24,25 \pm 0,68$	$35,92 \pm 5,65$	$49,22 \pm 18,53$
$[\text{CuL}_4]^{2+}$	$21,28 \pm 0,62$	$30,34 \pm 4,21$	$39,32 \pm 13,81$

Образование монозамещённого комплекса сопровождается наибольшим выделением тепла и максимальной константой устойчивости. С переходом к двух-, трёх- и четырёхзамещённым формам энталпия уменьшается, что видно из таблицы 12. Свободная энергия Гиббса остаётся отрицательной на всех этапах комплексообразования Cu(II) с 3MTrT. Имеется также закономерность, когда рост числа координированных молекул лиганда во внутренней сфере комплекса вызывает увеличение соответственно также изобарно-изотермического потенциала, превосходя показатели, характерные для двух- и трёхзамещённых соединений. Предполагается, что пространственные факторы играют значительную роль в формировании данных комплексных соединений. Значение энтропии (ΔS) у монозамещённого комплекса минимально, а для соединений с двумя, тремя и четырьмя координированными молекулами 3MTrT - $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ и $[\text{CuL}_4]^{2+}$ - наблюдается резкий рост ΔS из-за увеличения хаотичности. Расчёты кривых распределения выявили доминирующие координационные формы и максимальный выход четырёх комплексных частиц (рисунок 11). Показана зависимость комплексообразования Cu(II) в HCl (4,0–6,0 моль/л) при 298 К от концентраций кислоты и лиганда и от температуры.

Анализ кривых распределения комплексов Cu(II) с 3MTrT в растворах HCl (4,0–6,0 моль/л) при 298 К показал, что максимальная степень образования однозамещённого комплекса достигает 5,50, а двухзамещённого $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ - 4,76 при тех же концентрациях кислоты. Одно- и двухзамещённые комплексы Cu(II) наиболее устойчивы, тогда как увеличение числа координированных молекул лиганда снижает стабильность трёх- и четырёхзамещённых форм из-за пространственных ограничений. Энтропия возрастает с увеличением числа лиганда, а свободная энергия Гиббса остаётся отрицательной.

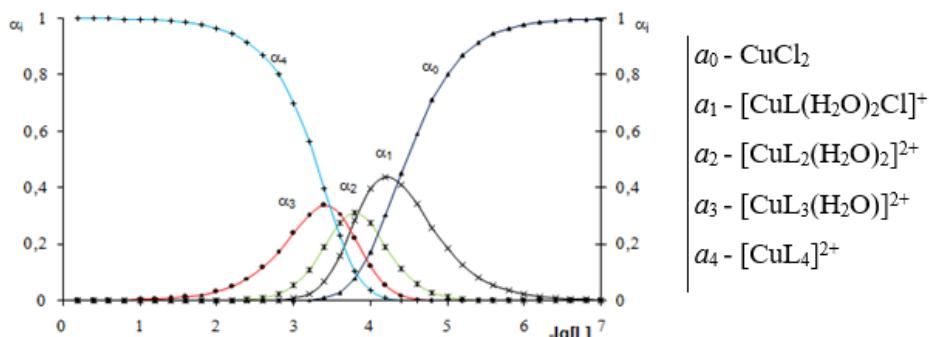
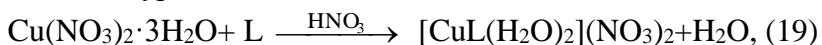


Рисунок 11. - Распределение комплексов Cu(II) с 3MTrT в растворе HCl (5,0 моль/л) при 298 К

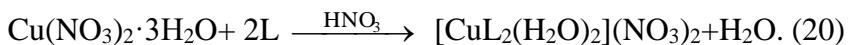
Синтез координационных соединений меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в кислой среде

Разработаны эффективные методики синтеза новых твёрдых координационных соединений Cu(II) с 3MTrT. Синтез проводился в растворах HCl (число координированных молекул в органическом лиганде 1 или 2).

Процесс осуществлялся при мольном соотношении Cu:L от 1:1 до 1:6, при комнатной температуре, реакционную смесь при перемешивании нагревали. Установлено, что взаимодействие ионов Cu(II) с 3MTrT в растворах HCl при соотношении Cu:L = 1:1 и термической обработке приводит к образованию соединения с максимальным выходом 78–80%. Формирование монозамещённого комплекса (имеет интенсивную зелёную окраску) происходит по уравнению:

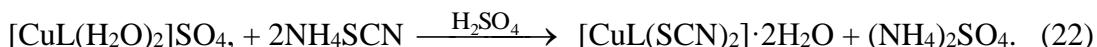


а синтез при Cu:L от 1:2 и нагревании соединений привёл к образованию двухзамещённого комплекса (имеющего светло-зеленую окраску) по уравнению:



Избыток лиганда не влияет на состав комплексов Cu(II). Независимо от условий эксперимента формируются две основные координационные формы: $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, что определяется свойствами центрального иона и условиями синтеза.

Изучение реакции замещения внутрисферных лигандов в координационных соединениях меди (II): В кислых средах комплексы Cu(II) с 3MTrT преобразуются при перемешивании и избытке NH₄SCN, образуя новые тиоцианатные координационные соединения. Современные физико-химические методы подтверждают их уникальную структуру. Образование тиоцианато-3-метил-1,2,4-триазолтиольных соединений меди (II) по следующим реакциям:



Тиоцианатные координационные соединения, полученные заменой, имеют состав, схожий с комплексами, синтезированными прямым взаимодействием NH₄SCN, солей Cu(II) и 3MTrT.

Карбоксилатные анионы одноосновных органических кислот вытесняют галогенид-ионы и воду из внутренней координационной сферы, но не влияют на координированные молекулы 3MTrT.

Триазольный лиганд в комплексах Cu(II) с 3MTrT не замещается тиоцианат-, сульфат- и нитрат-ионами, независимо от условий реакции. Высокая стабильность связи сохраняет молекулы 3MTrT во внутренней координационной сфере. Нитрат-, сульфат-, тиоцианат-, перхлорат- и карбоксилатные группы могут заменять только галогенид-ионы и воду, не нарушая структуру лиганда.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II)

Рентгенофазовый анализ 3-метил-1,2,4-триазолтиольных координационных соединений меди (II)

Проводился рентгенофазовый анализ (РФА) некоторых координационных соединений Cu(II) с 3MTrT. Рентгенофазовый анализ проводился с использованием дифрактометра марки «PHILIPS-PW 1700», работающего на Cu K_α-излучении с Ni-фильтром. Для

регистрации данных применялся сцинтилляционный детектор, обеспечивающий высокую чувствительность измерений. Шаг сканирования был установлен $0,015^\circ$, а диапазон углов 2θ был равен $5-30^\circ$, $T=23-25^\circ\text{C}$, внешний эталон - порошковый кремний (параметр решётки $\alpha = 5,4309 \text{ \AA}$).

На рентгенограммах изображения некоторых координационных соединений проявлялись не чётко и содержали ограниченное количество рефлексов, что затрудняло точные расчёты. Тем не менее, среди синтезированных образцов были идентифицированы три комплекса - $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$; $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$; $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$.

Рентгенографический анализ подтвердил высокую кристалличность координационных комплексов Cu(II) с 3MTrT. Дифракционные линии оценивались по 100-балльной шкале, а идентификация рентгенограмм проводилась методом Стипл-Липсона. Точность параметров элементарных ячеек $\pm 0,02 \text{ \AA}$. Ключевые характеристики структуры комплексов представлены в таблице 13.

Таблица 13. - Кристаллографические параметры и структурные особенности изученных координационных комплексов

Соединение	Молекул. масса, г	Параметры кристаллической решётки			Сингония
		$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	
CuC ₆ H ₁₄ N ₈ S ₂ O ₈	454	15,758	10,937	9,687	Триклини- ческая Пр. гр: C 2/c: Z=4
CuC ₆ H ₁₄ N ₆ S ₃ O ₆	426	15.847	12.901	7.815	
CuC ₆ H ₁₄ N ₆ S ₂ O ₂ Cl ₂	401	13,180	11.225	9.248	

ИК-спектроскопическое исследование 3-метил-1,2,4-триазолтиолных координационных соединений меди (II)

Метод координации 3MTrT с Cu(II) определён анализом ИК-спектров свободного лиганда и комплексов $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$; $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ и $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$. Синтез проводился замещением внутрисферных молекул воды и кислотных лигандов в $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

ИК-спектры свободного 3MTrT и соединения $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ отражены на рисунках 12 и 13. Анализ спектральных данных выявил широкий диапазон полос поглощения ($400-4000 \text{ см}^{-1}$), относящихся к различным валентным колебаниям функциональных групп, включая (C=S), (C=N), (NH), (NH₂), а также ионы Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, SCN⁻ и молекулы воды.

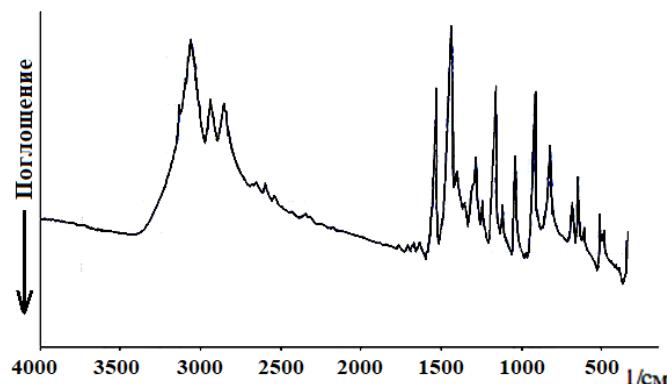


Рисунок 12. - ИК-спектр молекулы 3-метил-1,2,4-триазолтиола (3MTrT)

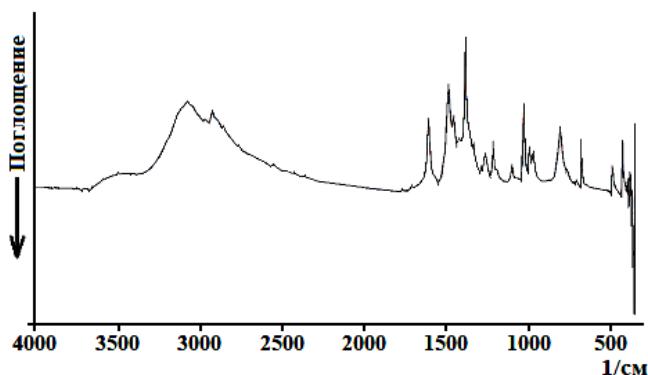


Рисунок 13. - ИК-спектр соединения $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$

ИК-спектры свободного 3-метил-1,2,4-триазолтиола показывают слабые и средние полосы поглощения в диапазоне $490\text{--}3192\text{ см}^{-1}$. Обнаруженные полосы указывают на существование лиганда в твёрдом состоянии в тионной и тиольной таутомерных формах.

Полосы поглощения в диапазоне $867\text{--}3190\text{ см}^{-1}$ связаны с валентно-деформационными колебаниями функциональных групп лиганда. В ИК-спектрах координационных соединений Cu(II) часть полос остаётся неизменной, а слабые полосы при $802\text{--}1068\text{ см}^{-1}$ смещаются на $25\text{--}45\text{ см}^{-1}$ в область низких частот. Одно- и двухзамещённые тиоцианатные комплексы демонстрируют характерную полосу поглощения $\nu\text{S}(\text{C}\equiv\text{N})$ в интервале $2055\text{--}2090\text{ см}^{-1}$. Новые полосы поглощения связаны с валентными колебаниями координированных SCN^- -ионов. В ИК-спектрах однозамещённых комплексов $[\text{CuL}(\text{SCN})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CuL}(\text{SCN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ наблюдается сдвиг полос $\nu\text{S}(\text{C}=\text{S})$ в область низких частот. Полоса $\nu(\text{CN})$ в спектрах этих соединений регистрируется при $970\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ с пониженной интенсивностью. Анализ показал низкочастотное смещение полос $\nu\text{S}(\text{C}=\text{S})$ и $\nu\text{S}(\text{C}=\text{N})$, подтверждая координацию 3-метил-1,2,4-триазолтиола с Cu(II). В однозамещённых комплексах лиганд связывается через атомы серы и азота (бидентатно), а в двухзамещённых — только через атом серы (монодентатно). Полосы $\nu\text{S}(\text{NH})$ и $\nu\text{S}(\text{H}_2\text{O})$ в спектрах одно- и двухзамещённых комплексов близки по расположению, частично совпадая с поглощением гидроксильных групп воды. Сравнение ИК-спектров 3MTrT и его комплексов выявило характерные особенности: слабая полоса $\text{C}=\text{S}$ ($805\text{--}1020\text{ см}^{-1}$) и поглощение 3MTrT ($3170\text{--}3255\text{ см}^{-1}$). Спектральные изменения подтверждают монодентатную координацию лиганда к Cu(II).

ИК-спектры комплексов $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ и $[\text{CuL}_2\text{SO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показывают полосы поглощения сульфат-ионов ($1120\text{--}1190\text{ см}^{-1}$ и $1250\text{--}1265\text{ см}^{-1}$), а в $[\text{CuL}_2\text{SO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ также регистрируются дополнительные полосы (1554 , 1484 и 1404 см^{-1}), указывая на бидентатную координацию Cu(II). В спектрах $[\text{CuL}_2(\text{RCOO})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{H}^+$, CH_3) наблюдаются валентные колебания $\nu\text{aS}(\text{COO}^-)$ при $1665\text{--}1735\text{ см}^{-1}$, что подтверждает монодентатное и бидентатное связывание формиат- и ацетат-ионов с Cu(II).

В $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, помимо полос 3MTrT ($1217\text{--}1384\text{ см}^{-1}$), выявлены полосы внешнесферных нитрат-ионов.

ВЫВОДЫ

1. Были изучены физико-химические характеристики исходной руды и флотационного концентраты Тарорского месторождения. Исследования проводились с использованием методов дифференциального термического и рентгенофазового анализа. Определены закономерности стадийного разложения сульфидных минералов при азотнокислотном выщелачивании [1-А, 7-А, 8-А, 13-А]:

2. Проведено флотационное обогащение медиистых золотых руд. Разработан и оптимизирован реагентный режим процесса флотации, с получением медного концентрата ($Cu=17,6\%$ при извлечении меди $41,6\%$). Определены закономерности стадийного разложения сульфидных минералов при азотнокислотном выщелачивании. Рассчитаны термодинамические параметры процессов при азотнокислотном разложении медиистых золотых концентратов [3-А, 7-А, 8-А, 13-А]:

3. Разработана и предложена усовершенствованная технологическая схема переработки флотационного концентрата медиистых золотых руд Тарорского месторождения. Рекомендуемая схема включает: дробление руды для предварительного уменьшения крупности исходного материала, что облегчает дальнейшие этапы обработки; измельчение – осуществляется до заданной степени тонкости; флотацию – основной процесс, позволяющий извлечь и концентрировать ценные металлы. Предложенная технология ориентирована на достижение высокой степени извлечения ценных компонентов с минимальными потерями [2-А, 7-А, 9-А, 10-А, 11-А, 12-А]:

4. Исследование комплексообразования $Cu(II)$ впервые проведено методом потенциометрического титрования, используя редокс-активный лигандный электрод на основе 3-метил-1,2,4-триазолтиола и его окисленной формы. Эксперимент реализован в растворах HCl , определены последовательные стадии образования комплексов $Cu(II)$ с данным лигандом и выявлены четыре различные координационные частицы. Рассчитаны термодинамические параметры и константы стабильности, характеризующие механизм комплексообразования исследуемых соединений [4-А, 5-А, 6-А, 14-А, 15-А, 16-А, 18-А, 19-А, 20-А, 21-А, 22-А,]:

5. Выявлены основные закономерности формирования новых координационных структур 3MTrT, определены оптимальные условия синтеза более 12 новых координационных комплексов на основе 3-метил-1,2,4-триазолтиола с $Cu(II)$ [17-А, 21-А]:

6. Химический состав, структурные особенности и биологическая активность выделенных твёрдых координационных соединений установлены с применением современных аналитических методик, включая: элементный анализ, РФА, ИК-спектроскопию и потенциометрию [17-А, 22-А]:

Рекомендация по практическому использованию результатов

1. Разработана технология переработки медно-золотых упорных концентратов. Найдены оптимальные условия вскрытия медсодержащих концентратов азотной кислотой. Рассчитаны математические модели процессов азотнокислотного выщелачивания и даны рекомендации по их использованию на стадии проектных работ месторождения Тарор.

2. Разработанные процессы комплексообразования и технологии синтеза новых координационных соединений, изучение их термической устойчивости, выбор растворителей не дополняют теоретические сведения по координационной химии меди. Однако созданные высококачественные электролиты, основанные на применяемых органических лигандах и их комплексах, обладают широким потенциалом для практического использования. Эти соединения могут найти применение в промышленности, народном хозяйстве, а также стать востребованными в научных исследованиях и технологических разработках.

Список публикаций автора по теме диссертации:

Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан:

[1-А]. **Solekhova, G.N.** Research and development of mathematical models for the process of processing gold, copper-containing concentrates / Sh.R. Samikhov, G.N. Solekhova, N. Shermatov // Вестник ТНУ (научный журнал). Серия естественных наук. -2024. -№ 1. -С. 131-140.

[2-А]. **Солехова, Г.Н.** Процесс моделирования азотнокислотного выщелачивания медьсодержащих концентратов месторождения Тарор / Г.Н. Солехова, Ш.Р. Самихов, Н. Шерматов // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. 2024. - № 1 (65). – С. 107-112.

[3-А]. **Солехова, Г.Н.** Технологические основы переработки золото-медьсодержащих руд Тарорского месторождения / Г.Н. Солехова, Ш.Р. Самихов // Вестник ТНУ (научный журнал). Серия естественных наук. - 2023. - № 1. - С. 289-302.

[4-А]. **Солехова, Г.Н.** Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 4,0 моль/л HCl при температуре 288 К / О.А. Азизкулова, Г.Н. Солехова, Х.С. Давлатова, У.М. Джурабеков // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни. Естественные науки. – 2021. - № 1 (10-11). - С. 85-89.

[5-А]. **Солехова, Г.Н.** Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 5 моль/л HCl при 273-338 К / О.А. Азизкулова, Г.Н. Солехова, У.М. Джурабеков // Вестник ТНУ (научный журнал). Серия естественных наук. – 2020. - № 2. - С. 204-215.

[6-А]. **Солехова, Г.Н.** Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl при 298 К / О.А. Азизкулова, Г.Н. Солехова // Вестник Таджикского национального университета (ТНУ) (научный журнал). Серия естественных наук. – Душанбе. – 2015. - № 1/2 (160). – С. 159-162.

Патенты:

[7-А]. Малый патент № ТJ 1493. Способ флотационного обогащения медно-золотосодержащих руд / Ш.Р. Самихов, **Г.Н. Солехова**, О.М. Бобомуродов. - Заявка № 2301781 на изобретение, зарегистрирован в Гос. реестре изобретений Республики Таджикистан 13 мая 2024 г. - Душанбе, 2024.

Статьи и тезисы опубликованные в материалах других изданиях:

[8-А]. **Солехова, Г.Н.** Термодинамический анализ процессов азотнокислотного выщелачивания концентратов Тарорского месторождения / Ш.Р. Самихзода, **Г.Н. Солехова** // Материалы международной научно-практической конференции на тему «Актуальные проблемы, решения и перспективы развития современной химии», (Республика Узбекистан) г. Денау, 15 мая 2025 г. С. 191-193.

[9-А]. **Солехова, Г.Н.** Моделирование процесса азотнокислотного выщелачивания концентратов / Г.Н. Солехова, Ш.Р. Самихов, Н. Шерматов // Материалы общеуниверситетской научно-теоретической конференции преподавателей и сотрудников Таджикистан», «Объявлению 2024 года – Годом правового просвещения» и «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)», 22-27 апреля 2024 г. С. 110-112.

[10-А]. **Солехова, Г.Н.** Усовершенствование технологии переработки золото-, медьсодержащих руд / Г.Н. Солехова, Ш.Р. Самихов, Ф.Х. Хакимов // Материалы международной научно-практической конференции на тему «Использование современных методов обучения в образовательных учреждениях: проблемы и перспективы» посвящённой «2020-2040 годы «двадцатилетия изучения естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования», 19-20 октября 2023 г. С. 300-505.

[11-А]. **Солехова, Г.Н.** Разработка технологии переработки сульфидно-мышьяковой золотосодержащей руды месторождения Тарор / Г.Н. Солехова, Ш.Р. Самихов // XXVIII Международная научно-техническая конференция «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург, 2023. - С. 367-372.

[12-А]. **Solekhova, G.N.** Technological Processing of Gold-, Copper-Containing Ores of the Taror Deposit / G.N. Solekhova, Sh.R. Samikhov, F.Kh. Khakimov, D.Kh. Ochilov // Central Asian Journal of Medical and Natural Sciences. – 2023. – Vol. 04. - Issue 05. – P. 96-106. ISSN: 2660-4159.

[13-А]. **Солехова, Г.Н.** Минералогический и вещественный состав сульфидной руды месторождения Тарор / Г.Н. Солехова, Ш.Р. Самихов // Международная научно-практическая конференция «Развитие математических, точных и естественных наук в современных условиях: Проблемы и перспективы». – Душанбе, 2023. - С. 468-472.

[14-А]. **Солехова, Г.Н.** Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 4 моль/л HCl при 288 К / О. А. Азизкулова, Г. Н. Солехова, У. М. Джурабеков // Республиканская научно-теоретическая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников и студентов ТНУ, посвящённая «5500-летию древнего Саразма», «700-летию выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)». – Душанбе, 2020. – С. 116.

[15-А]. **Солехова, Г.Н.** Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 5 моль/л HCl при 308 К / Г.Н. Солехова, О.А. Азизкулова, У.М. Джурабеков // XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республике Таджикистан». – Душанбе, 2019. – С. 203-205.

[16-А]. **Солехова, Г.Н.** Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 4 моль/л HCl при температуре 298 К / Г.Н. Солехова, У.М. Джурабеков, О.А. Азизкулова // Республиканская научно-теоретическая конференция профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённая «Годам развития села, туризма и народных ремесёл (2019-2021 гг.)» и «400-летию Миробиди Сайдо Насафи». – Т. 1. - Душанбе, 2019. – С. 98-99.

[17-А]. **Солехова, Г.Н.** Координационные соединения меди (II) 3-метил-1,2,4-триазолтиолом и 1-формил-3-тиосемикарбазидом / О.А. Азизкулова, У.М. Джурабеков, Г.Н. Солехова [и др.] // IV Международная научная конференция «Вопросы физической и координационной химии», посвящённая памяти докторов химических наук, профессоров Х. М. Якубова и З. Н. Юсупова. – Душанбе, 2019. – С. 57-60.

[18-А]. **Солехова, Г.Н.** Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 6 моль/л HCl при 328 К / О.А. Азизкулова, Г.Н. Солехова, У.М. Джурабеков // Международная конференция «Комплексные соединения и аспекты их применения». – Душанбе, 2018. – С. 28-30.

[19-А]. **Солехова, Г.Н.** Комплексообразование ионов меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом при 298 К (5 моль/л HCl) / У.М. Джурбеков, О.А. Азизкулова, Х.С. Давлатова, Г.Н. Солехова // Республиканская научно-практическая конференция «Синтез новых биологически активных производных глицерина на основе аминокислот, пептидов и фуллеренов С60», посвящённая Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», «80-ой годовщине со дня рождения Юсупова Тилло Юсуповича». - Душанбе, 2018. – С. 69-75.

[20-А]. **Солехова, Г.Н.** Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl при 338 К / О.А. Азизкулова, Г.Н. Солехова // Республиканская научно-теоретическая конференция профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённая Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», «Году развития туризма и народных ремесел», «140-ой годовщине со дня рождения Героя Таджикистана Садриддина Айни» и «70-ой годовщине со дня создания Таджикского национального университета». - Душанбе, 2018. – С. 78-79.

[21-А]. **Солехова, Г.Н.** Исследование процесса комплексообразования меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl при 318 К / О.А. Азизкулова, Г.Н. Солехова, У.М. Джурбеков // Республиканская научно-теоретическая конференция профессорско преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённая «20-ой годовщине Дня национального единства» и «Году молодёжи». – Душанбе, 2017. – С. 100.

[22-А]. **Солехова, Г.Н.** Исследование процесса комплексообразования меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl при 273 К / Г.Н. Солехова, О.А. Азизкулова // Международная конференция «Химия рения». – Душанбе, 2014. – С. 29-31.

ДОНИШГОҲИ МИЛЛИИ ТОҶИКИСТОН
ИНСТИТУТИ КИМИЁИ ба номи В.И. НИКИТИНИ АМИ ТОҶИКИСТОН

Ба ҳуқуки дастнавис

УДК: 546,32,171,4,226

ББК: 24,6 (2Р)

С - 60



СОЛЕҲОВА ГУЛРУ НУРАЛИЕВНА

ТЕХНОЛОГИЯИ КОРКАРДИ МАҶДАҲОИ МИСДОРИ КОНИ ТАРОР
ВА КОМПЛЕКСҲОСИЛКУНИИ МИС (II) БО 3-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛИТОЛ»

Автореферати

диссертатсия барои дарёфти дараҷаи илмии номзади илмҳои техникий
аз рӯйи ихтисоси 05.17.00. – Технологияи химиявӣ (05.17.01. – Технологияи моддаҳои
ғайриорганикӣ) ва 02.00.00 – Химия (02.00.01 - химияи ғайриорганикӣ)
(соҳаи илмҳои техникий)

Душанбе – 2025

Диссертатсия дар кафедраи «Химияи гайриорганикӣ»-и Донишгоҳи миллии Тоҷикистон ва дар лабораторияи «Ғанигардонии маъдан»-и МДИ «Институти кимиёи ба номи В.И. Никитини» АМИТ ба анҷом расонида шудааст.

Роҳбарони илмӣ:

Азизқуловова Она Азизқуловна – доктори илмҳои химия, профессори кафедраи “Химияи гайриорганикӣ”-и Донишгоҳи миллии Тоҷикистон;

Самиҳзода Шонаврӯз Раҳим – доктори илмҳои техникӣ, профессор, сарҳодими илмии МДИ «Институти кимиёи ба номи В.И. Никитини АМИТ

Муқарризони расмӣ:

Курбонов Амиршоҳ Соҳибназаровиҷ - доктори илмҳои химия, директори филиали Агентии амнияти химиявӣ, биологӣ, радиатсионӣ ва ядроии назди Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон дар вилояти Ҳатлон

Низомов Исоҳон Мусоевиҷ - номзади илмҳои химия, дотсенти кафедраи «Химияи умумӣ ва гайриорганикӣ» Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи С.Айнӣ.

Муассисаи пешбар:

Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М.С. Осими

Химояи диссертатсия санаи «24» сентябри соли 2025, соати 09-00 дар ҷаласаи шуруи диссертационии муштараки 6D.KOA-042 назди Институти химияи ба номи В.И. Никитини ва Агентии амнияти ҲБРЯ-и АМИТ баргузор мегардад. Суроғ: 734063, ш. Душанбе, куч. Айнӣ 299/2, E-mail: f.khamidov@cbn.tj, +992934366463.

Бо муҳтавои диссертатсия дар қитобхонаи илмӣ ва сомонаи Институти химияи ба номи В.И. Никитини АМИТ www.chemistry.tj шинос шудан мумкин аст.

Автореферат санаи «___» _____ соли 2025 фиристода шуд.

Котиби илмии
шуруи диссертационӣ,
номзади илмҳои техники



Ҳамидов Ф.А.

МУҚАДДИМА

Мубрамияти таҳқиқот. Истихроҷ ва истеҳсоли металлҳои нодир ва ранга ба монанди тилло, нуқра, мис, сурб, рӯх ва алюминий яке аз нишондиҳандаҳои муҳимми иқтисодии Ҷумҳурии Тоҷикистон ба шумор мераванд.

Манбаи ашёи хоми саноати мис, асосан, маъданҳои комплексии тилло ва мис мебошанд, ки одатан дар таркибашон дигар компонентҳои фоиданок, аз қабили нуқра, арсен ва сурма доранд.

Феълан дар Тоҷикистон коркарди дурусти маъданҳои тиллову мис мушоҳида мешавад, дар ҳоле ки дар конҳои қишвар шумораи маъданҳои мураккаби душвор коркардашавандай оксидшуда ва омехта мавҷуданд, ки метавонанд самаранок коркард шаванд. Таҳқиқ ва таҳлили маъданҳои кони Тарор нишон медиҳад, ки навъҳои зиёди маъданҳои маъданӣ ва гайримаъданӣ, инчунин хеле маҳини сулфидҳои мис, оҳан ва арсен, пайвастаи зичи онҳо ва мавҷуд будани тилло бо пардаи оксидпӯшондашуда барои ҷудокунии компонентҳои боарзиш шароити маҳсус фароҳам меоваранд. Маъдан бо ҳосияти намунавии ҷинсҳои карбонатӣ, ки аз пахншавии тунуки пароканда дар массаи корбанатӣ то сегрегатсияҳои муттасили сулфидҳо минерализатсия шудааст, ифода мейбад.

Ҷудо кардани мис аз маъданҳо ва концентратҳо бо раванди гидрометаллургӣ мураккаб аст. Аз ин рӯ, дар Ҷумҳурии Тоҷикистон масъалаи истихроҷ кардан, кор карда баромадан ва истифода бурдани ашёи хоми маҳаллие, ки мис доранд, бо усулҳои гуногун, аз ҷумла омӯхтани раванди комплексии металлҳо бо лигандҳои гуногуни органикӣ ба роҳ монда шуда истодааст.

Таҳлилу баррасии адабиёти илмӣ нишон медиҳад, ки равандҳои пайдоиши комплексҳои Cu (II) бо 3-метил-1,2,4-триазолитиол (3MTrT) дар муҳити туршӣ амалан омӯхта нашудаанд. Дар бораи қонунҳои тағиyrёбии константаҳои термодинамикӣ, устувории комплексҳо вобаста ба таркиб ва ҳосиятҳои онҳо дар муҳити туршӣ дар адабиёти мавҷуда маълумот нест.

Аз ин нуқтаи назар, масъала ва вазифаҳои коркарди кони миси Тарор ва омӯзиши раванди комплексҳосилшавии мис (II) бо 3MTrT актуалӣ ба шумор меравад. Муқаррар намудани қонуниятҳои таъсири табииати ҳалқунанда ва ионҳои марказӣ оид ба устуворӣ ва ҳосиятҳои комплексҳои ҳосилшуда дар маҳлулҳои кислотаи хлорид, муайян кардани константаҳои устувории онҳо, маҳсулоти мақсаднок мувофиқи шароити рафъи буҳрони иқтисодӣ бешубҳа муҳим буда, дорои аҳамияти муҳими илмию амалӣ мебошанд.

Дараҷаи коркарди илмии проблемаи мавриди омӯзиш.

Дараҷаи омӯзиши мавзӯъ нишон дод, ки роҷеъ ба коркарди маъданҳои мисдор аз кони Тарор барои истеҳсоли миси металлӣ бо омӯзиши минбаъдаи равандҳои комплексии он бо 3-метил -1,2,4-триазолитиол то ҳол мавриди таҳқиқ қарор нағирифтааст. Ҳатто дар нашрияҳои даврии ватаниӣ, хориҷӣ ва монографияҳо дар бораи коркарди маъданҳои мисдор ва истифодабарии он бо 3-метил -1,2,4-триазолитиол маълумот мавҷуд набуд.

Ҳамин тарик, дар диссертатсияи мазкур мо коркарди концентрати мис-тилло доштаи кони Тарор ва раванди комплексҳосилкунии мис (II)-ро бо 3-метил-1,2,4-триазолитиол дар муҳити 4,0-6,0 мол/л HCl бо усули потенсиометрӣ омӯхта, ҳамчунин 12-то пайвастаҳои координатсионии навро ҳосил намуда, таркиб, соҳт ва ҳосиятҳои мис (II) бо 3-метил-1,2,4-триазолитиолро бо усулҳои муосири таҳлили физикӣ-химиявӣ муайян намудем.

Робитаи кори илмӣ бо барномаҳо (лоиҳаҳо) ва мавзузъҳои илмӣ

Кори диссертационии номзадӣ дар кафедраи химияи гайриорганикӣ факултети химияи Донишгоҳи миллии Тоҷикистон мувофиқ ба нақшай корҳои илмӣ-таҳқиқотии кафедраи “Пайвастҳои комплексии металлҳои интиқолӣ ва ҷанбаҳои татбиқи амалии онҳо (маводҳои полимерӣ-композитсионӣ, маводи доруворӣ, электролитҳо барои рӯйпушкунӣ, истихроҷи металлҳои қиматбаҳо ва пароканда аз партовҳои истеҳсолӣ)” (раками бақайдгирии давлатӣ № 0107 ТД 601) ва дар Муассисаи давлатии илмии «Институти химияи ба номи В.И.Никитин»-и Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон,

«Коркарди технологияи интенсификатсионии коркарди маъданҳои тиллодори Тоҷикистон» (рақами бақайдигири давлатии № 0116 TJ 00544) ичро гардидааст.

ТАВСИФИ УМУМИИ КОР

Мақсади таҳқиқот дар ин кор ба даст овардани технологияи коркарди маъданҳо ва концентратҳои мисдор, ки дар асоси раванди ишқоронии флотоконцентрати кони Тарор бо кислотаи нитрат мебошад.

Дар пажуҳиш инчунин раванди ҳосилшавии комплексҳои мис (II) бо 3MTrT дар маҳлулҳои кислотаи гидрогенхлориди концентратсияи гуногун дар ҳароратҳои аз 273 то 338 К таҳлил карда мешаванд. Ҳусусиятҳои асосии ин равандро омӯхта, қонунияти умумии онҳоро бо дар назардошти таъсири муҳити атроф, омилҳои ҳарорат ва таркиби маҳлулҳо муайян карда мешавад. Ғайр аз ин пажуҳиш ба такмил додани методологияи синтези комплексҳои металлии нави Cu (II) бо 3MTrT нигаронида шудааст, ки ин шароит барои ташаккули онҳо ва баланд бардоштани устувории соҳторҳоро мустаҳкам мекунад.

Вазифаҳои таҳқиқот:

1. Омӯзиши таркиби химиявӣ, гранулометрӣ, минералогӣ ва моддии маъданҳои мисдори кони Тарор;

2. Омӯхтани қонуниятҳои физикию химиявии ишқоронии концентрат бо кислотаи нитрат ва истеҳсоли минбаъдаи миси металлӣ, муайян кардани таркиби фазавии концентрати флотоконцентрат ва маҳсулоти баъди ишқоронӣ бо кислотаи нитрат;

3. Модели математикии раванди ишқоронии тилло ва мис бо кислотаи нитрат аз маводи боқимонда (кеқ) соҳта шуд. Ҳати асосии технологияи коркарди маъданҳои мисдори душвор коркардшаванди кони Тарор;

4. Таҳлили раванди комплексҳосилкунии Cu(II) бо 3MTrT дар маҳлули HCl (4-6 моль/л) кислотаи хлорид дар доираи ҳарорати 273-338 К бо усули потенсиометрӣ бо истифода аз электроди оксиду барқароршавӣ;

5. Муайян намудани омилҳои асосие, ки устувории соҳторҳои координатсионии ҳосилшудаи мис (II) бо назардошти параметрҳои термодинамикии муҳит ва таркиби ҳалкунанда муайян мекунанд. Омӯзиши комплексҳои Cu(II) бо 3MTrT, ҳосиятҳои энергетикий ва таъсири омилҳои беруна.

6. Коркарди усулҳои мукаммали синтези пайвастаҳои координатсионии Cu(II) бо 3MTrT (моно ва дивизашаванда) дар маҳлулҳои кислотагӣ, омӯхтани усулҳои физикию химиявӣ, соҳтори молекулавии онҳо бо истифода аз усулҳои муосир, аз ҷумла потенсиометрӣ, дифраксияи рентгенӣ ва спектроскопияи ИФ.

Объекти тадқиқот маъданҳои душвор коркардшаванди омехтаи тиллою мисдори кони Тарор мебошад. Системаи CuCl₂-3-methyl-1,2,4-triazolethiol-HCl-(H₂O), комплексҳои моноядроӣ ва биядроии Cu(II) бо лиганди 3-метил-1,2,4-триазолитиол.

Мавзӯъ (предмет)-и таҳқиқот. Омӯзиши қонуниятҳои физикӣ-химиявии ишқоронии концентрат бо кислотаи нитрат ва таҳияи нақшай принсиалии раванди асосии маъданҳои душворкоркардшаванди мисдори кони Тарор.

Омӯзиши раванди комплексҳосилкунии Cu(II) бо 3-метил-1,2,4-триазолитиол дар муҳити HCl дар 4,0-6,0 мол/л, муайян кардани қонуниятҳои таъсири ҳарорат аз 273 то 338 К ба ин раванд, инчунин ба даст овардан ва омӯхтани комплексҳои омӯхташуда бо металлҳо бо 3-метил-1,2,4-триазолитиол.

Навғонии илмии таҳқиқот.

- қонуниятҳои физикӣ-химиявии оксидкунии флотоконцентратҳои сулфидӣ бо кислотаи нитрат омӯхта шуданд. Дар асоси омӯхтани маълумотҳои кинетикий механизми имконпазири раванди кушодани концентрат бо кислотаи нитрат муқаррар карда, нақшай асосии технологияи коркарди объекти тадқиқшуда барои гирифтани мис тартиб дода шуд;

- модели математикии раванди ишқоронӣ бо кислотаи нитрат тартиб дода шудааст, ки он имкон медиҳад параметрҳои технологияи раванд дар ҳар як вақт пешгӯӣ ва назорат карда шавад;

- механизми пайдоиши комплексҳои координатсияи мис (II) бо 3MTrT дар кислотаи хлорид (4,0–6,0 мол/л) омӯхта шуд. Барои омӯзиши муфассал усулҳои титркунии потенсиометрӣ ва сенсори маҳсуси электрохимиявии редокс дар асоси 3MTrT ва шакли оксидшудаи 3MTrT дар ҳарорати аз 273–338 К Cu:L истифода шуданд.

- дар маҳлулҳои HCl (4,0-6,0 моль/л) қиматҳои константаҳои ташаккули комплексҳосилшавии Cu(II) бо 3-метил-1,2,4-триазолитиол шакли муайянро нишон медиҳанд. Дар баробари баланд шудани ҳарорат устувории комплексҳо паст мешаванд, ҳол он ки концентратсияи кислота дар ин раванд таъсир намерасонад;

- дар асоси натиҷаҳои таҳқиқот нахустпантенди Ҷумҳурии Тоҷикистон барои ихтироъ гирифта шуд.

Аҳамияти назариявии таҳқиқот. Усули коркарди маъданҳои омехтаи мис пешниҳод гардида, параметрҳои корӣ, ки дараҷаи баланди ҷудокунии металлҳои ранга аз концентратҳои флотатсияро таъмин мекунанд, асоснок карда шуданд. Усулҳои оптималии пешниҳодшудаи синтези пайвастаҳои координатсонии мис (II) метавонанд дар амалияи химияи координатсияи препаративӣ дар синтези пайвастаҳои нави координатсионии металлҳои гузаранда бо лигандҳои тиоамидӣ истифода шаванд.

Ҷанбаҳои назариявии таҳқиқоти мазкур дар раванди таълим ҳангоми ҳондани лексияҳо, гузаронидани дарсҳои лабораторӣ, навиштани мақолаҳои илмӣ, рисолаҳои ҳатм, рефератҳо аз фанҳои технологияи ғанигардонии маъданҳои металлҳои ранга, технологияи химиявӣ ва гайра истифода ва татбиқ карда мешаванд.

Аҳамияти амалии таҳқиқот. Технологияи коркарди концентратҳои душвор, коркарди тиллою мис таҳқиқ шудааст. Шароити оптималии қушодани концентратҳои мисдошта бо кислотаи нитрат муайян карда шуд: концентратсияи кислотаи нитрат — 400 г/дм³; давомнокии раванд - 120 дақиқа; таносуби С:М = 1:5. Ҳамчунин моделҳои математикии равандҳои ишқоронӣ бо кислотаи нитрат ҳисоб карда шуда, барои истифодаи онҳо дар марҳилаи ҳоҷаҳои қони Тарор тавсияҳо дода шуда, дар асоси таҳқиқот арзишҳои дақиқ ва аслии таҷрибавӣ ба даст оварда шудаанд.

Муқоисаи натиҷаҳо бо маълумоти дар адабиёт овардашуда, мувофиқати онҳоро нишон дод, ки дурустии намунаҳои амалии мукарраршуда ва ҳулосаҳои асосии рисола бо асосҳои химияи ғайриорганикӣ асоснок карда шудааст. Моддаҳои синтезшуда ва таносуби моддаҳои ба реаксия дохилшаванд, дар шароити оптималии реаксия вобаста ба омилҳои физикӣ-химиявӣ бо усулҳои муосири физикӣ-химиявӣ аз ҷиҳати илмӣ асоснок карда шудаанд. Дар асоси таҳқиқот натиҷаҳои дақиқ ва аниқи таҷрибавӣ ба даст оварда шудаанд.

Усулҳои таҳқиқот.

Объекти тадқиқот маъданни душвор коркардшавандай тиллою мисдори қони Тарор мебошад. Дурустии натиҷаҳо ва ҳулосаҳои илмии кор бо ҳаҷми зиёд таҷрибахое, ки бо усулҳои ҳозиразамони тадқиқоти физикию химиявӣ: таҳлили элементии рентгенофазавӣ, ИФ-спектроскопия, титронидан ва термогравиметрӣ гузаронида шудаанд, таъмин карда мешаванд.

Самти таҳқиқот.

Ба масъалаҳои таҳқиқи технологияи ба даст овардани миси металлӣ тавассути ишқоронии концентрат бо кислотаи нитрат аз маъданни мису тиллодори қони Тарор, инчунин омӯзиши раванди комплексҳосилкунии Cu(II) бо 3-метил-1,2,4-триазолитиол дар муҳити HCl дар 4,0-6,0 мол/л, муайян кардани қонуниятҳои таъсири ҳарорат аз 273 то 338 К вобаста мебошад.

Марҳилаҳои таҳқиқот аз омӯзиши сарҷашма ва адабиёти дастраси муаллифони ғуногун дар мавзӯъҳои зерин: коркарди маъданҳои мис, тилло ва концентратҳо бо усулҳои ғуногун, моделсозии коркарди маъданҳои мис, тилло ва концентратҳо; асосҳои физикию химиявии раванди комплексҳосилкунии мис (II) бо 3-метил-1,2,4-триазолитиол дар маҳлулҳои HCl, синтез ва таҳқиқоти физикию химиявии пайвастаҳои координатсионии нави мис (II) бо 3-метил-1,2,4-триазолитиол омӯхта шуданд.

Пойгоҳи асосии иттилоотио таҷрибавӣ ҷустуҷӯро дар системаҳои байнамилалии иттилоотии маҷаллаҳои илмӣ дар бар мегирад, ки дар онҳо мақолаҳои илмӣ ба мавзуи

диссертатсияи мо наздик, нашр мешаванд. Натицаҳои диссертатсия дар озмоишгоҳи илмии кафедраи химияи ғайриорганикӣ факултети химияи Дошишгоҳи миллии Тоҷикистон ва дар лабораторияи «Ғанигардонии маъдан»-и Институти кимиёи ба номи В.И.Никитини АМИ Тоҷикистон дар таҷхизоти мусир ба даст оварда шудаанд.

Муқаррароти барои дифоъ пешниҳодшуда:

- натицаҳои омӯзиши таркиби физикию химиявии маъданни ибтидоии кони Тарор ва маҳсулоти пас аз ишқоронӣ бо кислотаи нитрат;
- натицаҳои технологияи комбинатсияшудаи флотатсия-гидрометаллургии коркарди маъданҳои омехтаи мис ва ишқоронии концентратҳои мисдор;
- моделсозии равандҳои ишқоронии концентрат бо кислотаи нитрат аз кони Тарор;
- таҳияи хати асосии технологииси коркарди маъданҳои душворкоркарди тиллою мисдори кони Тарор, бо роҳи ишқоронии кислотаи нитрат;
- натицаҳои таҳқиқи равандҳои комплексҳосилкуни ташаккули мис (II) бо 3MTrT дар муҳити 4-6 мол/л HCl дар доираи ҳарорати 298-338 К;
- шаклҳои таъсири омилҳо (шароити ҳарорат, концентратсияи HCl, табииати лигандҳои органикӣ, хосиятҳои ионҳои марказӣ) ба таркиб ва коэффициентҳои устувории комплексҳои ҳосилшудаи Cu(II) бо системаҳои гуногуни атсидолигандҳо;
- бузургии ҳисобшудаи ΔH , ΔS ва ΔG равандҳои ташаккули комплексҳосилкуни Cu(II) бо 3MTrT бо усули коэффициенти ҳарорат ва қонунҳои муқарраршудаи тағиیرёбӣ ва хосиятҳои термодинамикии онҳо.

Эътиомнокии натицаҳои диссертатсия. Дараҷаи эътиомнокии натицаҳои кор, ҳулосаҳо ва тавсияҳо бо истифода аз усулҳои мусири таҳқиқоти физикӣ-химиявӣ ва моделсозии математикӣ тасдиқ карда шудаанд.

Мутобиқати диссертатсия ба шиносномаи иҳтиносси илмӣ.

Диссертатсия аз рӯи нуқтаҳои зерин ба шиносномаи иҳтиносси 05.17.01 - Технологияи моддаҳои ғайриорганикӣ (соҳаи илмҳои техникӣ) мувофиқат мекунад:

1. Асосҳои химиявӣ ва физикӣ-химиявии равандҳои технологӣ: таркиби химиявӣ ва хосиятҳои модда, термодинамика ва кинетикаи дигаргуниҳои химиявӣ ва байнифазавӣ. Дар зербобҳои 2.1, 2.4, 2.5, 2.6, 3.4, 3.5 ва 3.6 таркиби химиявии минералогии маъданни кони Тарор муфассал тасвир карда шуда, параметрҳои термодинамикии ва кинетикии ҳисоб карда шудаанд.

3. Равандҳои механикии тағиیر додани ҳолат, хосиятҳо ва шакли ашёи хом ва ҷузъҳо дар равандҳои технологииси ғайриорганикӣ. Дар зербобҳои 2.2, 2.3 ва 2.7 тавсифи муфассали усулҳо, инчунин иҷрои пайдарпайи амалиётҳо ва равандҳои технологӣ, ки бо коркарди ашёи хом алоқаманданд, оварда шудаанд. Ин равандҳо ба истеҳсоли мис нигаронида шудаанд.

4.Усул ва пайдарҳамии амалиётҳои технологӣ ва равандҳои коркарди ашёи хом, маҳсулоти мобайнӣ ва иловагӣ, захираҳои дуюмдараҷаи моддӣ (партоҳои истеҳсолӣ ва истеъмолӣ) ба маҳсулоти ғайриорганикӣ. Дар зербобҳои 2.1, 2.2, 2.3 ва 2.7 усулҳо ва пайдарҳамии равандҳои технологииси коркарди маъданҳои мисдори кони Тарор муфассал тавсиф карда шудаанд.

6. Ҳусусиятҳои ашёи хом ва масолех, шаклҳои равандҳои технологӣ барои коркард, ҳисобҳои технологӣ, лоиҳаҳои идоракуни равандҳои технологияи химиявӣ ва истеҳсолот. Дар зербобҳои 2.2 ва 2.3 нақшай асосии технологӣ ва арзёбии технологияи коркарди маъданҳои мисдор бо кислотаи нитрат оварда шудааст. Илова бар ин, дар зербоби 2.7 нақшай асосии технологииси коркарди маъданҳои мисдори кони Тарор оварда шудааст.

Диссертатсия аз рӯи нуқтаҳои зерин ба шиносномаи иҳтиносси 02.00.01 - Химияи ғайриорганикӣ (соҳаи илмҳои техникӣ) мувофиқат мекунад:

6. Муайян кардани соҳтори супрамолекулии пайвастаҳои синтетикии ва пайвастаҳои ғайриорганикии табииӣ, аз ҷумла пайвастаҳои координатсионӣ. Дар зербобҳои 3.3, 3.4,

3.5 ва 3.6 натицаҳои синтези пайвастаҳои нави координатсионии мис (II) бо 3-метил-1,2,4-триазолитиол ва омӯзиши ҳосиятҳои физикию химиявии пайвастаҳои синтезкардашуда.

7. Равандҳои комплексҳосилкунӣ ва реаксияҳои пайвастаҳои координатсионӣ. Реаксияҳои лигандҳои координатсияшуда. Дар зербобҳои 3.1 ва 3.2 омӯзиши комплексии мис (II) бо 3-метил-1,2,4-триазолитиол ва таъсири концентратсияи кислотаи гидрохлорид ба устувории константаҳои ташаккули комплексӣ муфассал оварда шудааст.

8. Моделсозии равандҳое, ки дар муҳити атроф, растаниҳо ва организмҳои зинда ба амал меоянд, бо ҷалби объектҳои таҳқиқоти химияи гайриорганикӣ. Дар зербобҳои 2.6, 3.1 ва 3.2 моделсозии математикии раванди ишқоронӣ бо кислотаи нитрат концентрати кони Тарор ва комплексҳосилкунии мис (II) бо 3-метил-1,2,4-триазолитиол дар маҳлулҳои 4,0-6,0 мол/л HCl бо роҳи титркунии потенсиометрӣ оварда шудааст.

Саҳми шаҳсии довталаб дар диссертатсияе, ки анҷом дода, аз инҳо иборат аст: гузоштани ҳадафҳои тадқиқотӣ, ба низом даровардан ва таҳлили маълумоти адабиёт, банақшагирӣ ва гузаронидани ҳисобҳои зарурӣ, таҳқиқоти назариявӣ ва таҷрибавӣ, муайян кардани роҳу усулҳои ҳалли мушкилот, коркард, ҷамъбаст ва таҳлили маълумотҳои таҷрибавии бадастомада, дар таҳияи хулосаҳо ва муқаррароти асосии рисола, таҳия ва нашри мақолаҳои илмӣ. Муаллиф муқаррарот ва хулосаҳои асосии диссертатсияро мураттаб кардааст.

Тасвib ва амалисозии натицаҳои диссертатсия. Маводи асосии диссертатсия дар конференсияҳои зерини чумхуриявӣ ва байналмилалӣ пешниҳод ва муҳокима карда шуданд: Маводи конференсияи байналхалқии «Химияи рений». (28-29 ноябри соли 2014); Маводи конференсияи чумхуриявии илмию амалии «Пешомадҳо ва рушди тадқиқоти муосири илмӣ оид ба нанохимия, нанотехнология ва синтези моддаҳои аз ҷиҳати биологӣ фаъол». (30-31 октябри соли 2015); Маводи конференсияи чумхуриявии илмию назариявии ҳайати омӯзгорон ва кормандони ДМТ баҳшида ба «20-солагии Ваҳдати миллӣ» ва «Соли ҷавонон». 2017; Маводи конфронсияи чумхуриявии илмию назариявии ҳайати омӯзгорону кормандони ДМТ баҳшида ба Даҳсолаи байналмилалии амал «Об барои рушди устувор, солҳои 2018-2028», «Соли рушди сайёҳӣ ва хунарҳои мардумӣ», «140-солагии зодрӯзи Қаҳрамони Тоҷикистон Садриддин Айнӣ» ва «70-солагии таъсисёбии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон» 2018; Маводи конфронси чумхуриявии илмию амалӣ баҳшида ба Даҳсолаи байналмилалии амал «Об барои рушди устувор, 2018-2028», «80-солагии зодрӯзи Тилло Юсупович Юсупов» дар мавзуи: «Синтези ҳосилаҳои нави биологии фаъоли глисерин дар асоси оид ба аминокислотаҳо, пептидҳо ва фуллерен C60» (28-29 июни 2018); Маводи конфронси байналмилалии «Пайвастаҳои комплексӣ ва ҷанбаҳои татбиқи онҳо» (11-12 октябри 2018); Маводи конфронси IV байналмилалии илмӣ: «Масъалаҳои химияи физикӣ ва координатсиявӣ», баҳшида ба хотири докторҳои илмҳои химия, профессорҳо Яъқубов Х.М. ва Юсупова З.Н., Душанбе 2019; Маводи конференсияи чумхуриявии илмию назариявии ҳайати омӯзгорон ва кормандони ДМТ баҳшида ба «Солҳои рушди дехот, сайёҳӣ ва хунарҳои мардумӣ (2019-2021)» ва «400-солагии Миробиди Сайидо Насафӣ» Ҷилди 1, (20-27 апрели соли 2019); Маводи конференсияи чумхуриявии илмию назариявии ҳайати омӯзгорон, кормандон ва донишҷӯёни ДМТ баҳшида ба «5500-солагии Саразми бостонӣ», «700-солагии шоири барҷастаи тоҷик Камол Ҳуҷандӣ» ва «20-солагии омӯзиш ва рушди илмҳои табии, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илм ва маориф (2020-2040)»; Маводи конференсияи чумхуриявии илмию назариявии ҳайати омӯзгорон ва кормандони ДМТ баҳшида ба «30-солагии Истиқлолияти давлатии Ҷумҳурии Тоҷикистон», 110-солагии зодрӯзи Шоири ҳалқии Тоҷикистон, Қаҳрамони Тоҷикистон Мирзо Турсунзода, 110-солагии Нависандай ҳалқии Тоҷикистон Сотим Улуғзода ва «20-солагии омӯзиш ва рушди илмҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илм ва маориф Ҷилди I. (2020-2040)»; Маводи конференсияи чумхуриявӣ бо иштироки байналмилалӣ дар мавзуи «Пайвастаҳои комплексӣ ва ҷанбаҳои татбиқи онҳо», баҳшида

ба 70-солагии хотираи узви вобастаи АИ Ҷумҳурии Тоҷикистон, доктори илмҳои химия, профессор Азимҷон Алимовиҷ Аминҷонов (20-21 октябри 2021); Маҷмуаи мақолаҳои Конфронси V байналмилалии илмӣ дар мавзуи: «Масъалаҳои химияи физикий ва координатсионӣ» бахшида ба хотири докторони илмҳои кимиё, профессорҳо Ҷӯбов Ҳамид Муҳсиновиҷ ва Юсупов Зуҳуриддин Нуриддиновиҷ (15-16 ноябри соли 2021); Маҷмуаи мақолаҳо аз нахустин Конфронси байналмилалии илмӣ-амалии «Дурнамои рушди тадқиқот дар соҳаи химияи пайвастаҳои координатсионӣ ва ҷанбаҳои татбиқи онҳо», бахшида ба хотири профессор Саодат Муҳаммадовна Баситов, 80-солагӣ ва 60-соли фаъолияти омӯзгорӣ ва илмии доктори илмҳои химия, профессор Азизқулова Онаҷон Азизқуловна. (30-31 марта 2022); Конференсияи ҷумҳуриявии «Нақши усулҳои муосири таҳлил дар рушди илм ва истеҳсолот», бахшида ба 20-солагии рушди илмҳои табиатшиносӣ, фанҳои дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илм ва маориф (2020-2040), (ДМТ), 2022); Конфронси VII байналмилалии илмии «Нақши олимони ҷавон дар рушди илм, инноватсия ва технология» (НАСТ, Душанбе, 2022); XXVIII Конфронси байналмилалии илмӣ-техникии «Асосҳои илмӣ ва амалии коркарди маъдан ва ашёи хоми техногенӣ» (УСГУ, Екетеринбург, 2023); Конференсияи илмию методии «Рушди илмҳои риёзӣ, дақиқ ва табиатшиносӣ дар шароити муосир: мушкилот ва дурнамо» (ДДД, Данғара, 2023) Конференсияи илмӣ-назарии умумидонишгоҳии омӯзгорон ва кормандони Донишгоҳи миллии Ҷумҳурии Тоҷикистон, бахшида ба «30-солагии қабули Конститутияи Ҷумҳурии Тоҷикистон», «Эълон намудани соли 2024 Соли маорифи ҳуқуқӣ» ва «Бистсолагии омӯзиш ва рушди илмҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф (2020-2040)» (Душанбе - 2024).

Интишорот аз рӯйи мавзуи диссертатсия. Муаллиф оид ба мавзуи тадқиқотиаш 22 мақола, аз ҷумла 6 мақола дар маҷаллаҳои илмии КОА-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ва КОА ФР, 15 тезис, маъруза ва маводи конференсияҳои ҷумҳурияйӣ, байналмилалӣ дорад. 1 Патенти хурди Ҷумҳурии Тоҷикистонро гирифтааст.

Соҳтор ва ҳаҷми диссертатсия. Диссертатсия аз муқаддима, ҷор боб, аз ҷумла муҳокимаю натиҷаҳо ва хулоса иборат буда, дар ҳаҷми 149 саҳифаи чопи компьютерӣ таҳия шуда, 23 ҷадвал, 35 расм, инчунин рӯйхати библиографии адабиёт бо 125 номгӯро дар бар мегирад.

МАЗМУНИ АСОСИИ КОР

Муқаддима асосноккунии аҳамияти кор, ҳадаф ва вазифаи омӯзишро дар бар мегирад. Инчунин навигарии илмии натиҷаҳо ба даст овардашуда, аҳамияти назарияйӣ ва амалии таҳқиқотҳоро инъикос мекунад.

Дар боби якуми диссертатсия шарҳи адабиёт оид ба мавзӯи оварда шудааст, ки дар он тавсифи умумӣ, усулҳои флотатсия, усулҳои гидрометаллургӣ ва кислотаи нитрат барои коркарди маъданҳои мис, тиллои кони Тарор ва концентратҳои онҳо барои истифодаи минбаъдаи мису тилло оварда шудааст. Инчунин тавсифи боъзтимоди пурраи комплексӣ ва синтези як гурӯҳ пайвастаҳои координатсионии металҳои гузаронда бо лигандҳои органикӣ гетеросиклӣ оварда шудааст.

Дар боби дуюм натиҷаҳои эксперименталӣ, таркиби химиявию минералогии маъдан, таҳлили ренгеноструктурӣ, моделсозии математикӣ ва нақшай технологии коркарди концентратҳои мису тиллои кони Тарор оварда шудаанд.

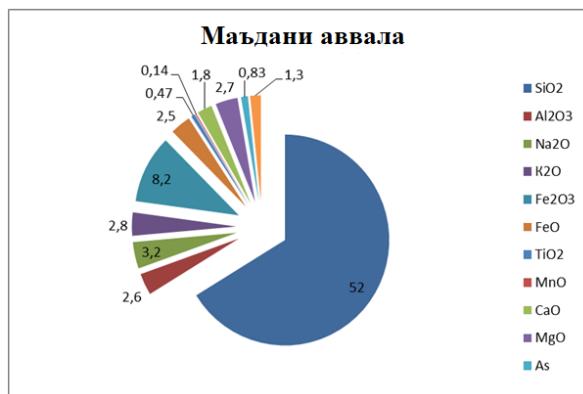
Дар боби сеюм натиҷаҳои омӯзиши равандҳои ташаккули комплексҳои мис (II) бо усули потенсиометрӣ бо истифода аз электроди оксид дар асоси 3-метил-1,2,4-триазолитиол дар маҳдӯлҳои кислотаи гидрохлорид бо концентратсияи аз 4,0 то 6,0 мол/л ва диапазони ҳарорат аз 273 то 338 К, оварда шудаанд ва инчунин натиҷаҳои таркиби соҳтори он ба даст оварда шудаанд. Пайвастаҳои координатсионии 3-метил-1,2,4-триазолитиоли мис (II) омӯхта шуданд.

Боби чорум бо истифода аз усулҳои муосири физикий-химияйӣ таркиб ва соҳти пайвастаҳои синтезкардашуда муайян карда шуданд. Масалан, барои мукаррар намудани ҳарактери координатсияшавии 3-метил-1,2,4-триазолитиол бо иони мис (II) таҳлилҳои рентгенофазавӣ ва спектрҳои инфрасурҳ гузаронида шуданд.

ТАРКИБИ ГЕОХИМИЯВЙ, ТЕРМОДИНАМИКЙ ВА РАВАНДИ МОДЕЛСОЗИИ КОРКАРДИ КОНСЕНТРАТХОИ ТИЛЛО ВА МИС (ҚИСМИ ТАЧРИБАВЙ)

Таркиби химиявй ва минералогии маъданҳои кони Тарор

Таркиби минералии маъдан аз сулфидҳои майдай тақсимшуда дар массаи карбонат то сулфидҳои калони чамъшуда иборат мебошад. Маълумот дар бораи таркиби химиявии маъданҳо дар расми 1 оварда шудааст, ки дар он таркиби химиявии пайвастаҳо ва элементҳои маҳсуси химиявй ба ҳисоби фоиз нишон дода шудааст. Миқдори тилло ва нуқра дар маъдан 4,2 ва 32,0 г/т муайян шудааст.



Расми 1. - Таркиби химиявии пайвастаҳо ва элементҳои алоҳидаи химиявй дар маъданни аввала (ба ҳисоби фоиз)

Таҳлили элакии тақсимоти мис аз рӯи синфҳои андозаи маъдан нишон медиҳад, ки ҳосили ҳадди баромад (28,1%) ба гурӯҳи калон (мувофиқи андозаи синф) - 2,0+1,0 мм рост меояд. Аммо, миқдори мис дар гурӯҳҳои хурдтар меафзояд. Ҳамин тарик, дар гурӯҳи -0,063 мм ҳиссаи мис ҳамагӣ 2,2 фоизро ташкил медиҳад ва маҳз дар ҳамин синф 28,6 фоизи ҳаҷми умумии металл ҷамъ шудааст (Чадвали 1).

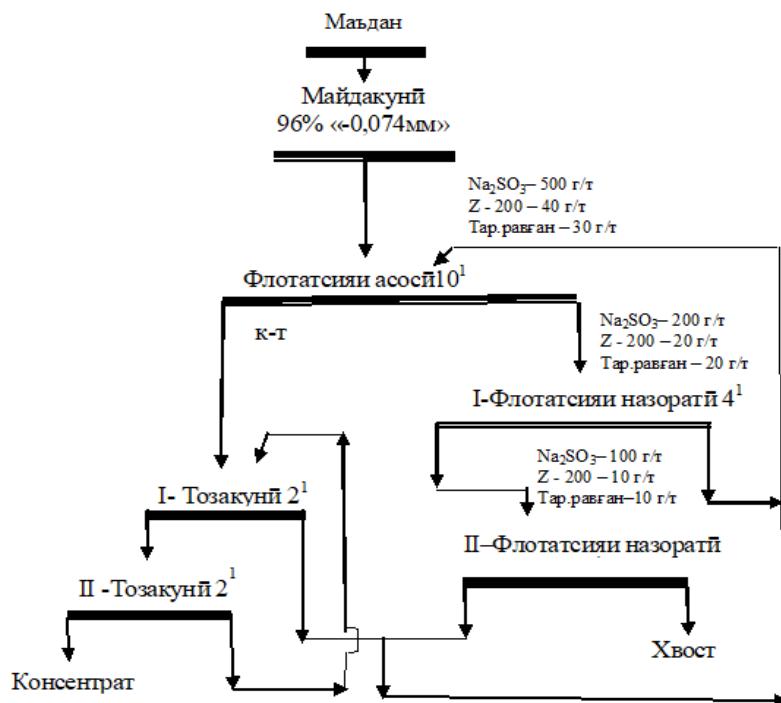
Чадвали 1. - Тақсимоти мис дар маъдан аз рӯи андозаи синфҳо

Андозаи зарраҳои маъдан, мм	Баромад		Миқдор Cu, %	Тақсимшавии Cu аз рӯи синф, %	Тақсимшавӣ умумии Cu аз рӯи синф, %
	Г	%			
-2,0+1,0	28,1	28,1	0,86	20,2	20,2
-1,0+0,63	14,4	42,5	0,71	8,5	28,7
-0,63+0,315	18,9	61,4	0,82	12,9	41,6
-0,315+0,125	12,7	74,1	1,42	15,1	56,7
-0,125+0,063	10,3	84,4	1,71	14,7	71,4
-0,063	15,6	100	2,20	28,6	100
Маъданни ибтидой	100		1,3	100	

Ганигардонии флотатсионии маъданни мису тиллодор

Таҳқиқотҳои ганигардонии флотатсионӣ тибқи нақша (расми 2), аз ҷумла марҳилаҳои флотатсияи асосӣ ва назоратиро васл мекунад, гузаронида шуданд. Давомнокии ҳар як марҳила 10 дақиқа буд.

Тибқи нақша, ки ба ҳуд ду марҳилаи тозакунии концентратро васл мекунад, концентрати мис ва партовҳои флотатсия барои истифода дар таҳқиқоти минбаъда ба даст оварда шуданд.



Расми 2. - Накшай таҷрибай флотатсия дар сикли пӯшида

Таҷрибайи флотатсионӣ бо ду флотатсияи тозакунии концентрат ва флотатсияи назоратии партов, ки ҳосил қардани концентрати мисдори хушсифатро аз маъдан бо миқдори 17,6 % мис, ҳангоми чудошавии 41,6 % мис таъмин мекунад (ҷадвали 2).

Ҷадвали 2. - Натиҷаи флотатсияи маъдан аз кони Тарор

№	Номи маҳсулотҳо	Баромад		Миқдори Cu, %	Чудошавӣ, %
		г	%		
1.	Концентрати мисдор	11,6	17,58	41,57	1,16
2.	Партов	988,4	0,29	58,43	98,84
3.	Маъданӣ аввали	1000	0,54	100	100

Натиҷаҳои таҳлили химиявӣ ва таҳлили концентрати флотатсионии аз маъданӣ кони Тарор гирифташуда, ки дар ҷадвали 3 оварда шудаанд, таркиби онро ҳамчун маҳсулоти сулфидии тилло, мис ва арсен тасдиқ мекунанд. Мувофиқи маълумотҳои таҳлил миқдори мис дар концентрат ба 14,5 фоиз мерасад, ки ин аз иқтидори баланди он дар коркарди металлургия ташкил медиҳад.

Ҷадвали 3. - Маълумот аз таҳқиқоти химиявӣ ва ташхиси концентрат

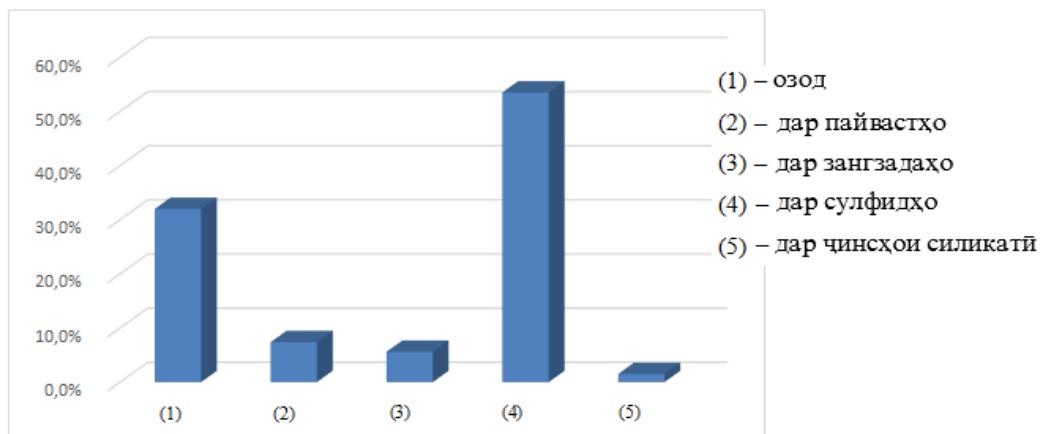
Компонентҳо	Миқдор, %	Компонентҳо	Миқдор, %
Ag (г/т)	78,6	Ag (г/т)	7,22
Au (г/т)	20,2	Au (г/т)	5,57
CO ₂	16,28	CO ₂	1,87
S	17,11	S	0,19
Fe	17,43	Металҳои ишқорӣ	0,74
Cu	14,55	P ₂ O ₅	0,14
CaO	12,14	MnO	0,08
SiO ₂	6,10		

Натиҷаҳои таҳлили элакӣ, ки дар ҷадвали 4 оварда шудааст, тақсимоти тилло ва дигар ҷузъҳоро аз рӯйи синфҳои андозаи концентрат нишон медиҳанд.

Чадвали 4. - Тақсимоти металлҳои дар концентрат мавҷудбуда аз рӯи андоза синфҳо

Андоза, мм	%	%						г/т	
		Cu	As	Au	Ag	Cu	As	Ag	Au
+0,20	4,16	3,15	2,82	2,90	3,06	13,06	0,21	98,48	41,06
-0,20+0,10	12,67	9,00	8,65	9,28	10,74	12,26	0,21	113,60	43,17
-0,10+0,071	15,34	14,61	13,46	8,51	13,66	16,44	0,27	119,34	32,71
-0,071+0,063	8,39	8,15	7,09	7,20	6,91	16,76	0,26	110,47	50,62
-0,063+0,04	12,08	12,02	12,55	13,36	11,50	17,18	0,32	127,53	65,20
-0,04	47,36	53,07	55,43	58,75	54,13	19,34	0,36	153,16	73,14
Ҳамагӣ	100	100	100	100	100	16,07	0,26	125,48	51,40

Натиҷаҳои таҳлили фазавӣ дар расми 3 овардашуда имкон медиҳанд, ки хусусияти таркиби тиллои тунук дар таркиби минерали концентрат муфассалтар омӯхта шавад, ки ин барои интиҳоби технологияи оптималии чудокунии он аҳамияти калон дорад.

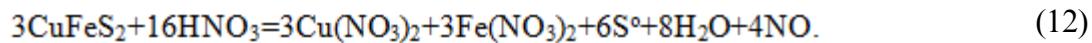
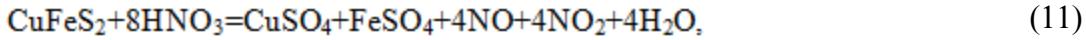
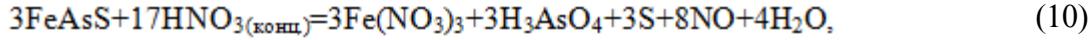
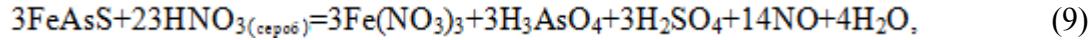
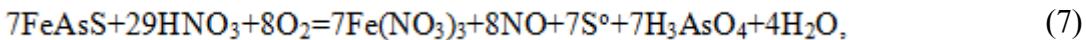
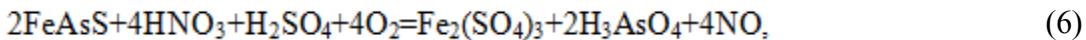
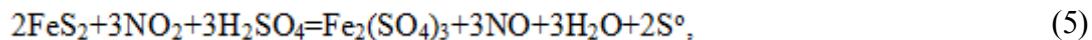
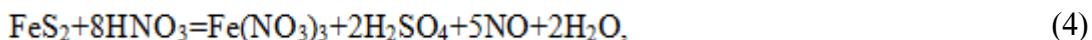
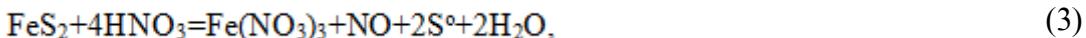
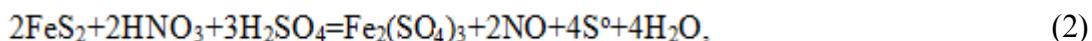
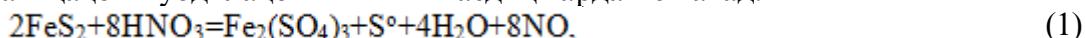


Расми 3. - Тақсимоти тилло дар концентрати флотатсионӣ аз рӯи натиҷаҳои таҳлили фазавӣ

Тадқиқот оид ба ишқоронии Cu аз концентрати флотатсионӣ бо маҳлули HNO_3

Усули гидросулфатионӣ дар муҳити HNO_3 ҳамчун усули ояндадор ҳисобида мешавад, ки он барои таҷзияи концентратҳои мураккаби тилло-сулфидҳо истифода мешавад. Ин усул имкон медиҳад, ки чунин элементҳои муҳим ва пурӯзмати химиявӣ, монанди оҳан, арсен ва сулфур ба маҳлулҳои истеҳсолкунанда, ки кислотаҳои арсенат ва сулфат ҳосил намуда, нитратҳо ва сулфатҳои оҳан ҳосил мешаванд.

Ҳангоми таъсири мутақобилаи пирит, арсенопирит ва ҳалкопирит бо маҳлулҳои кислотаи нитрат маҳсулоти ҳалшаванда, вазнин ва газӣ ба вучуд омаданаш мумкин аст, ки ин бо натиҷаҳои муодилаҳои химиявӣ тасдиқ карда мешавад:



Дар байни муодилаҳои зикршуда эҳтимолияти баландтарини рух додани реаксияҳои зерин мавҷуданд: (1), (2), (4), (6) ва (7).

Дар диссертатсияи мазкур таъсири омилҳои гуногун дар доираи васеи тағиирёбии параметрҳо ба қобилияти кушодани концентрати кони Тарор омӯхта шудааст. Натиҷаҳо нишон доданд, ки концентрати флотасионии дорои тилло, мис ва арсен бо таркиби химиявии зерин хос аст: Cu – 13,6 %, Au – 52,4 г/т, Ag – 86,7 г/т. Барои тадқиқот кислотаи нитрати 60 % истифода шудааст.

Омӯзиши раванди чудокуни мис аз концентрати флотасионӣ дар шароитҳои гуногун (давом то 120 дақиқа, ҳарорат 80 °C, таносуби С:М = 1:5 ва концентратсияи HNO_3 400 г/л) гузаронида шуд. Мувофиқи маълумоти дар ҷадвали 5 овардашуда сатҳи баландтарини чудошавии Cu (95,7 %) бо давомнокии максималии раванд (120 дақиқа) ба даст омад, ки самаранокии баланди таҷзияи соҳторҳои сулфидро тасдиқ мекунад.

Ҷадвали 5. - Натиҷаҳои омӯзиши ишқоронии Au ва Cu аз концентрат

№	Давомно кӣ, дақ.	Тано- суби С:М	Ҳарорат, °C	Консент- ратсия HNO_3 , г/дм ³	Концентратсия дар маҳлул, мг/дм ³		Дараҷаи чудошавӣ дар маҳлул, %	
					Cu	Au	Cu	Au
1	120	1:5	25	400	$1.077 \cdot 10^4$	$2.6 \cdot 10^{-2}$	39.6	0,2
2	120	1:5	30	400	$1.376 \cdot 10^4$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	50.6	0,1
3	120	1:5	40	400	$1.695 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^{-2}$	62.3	0,3
4	120	1:5	60	400	$2.3238 \cdot 10^4$	$6.2 \cdot 10^{-2}$	85.4	0,6
5	120	1:5	80	400	$2.603 \cdot 10^4$	$8.9 \cdot 10^{-2}$	95.7	0,8
6	30	1:5	80	400	$1.480 \cdot 10^4$	-	54.4	-
7	60	1:5	80	400	$1.939 \cdot 10^4$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	71.3	0,1
8	100	1:5	80	400	$2.437 \cdot 10^4$	$2.6 \cdot 10^{-2}$	89.6	0,2
9	120	1:5	80	400	$2.595 \cdot 10^4$	$4.2 \cdot 10^{-2}$	95.4	0,4
10	160	1:5	80	400	$2.606 \cdot 10^4$	$6.2 \cdot 10^{-2}$	95.8	0,6
11	120	1:5	80	100	$9.846 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	36.2	0,1
12	120	1:5	80	200	$1.684 \cdot 10^4$	-	61.9	-
13	120	1:5	80	300	$2.187 \cdot 10^4$	$6.1 \cdot 10^{-2}$	80.4	0,6
14	120	1:5	80	350	$2.519 \cdot 10^4$	$8.3 \cdot 10^{-2}$	92.6	0,8
15	120	1:5	80	400	$2.595 \cdot 10^4$	$10.4 \cdot 10^{-2}$	95.4	1,0
16	120	1:3	80	400	$1.355 \cdot 10^4$	$2.6 \cdot 10^{-2}$	49.8	0,2
17	120	1:4	80	400	$2.056 \cdot 10^4$	$3.2 \cdot 10^{-2}$	75.6	0,3
18	120	1:5	80	400	$2.584 \cdot 10^4$	$7.3 \cdot 10^{-2}$	95.0	0,7
19	120	1:6	80	400	$2.546 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^{-2}$	93.6	0,3

Кеке, ки пас аз ишқоронӣ ба даст омад, баъдан барои сианидронӣ фиристода шуд, ки ин имкон дод, ки чудошавии тилло дар ҳудуди 82,3-97,6 % ба даст оварда шавад (ҷадвали 6).

Ҷадвали 6. - Самаранокии ишқоронии концентрати маъданӣ кони Тарор бо кислотаи нитрат

№	HNO_3 (мг/л)	Барома ди кек (в %)	Миқдор дар кек		Чудошавӣ аз кек		Сианидкунони тилло (%)	
			Cu (%)	Au, г/т	Cu, %	Au, г/т	Пеш аз кушодан	Пас аз кушодан
1	200	61	0.42	61	3.6	98.9	52	82.3
2	300	60	0.35	67	3.2	98.6	51	88.6
3	400	51	0.29	78	2.3	98.9	48	96.2
4	450	48	0.31	80	2.6	99.4	46	97.2
5	500	46	0.23	88	1.9	99.2	42	97.6

Дар асоси натицаҳои тадқиқот параметрҳои таҷзияи концентрат бо таъсири кислотаи нитрат мӯқаррар ва оптимизатсия карда шуданд: Т (80 °C), τ (120 дақиқа), (С:М) = (1:5), инчунин концентратсияи кислотаи нитрат 60 % дар доираи 350-400 г/л.

Дар коркарди пиromеталлургии мис коркарди электролитӣ дар тоза кардани ифлосиҳои заравар ва ҷудошавии элементҳои пурарзиш нақши асосиро мебозад. Дар марҳилаи ниҳоӣ сӯзонидани миси сиёҳ, ки пас аз он ба электролиз мегузарад, ки пурра тоза шудани онро аз ифлосиҳо таъмин мекунад. Усули электролитӣ на танҳо сифати миси ҳосилшударо бехтар мекунад, балки имкон медиҳад, ки металлҳои нодир, аз қабили тилло (Au), нуқра (Ag), селен (Se) ва теллур (Te) ҷудо карда шаванд.

Мо як раванди самараноки ҷудошавии электролитии Си аз маҳлули концентронида, ки ҳангоми ишқоронӣ бо кислотаи нитрат ҳосил мешаванд, таҳия кардем. Қисмати асосии электролит маҳлule буд, ки дар натиҷаи коркарди концентрати сулфид бо кислотаи нитрат ба даст омадааст. Ҳуди электролиз дар ваннаи маҳсус дар муҳити pH = 2 ва ҳарорати 25 °C гузаронида шуд. Тавассути трансформатори KDF 300A/12V ҷараёни барки 0,5 А дода шуд. Ба сифати катод электроди титани аз пӯлоди занғногир асосёфта интиҳоб карда шуд, ки 84,3 фоизи мис гирифтанро таъмин намуд. Дар натиҷаи коркард 8,3 г шлам бо микдори зиёди мис (94,8 %) ба даст омад (ҷадвали 7).

Ҷадвали 7. - Самараноки ҷудошавии электролизи мис: таҳлили натиҷаҳо

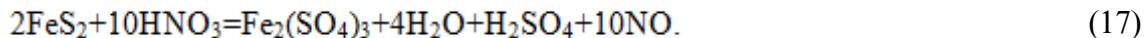
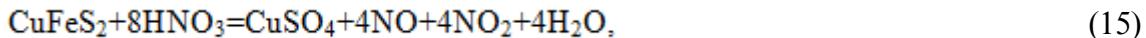
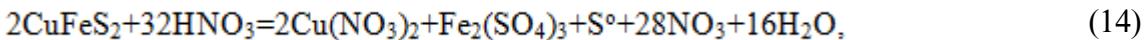
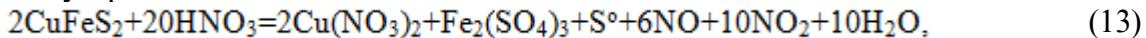
Ҳаҷми электролит, мл	Намудҳои катод	Вақти электролиз, с	Микдори Си, мг/л		Ҷудошавии Си, %
			то электролиз	баъд аз электролиз	
600		2	16864	10017	40,6
	Пӯлоди занғногир	4		4991	70,4
		6		3102	81,6
		8		2647	84,3

Ҳисобкуни термодинамикии равандҳое, ки ҳангоми таҷзияи концентрати мису тиллодор бо кислотаи нитрат

Энергияи Гиббс барои арзёбии таҷзияи маъданҳо аҳамияти маҳсус дорад. Тавре ки маълум аст, қимати ΔG метавонад барои пешгӯйии реаксия истифода шавад. Дар баъзе равандҳо ΔG қимати мусбӣ дорад, аммо ин раванд бо сабаби кинетикий ва дигар омилҳои энергетикий ба амал меояд.

Раванди таҷзияшавии концентрати мисдори кони Тарор бо истифода аз кислотаи нитрат дида мешавад. Объекти таҳқиқот концентратест, ки дар натиҷаи ғанигардонии флотатсия ба даст оварда шудааст. Микдори оксиди мис дар намуна ба 26 % ва аз он зиёдтар расид.

Дар асоси раванди таҷзияи концентрати мисдор бо кислотаи нитрат реаксияҳои зерин мегузаранд:



Барои таҳлили реаксияҳои дар боло зикршуда (13)-(17) ҳисобҳои параметрҳои термодинамикии раванди таҷзияи концентрат бо истифода аз кислотаи нитрат гузаронида шуданд. Қимати ибтидоии ҳусусиятҳои термодинамикии моддаҳои дар реаксияҳо иштироккунанда (13)-(17) дар ҷадвали 8 оварда шудаанд.

Чадвали 8. - Хусусиятҳои термодинамикии ҳисобшуда барои пайвастаҳои аввала ва маҳсули ниҳоии реаксияҳо (13)-(17)

Пайвастаҳо	$-\Delta H_f^\circ$, кҶ/мол	ΔS_f° , кҶ/мол·К
CuFeS_2	$-1.941 \cdot 10^{-1}$	$1.44 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$-1.576 \cdot 10^{-1}$	$2.02 \cdot 10^{-4}$
CuSO_4	$-8.441 \cdot 10^{-1}$	$7.5 \cdot 10^{-5}$
CuS	$-5.314 \cdot 10^{-2}$	$6.6 \cdot 10^{-5}$
FeS_2	$-1.632 \cdot 10^{-1}$	$5.3 \cdot 10^{-5}$
FeSO_4	$-9.981 \cdot 10^{-1}$	$-1.1286 \cdot 10^{-1}$
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$	$-2.8259 \cdot 10^2$	$5.64 \cdot 10^{-4}$
HNO_3	$-1.741 \cdot 10^{-1}$	$1.55 \cdot 10^{-4}$
H_2SO_4	$-8.142 \cdot 10^{-1}$	$1.57 \cdot 10^{-4}$
NO	$9.025 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$
NO_2	$3.350 \cdot 10^{-2}$	$2.40 \cdot 10^{-4}$
H_2O	$-2.858 \cdot 10^{-1}$	$7.0 \cdot 10^{-5}$
S	$2.729 \cdot 10^{-1}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$

Натиҷаҳои ҳисоб кардани хусусиятҳои термодинамикии раванди таҷзияи концентрати мис бо истифода аз кислотаи нитрат дар ҷадвали 9 ҷамъбаст карда шудаанд.

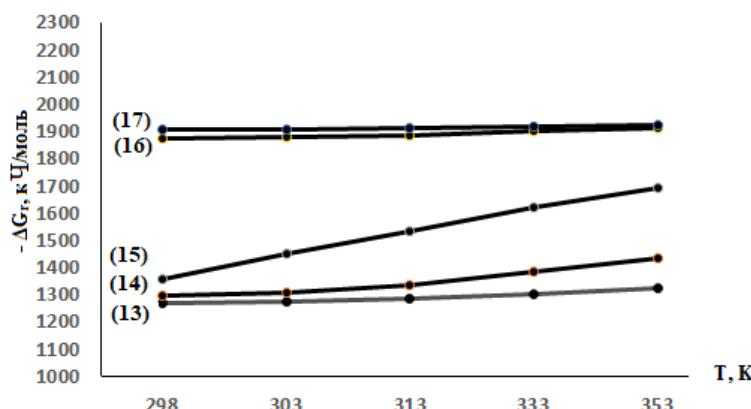
Чадвали 9. - Қиматҳои энергетикии Гиббс барои реаксияҳо (13)-(17) дар доираи ҳарорати 298-353 К ҳангоми таҷзияи кислотаи нитрати маъданӣ мис

Реаксия (13): $2\text{CuFeS}_2 + 20\text{HNO}_3 = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S}^\circ + 6\text{NO} + 10\text{NO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$					
T, К	298	303	313	333	353
$-\Delta G_r$, кҶ/мол	1270,3	1275,4	1285,2	1304,8	1324,4
Реаксия (14): $2\text{CuFeS}_2 + 32\text{HNO}_3 = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S}^\circ + 28\text{NO}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$					
T, К	298	303	313	333	353
$-\Delta G_r$, кҶ/мол	1295,8	1308,5	1333,8	1384,4	1435,1
Реаксия (15): $\text{CuFeS}_2 + 8\text{HNO}_3 = \text{CuSO}_4 + 4\text{NO} + 4\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$					
T, К	298	303	313	333	353
$-\Delta G_r$, кҶ/мол	1356,4	1453,2	1532,1	1623,5	1691,2
Реаксия (16): $3\text{CuS} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{CuSO}_4 + 8\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$					
T, К	298	303	313	333	353
$-\Delta G_r$, кҶ/мол	1874,4	1878,1	1885,6	1900,6	1915,5
Реаксия (17): $2\text{FeS}_2 + 10\text{HNO}_3 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{NO}$					
T, К	298	303	313	333	353
$-\Delta G_r$, кҶ/мол	1907,3	1908,9	1912,1	1918,4	1924,7

Тибқи ҳисобҳои термодинамикий, ки бо усули Темкин-Шварсман анҷом дода мешавад, ҳама чузъҳо дар шароити ғуногуни ҳарорат бо HNO_3 ба таъсири мутақобилаи химиявӣ доҳил мешаванд. Дар рафти ин реаксияҳо аввал гази озод ва пайвастаҳои тарафҳо ба вуҷуд омада, баъд дар зери таъсири HNO_3 ҷамъшуда оҳан ва мис ҷудо шуда, баъдан пайвастаҳои мақсаднок ба вуҷуд меоянд.

Аз рӯйи натиҷаҳои ҳисобшуда ҳамаи реаксияҳои химиявӣ барнагардандаанд. Ҳарорати мувоғиқтарин барои ин раванд 298 К аст. Умуман, раванди таҷзияи концентрат бо истифода аз HNO_3 ҳарорати ҷамъшуда оҳан ва мис ҷудо шуда, баъдан пайвастаҳои мақсаднок ба вуҷуд меоянд.

Таъсири мутақобилаи HNO_3 бо компонентҳои концентрат ба таври ҳудгузарӣ ба амал меояд (расми 4), аммо тағирёбии ҳарорат ба ҷараёни реаксияҳои алоҳида таъсири ғуногун дорад.



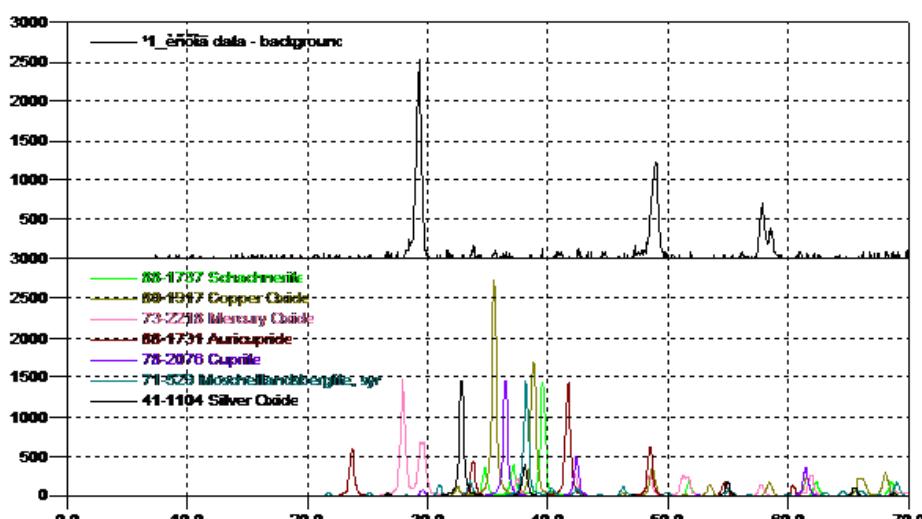
Расми 4. - Хусусиятхой энергетикии реаксияҳо (13)-(17) ҳангоми таҷзияи кислотаи нитрат: аз ҳарорат вобаста аст

Мувофиқи он, таҷзияи кислотаи нитрат ҷузъҳои концентрат ба таври табиӣ, ҳудгузарӣ, бе зарурати гармкуни пешакӣ ё таъсири химиявӣ ба амал меояд.

Таҳлили рентгении дифраксияи концентрати ибтидоии мису тиллодор ва маҳсули ишқоронии кислотаи нитрат.

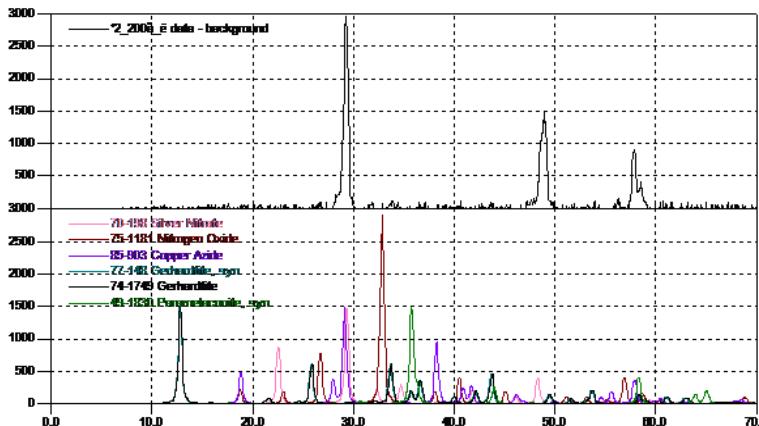
Усули дифраксияи рентгенӣ соҳторҳои кристаллии намунаҳои омӯҳташударо ошкор кард, таркиби минералии онҳо ва хусусиятҳои гузаришҳои фазавӣ муайян карда шуд.

Намунаи дифраксияи рентгении концентрати флотатсияи маъданӣ ибтидоии кони Тарор, ки дар расми 5 нишон дода шудааст, мавҷудияти якчанд маъданҳои асосири нишон медиҳад. Дар концентрат минералҳои куприт, аурокуприд, счетнерит, инчунин пайвастаҳои мис, нукра ва симоб дар шакли оксидашон мавҷуданд.



Расми 5. - Намунаи дифраксияи рентгении концентрати флотатсии маъданӣ ибтидоии кони Тарор

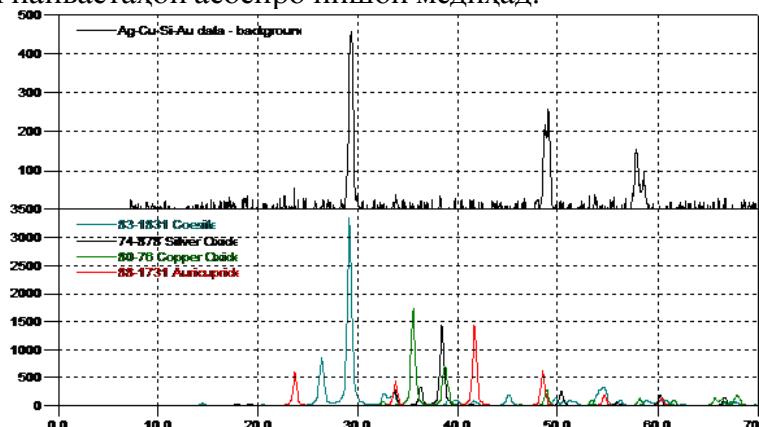
Таркиби минералии концентратҳои кони таҳкиқшуда дар концентрати флотатсии маъданӣ кони Тарор бартарӣ доштани пайвастаҳои мисро равшан нишон медиҳад. Ин аз концентратсияи баланди маъданҳои мис шаҳодат медиҳад, ки дар раванди коркард ва интихоби усулҳои оптималии ҷудошавӣ нақши муҳим мебозад. Мувофиқи маълумотҳои расми 6 дар натиҷаи таъсири мутақобилаи пайвастаҳои асосии мис ва кислотаи нитрат ҳам маҳсулоти ҳалшаванд ва ҳам вазнин ҳосил мешавад, ки дар байни онҳо герхардит ва нитриди мис хосанд.



Расми 6. - Намунаи рентгенини дифраксияи маҳсулоти мобайни кони Тарор, ки пас аз ишқоронии концентрати флотатсионӣ бо кислотаи нитрат ба даст омадааст

Намудҳои дифраксияи рентгенини маҳсулоте, ки дар шароити оптималии ишқоронии кислотаи нитрат концентрати флотатсионии маъданни кони Тарор ба даст оварда шудаанд (расми 7) дар таркиби фазавии мавод тағириоти назаррасро нишон медиҳанд. Мувофиқи шакли дифраксионии рентгени шиддатнокии хатҳои счечнерит, авроқуприд, куприт, инчунин оксидҳои мис ва нуқра якбора кам мешавад.

Натиҷаҳои таҳлили химиявию минералогиро таҳқиқи рентгенини ҳам концентрати флотатсионии ибтидой ва ҳам маҳсали аз кислотаи нитрат ишқоронии он тасдиқ мекунанд. Ин самаранокии технологияи коркардро тасдиқ мекунад, ки тағирот дар таркиби фазаҳо ва ҳалшавандагии пайвастаҳои асосири нишон медиҳад.



Расми 7. - Рентгенодифрактограммаи маҳсулоти пас аз ишқоронии концентрати флотатсионии маъданни кони Тарор бо кислотаи нитрат

Аз ин рӯ, дифрактометрияи рентгени дар бораи паҳам тақсим шудани концентрати флотатсиияи ибтидой ҳангоми ишқоронӣ бо кислотаи нитрат маълумоти пурарзиш медиҳад. Он имкон медиҳад, ки тағирёбии таркиби фазаҳо дар марҳилаҳои гуногуни коркард пайғирӣ карда, қонуниятҳои ҳалшавандагии минералҳо ва самаранокии равандро муайян мекунад.

Моделсозии математикии раванди ишқоронии концентрат аз кони Тарор бо кислотаи нитрат

Дар асоси технологияи таҳияшуда ва маълумотҳои ба даст овардашуда кӯшиш карда шуд, ки модели математикии раванди шишқоронӣ бо кислотаи нитрат концентрати тилло ва мисдор аз кони Тарор таҳия ва пешниҳод карда шавад.

Усули қиматҳои миёна истифода шудааст. Барои моделсозии математикий раванди нуктаи координатӣ ба муодилаҳо иваз карда шудаанд, ки баъдан онҳо ба ду гурӯҳ тақсим карда шудаанд. Ҷамъбости онҳо боиси пайдоиши ду муодила гардид, ки ҳалли онҳо имкон медиҳад, ки параметрҳои дилҳоҳ система муайян карда шаванд. Маълумоти таҷрибавӣ, ки дар ҷадвали 5 оварда шудаанд, бо истифода аз муодила ба ҳисобҳо доҳил карда шудаанд:

$$y = \rightarrow x + b,$$

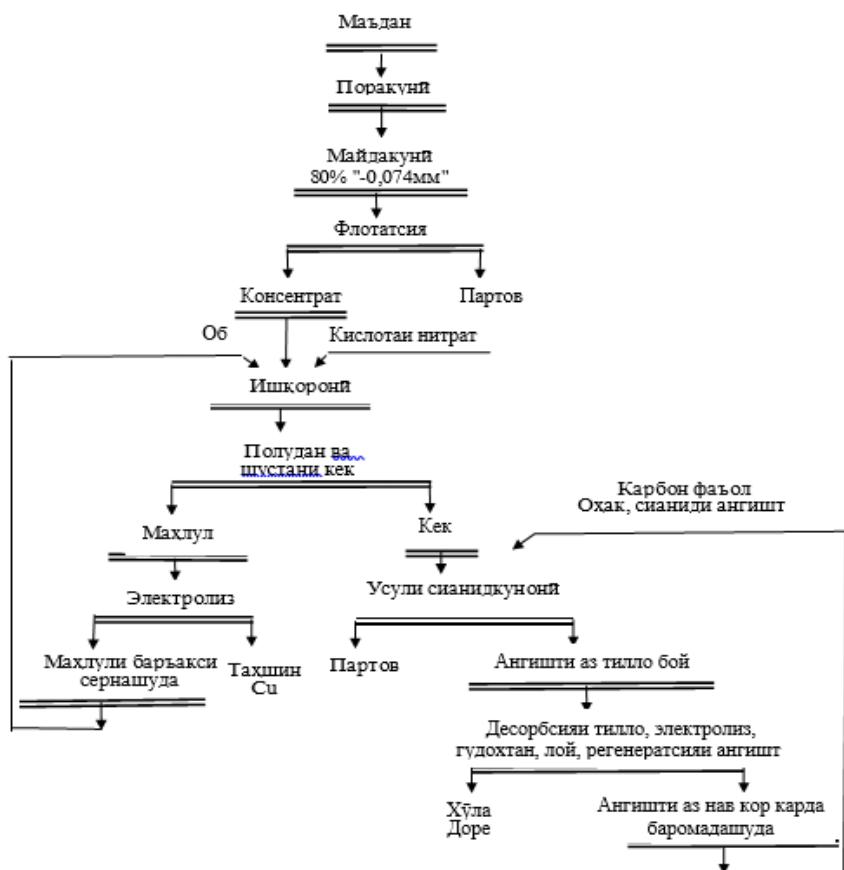
дар ин чо: x - концентратсияи маҳлул, мг/л,
 у - дараачаи чудошавӣ ба маҳлул, бо %.

Дар асоси маълумоти таҷрибавӣ (ҷадвали 5) вобастагии чудошавии Cu аз концентрати кони зикршуда ба маҳлул (у, %) аз давомнокии раванд (x_1 , дақ), шароити ҳарорат (x^2 , $^{\circ}\text{C}$) ва концентратсияи маҳлул (x^3 , мг/л) муқаррар карда шудааст.

Ҳамин тавр, модели математикии оғардишудаи раванди ишқоронии концентратҳои мису тиллодор бо истифода аз кислотаи нитрат ҳамчун воситаи самараҳаҳш пешгӯйӣ ва назорати параметрҳои раванди технологӣ назорат мекунад. Истифодаи ин модел ба оптимизатсияи шароити раванд мусоидат мекунад ва самаранокии ҳадди аксарро таъмин мекунад. Илова бар ин, он ба мо имкон медиҳад, ки ин равандро вобаста ба таркиби ашёи хом мутобиқ намоем, ки онро барои коркарди навъҳои гуногуни маъданни универсалӣ истифода барем.

Нақшай технологији коркарди маъданҳои тилло-мисдори кони Тарор

Нақшай технологији коркарди маъданҳои тилло-мисдори кони Тарор тартиб дода шудааст (расми 8), ки чудошавии самараноки ҷузъҳои пурарзишро таъмин мекунад. Он давраҳои асосии зеринро дар бар мегирад: пора кардан ва майдан кардан то 80 фоизи синфи «-0,074 мм», ки дараачаи ҳосилнокии маъданҳоро баланд мебардорад ва шароити флотатсияи минбаъдаро беҳтар мекунад; флотатсия барои истехсоли концентратҳои аълосифати тилло-мисдор; бо усули гайриавтоклавӣ ишқоронии концентрат бо кислотаи нитрат.



Расми 8. - Нақшай технологији коркарди маъданҳои мису тиллодори кони Тарор

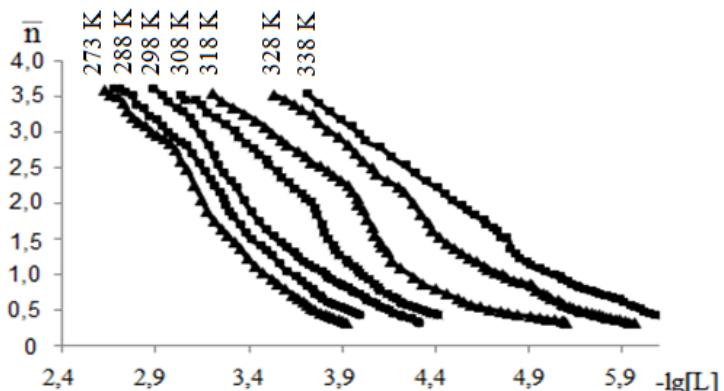
Пас аз ишқоронии концентрат бо кислотаи нитрат марҳилаи полоиш ва шусташавиро мегузарад. Махлули дорои мисдошта дар шакли ҳалшуда барои электролиз фиристода мешавад. Махлули боқимондаи носер дар оғози раванд барои истифода баргардонида мешавад. Боқимондаҳои саҳт (кехи ишқоронишуда), ки аз металлои қиматбаҳо бой шудаанд, марҳилаи сианидшавиро мегузаранд, ки дар он тилло ва дигар ҷузъҳои қиматбаҳо чудо шуда, ба ҳӯла Доре табдил мейбанд.

Мисе, ки аз концентрати мисдори маҳаллӣ гирифта шудааст, барои таҳқиқоти минбаъда ба вучуд овардани комплексҳо ва синтези комплексҳои Cu(II) бо лигандҳои органикии гетеросиклӣ истифода бурда шуд.

ОМУЗИШИ РАВАНДИ КОМПЛЕКСХОСИЛКУНӢ ВА СИНТЕЗИ ПАЙВАСТАХОИ КООРДИНАЦИОННИИ МИС (II) БО 3-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ ТИОЛ

Раванди комплекс Ѹосилкуний мис (II) бо 3-метил-1,2,4-триазол дар мухити 4-6 мол/л HCl

Комплексҳосилкунии Cu(II) бо 3MTrT дар маҳлулҳои HCl бо миқдори 4,0-6,0 мол/л дар 273–338 К омӯхта шуд. Усули потенсиометрӣ бо истифода аз электроди интихобии редокс дар асоси 3MTrT ва шакли оксидшудаи 3MTrT ба мо имкон дод, ки табиати мархилавӣ ва баргардонии пайвастаҳоро муқаррар кунем. Бо истифода аз усули Беррум, чор шакли координатсия дар маҳлулҳои HCl (4,0-6,0 мол / л) муайян карда шуданд. Функцияи Беррум (n) ва потенсиали мувозинати система (ΔE) бо истифода аз титронии потенсиометрӣ ҳисоб карда шуд, ки ин имкон дод диаграммай пайдоиши комплексҳои Cu(II) бо 3MTrT 3 дар маҳлули HCl (5,0 мол/л) дар ҳарорати 273–338 К (расми 9).



Расми 9. - Характеристикаи каҷхатаҳои пайдоиши комплексҳои Cu(II)+3MTrT (HCl 5,0 мол/л, 273-338 К)

Чор заррачаҳои мураккаб ба вучуд омаданд: $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$; $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$; $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ва $[\text{CuL}_4]^{2+}$, ин раванд пай дар пай сурат мегирад. Каҷхатаҳо дар расми 9 ба ҳам монанданд ва метавон гуфт, ки ин раванд якхела сурат мегирад. Барои комплексҳои Cu(II) дорои 3MTrT дар 5,0 мол/л HCl константаҳои устуварӣ зина ба зина муайян карда шуданд (ҷадвали 10).

Константахой устууорий комплексҳо бо үсүли нимтаңсимкүй дақиқ карда шуданд:

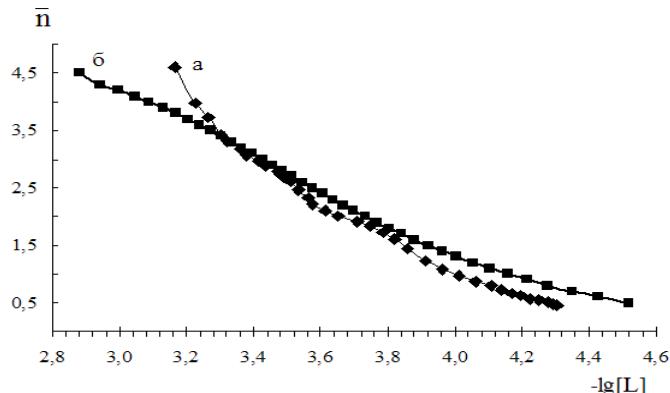
$$\mathbf{\bar{n}} = \frac{\beta_1[\mathbf{L}] + 2\beta_2[\mathbf{L}]^2 + 3\beta_3[\mathbf{L}]^3 + 4\beta_4[\mathbf{L}]^4}{1 + \beta_1[\mathbf{L}] + \beta_2[\mathbf{L}]^2 + \beta_3[\mathbf{L}]^3 + \beta_4[\mathbf{L}]^4}. \quad (18)$$

Чадвали 10. - Константаҳои устувории зина ба зина Cu(II) бо 3MTrT дар маҳлули HCl (5 мол/л) дар ҳарорати 273-338 К (Бо усули Беррум)

T, K	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄
273	5,50±0,15	4,76±0,08	4,25±0,12	3,73±0,11
288	5,14±0,11	4,42±0,09	4,01±0,18	3,54±0,15
298	4,64±0,15	4,07±0,17	3,79±0,14	3,21±0,19
308	4,22±0,12	3,80±0,15	3,51±0,13	3,06±0,17
318	4,05±0,19	3,53±0,12	3,23±0,10	2,93±0,13
328	3,89±0,12	3,38±0,08	3,13±0,06	2,77±0,24
338	3,71±0,11	3,29±0,07	3,03±0,05	2,66±0,10

Константаҳои устувории умумии комплексҳо бо усули Беррум муайян карда шуданд. Маълумоти гирифташуда дар барномаи компьютерӣ (Excel Borland Delphi) коркард карда шуд. Барои муайян кардани концентратсияи мувозинати лиганд, қадами 0,1 истифода шуд (барои ҳама ӯ дар доираи 0,5-3,5). Дар ин маврид константаҳои умумии устуворӣ (β) истифода шуданд, ки бо муодилаи (18) ҳисоб карда шуданд. Усули Беррум

барои таҳлид кардани ҳатҳои комплексии Cu(II) дар 5,0 мол/л HCl дар 298 К истифода шудааст (расми 10).



Расми 10. - Моделсозии графикѣ ва компьютерии ташаккули комплексҳои Cu(II) дар 5,0 мол/л HCl дар 298 К: а - бо усули графикии Беррум; б - пас аз коркарди компьютер

Константаҳои устувории сабитшудаи комплексҳои Cu(II) бо 3MTrT дар HCl (5 мол/л) дар 273-338 К, ки мо ҳисоб кардаам, дар ҷадвали 11 ҷамъбаст оварда шудаанд.

Чадвали 11. - Константаҳои сабитшудаи устувории комплексҳои Cu(II) бо 3MTrT дар HCl (5 мол/л) дар 273-338 К

T, K	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄
273	$3,16 \cdot 10^5$	$5,75 \cdot 10^4$	$1,77 \cdot 10^4$	$5,37 \cdot 10^3$
288	$1,38 \cdot 10^5$	$2,63 \cdot 10^4$	$1,02 \cdot 10^4$	$3,46 \cdot 10^3$
298	$4,36 \cdot 10^4$	$1,17 \cdot 10^4$	$6,16 \cdot 10^3$	$1,62 \cdot 10^3$
308	$1,65 \cdot 10^4$	$6,31 \cdot 10^3$	$3,23 \cdot 10^3$	$1,14 \cdot 10^3$
318	$1,12 \cdot 10^4$	$3,38 \cdot 10^3$	$1,69 \cdot 10^3$	$8,51 \cdot 10^2$
328	$7,76 \cdot 10^3$	$2,93 \cdot 10^3$	$1,34 \cdot 10^3$	$5,88 \cdot 10^2$
338	$5,12 \cdot 10^3$	$1,94 \cdot 10^3$	$1,07 \cdot 10^3$	$4,57 \cdot 10^2$

Константахой ташаккули комплексҳои Cu(II) бо 3МTrT бо баланд шудани ҳарорат кам шуда, раванди экзотермиро нишон медиҳанд. Ҳангоми аз 273 то 338 К баланд шудани ҳарорат K_1 1,15 маротиба, K_2 1,12 маротиба, K_3 1,14 маротиба кам мешавад. Ташаккули комплекси якчояшаванда бо ҳориҷи бештари гармӣ нисбат ба шаклҳои ду ва се ивазшаванда мушоҳида мешавад. Инро қиммати ҳисобшудаи ΔH барои реаксияи комплексҳосилкунӣ, ки бо усули коэффициенти ҳарорат гирифта шудааст, тасдиқ мекунанд.

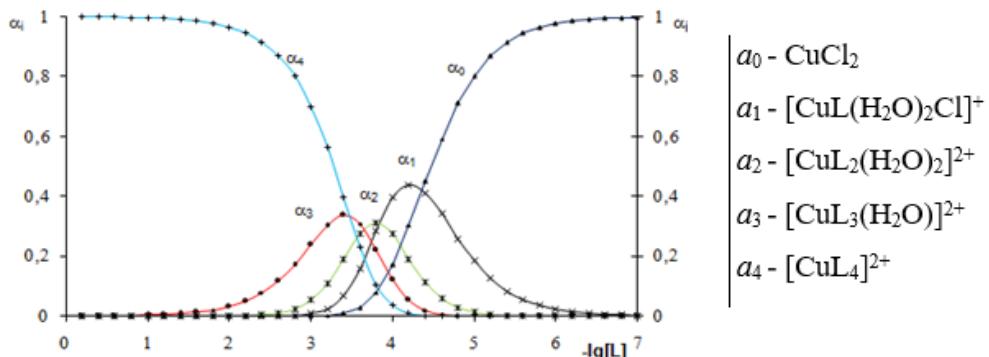
Таъсири концентратсияи HCl ба устувории комплексҳои Cu(II) бо 3MTrT нишон дода шудааст ва дараҷаи таъсир аз намуди зарраҳои мураккаб вобаста аст. Баландшавии концентратсияи HCl аз 4,0 то 6,0 мол/л ба константаҳои устувории комплексҳои моно ва ди чудонашаванда таъсири гуногун дорад ва се шакли координатсияи навбатӣ қоҳиши қиматҳои ин константаҳоро нишон медиҳанд. Таҳлили муқоисавии устувории комплексҳо, ки дар маҳлулҳои HCl концентратсияи 4,0 ва 6,0 мол/л дар 298 К ҳосил шудааст фарқи ноҷизро дар устувории онҳо нишон дод. Барои таҳлили характеристикаҳои термодинамикии раванди таҳқиқшаванда константаҳои ҳисобшудаи комплексҳосилшавии Cu(II) бо 3MTrT минбайд истифода шуданд (ҷадвали 12).

Чадвали 12. – Хусусиятхой термодинамикии пайдоиши пайвастаҳои мураккаби Cu(II) бо 3MTrT дар маҳлули HCl (5 мол/л)

Пайвастаҳо	$-\Delta G, \text{ кДж/моль}$	$-\Delta H, \text{ кДж/моль}$	$-\Delta S, \text{ Дж}/(\text{моль К})$
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$	$31,38 \pm 0,85$	$51,33 \pm 9,34$	$82,67 \pm 30,62$
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$27,16 \pm 0,45$	$42,70 \pm 5,58$	$64,70 \pm 18,29$
$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	$24,25 \pm 0,68$	$35,92 \pm 5,65$	$49,22 \pm 18,53$
$[\text{CuL}_4]^{2+}$	$21,28 \pm 0,62$	$30,34 \pm 4,21$	$39,32 \pm 13,81$

Хосилшавии комплексҳои моночоийвазшаванда бо гармии зиёд ва константаи максималии устуворӣ мушоҳида мешавад. Ҳангоми гузаштан ба шаклҳои ду, се ва чор ивазшаванда энталпия кам мешавад, ки аз ҷадвали 12 дода мешавад. Энергияи озоди Гиббс дар ҳамаи марҳилаҳои ташаккули комплексии Cu(II) бо 3MTrT манфӣ мемонад. Тартибе низ вучуд дорад, ки дар он афзоиши шумораи молекулаҳо ва лигандҳои координатшуда дар доҳили комплекс боиси афзоиши потенсиали изобарӣ-изотермӣ шуда, аз нишондиҳандаҳои ҳоси пайвастаҳои ду ва се ивазшаванда зиёд мешавад. Тахмин мераҷад, ки омилҳои фазӣ дар ташаккули ин пайвастаҳои мураккаб нақши муҳим доранд. Қимати энтропия (ΔS) барои комплекс минималӣ ҳадди ақал аст, дар ҳоле ки барои пайвастаҳои дорои ду, се ва ҷаҳор молекулаи ҳамоҳангшудаи 3MTrT - $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ва $[\text{CuL}_4]^{2+}$ - афзоиши якбораи ΔS аз ҳисоби афзоиши тасодуфӣ мушоҳида мешавад. Ҳисобкуни хатҳои тақсимот шаклҳои бартаридоштаи координатсия ва ҳосили максималии чор зарраҳои мураккабро ошкор карданд (расми 11).

Вобастагии комплексҳосилшавии Cu(II) дар HCl (4,0-6,0 мол/л) дар 298 К аз концентратсияи кислота ва лиганд ва аз ҳарорат нишон дода шудааст. Тахлили қаҷхатаҳои тақсимоти комплексҳои Cu(II) бо 3MTrT дар маҳбулҳои HCl (4,0-6,0 мол/л) дар 298 К нишон дод, ки дараҷаи максималии ташаккули комплекси як то ивазшуда ба 5,0 мераҷад ва ду то ивазшаванда $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 4,4 дар концентратсияи кислотаҳо якхела аст. Комплексҳои як ва ду то ҷойивазшавандай Cu(II) устувортарин мебошанд, дар ҳоле ки афзоиши шумораи молекулаҳои лигандҳои ҳамоҳангшуда устувории шаклҳои се ва чор то ивазшавандаро бинобар маҳдудиятҳои фазӣ ҳоҷиш медиҳад. Энтропия бо зиёд шудани шумораи лигандҳо зиёд мешавад ва энергияи озоди Гиббс манфӣ бокӣ мемонад.



Расми 11. - Тақсимоти комплексҳои Cu(II) бо 3MTrT дар маҳбули HCl (5 мол/л) дар ҳарорати 298 К

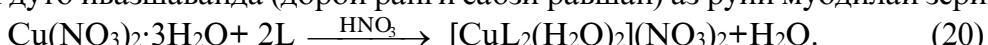
Синтези пайвастаҳои координатсияни мис (II) бо 3-метил-1,2,4-триазолетиол дар муҳити турш

Усулҳои самарабаҳши синтези пайвастаҳои нави координатсияни саҳти Cu(II) бо 3MTrT корд карда баромада шудаанд. Синтез дар маҳбулҳои HCl гузаронида шуд (шумораи молекулаҳои ҳамоҳангшуда дар лигандҳои органикӣ 1 ё 2 буд).

Ин раванд дар таносуби молярии Cu:L аз 1:1 то 1:6, дар ҳарорати хонагӣ, омехтаи реаксионӣ тавасути гармкунӣ омехта карда шуд. Муайян карда шуд, ки таъсири мутақобилаи ионҳои Cu(II) бо 3MTrT дар маҳбули HCl дар таносуби Cu:L = 1:1 бо таъсири гармӣ боиси ҳосил шудани пайвастаҳои координатсиянӣ мегардад, ки ҳосили максималии он 78-80 % мебошад. Ташаккули комплекси ивазнашаванда (ранги қавии сабз дорад) мувофиқи муодила зер сурат мегирад:



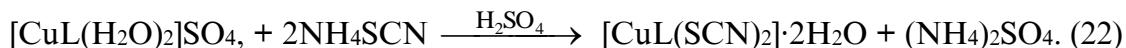
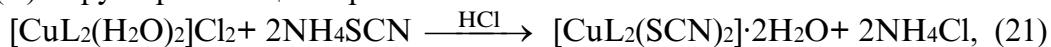
ва синтез дар таносуби Cu:L 1:2 ва гарм кардани пайвастаҳо боиси ба вучуд омадани комплекси дуто ивазшаванда (дорои ранги сабзи равшан) аз рӯйи муодилаи зерин гардид:



Лиганди зиёдатӣ ба таркиби комплексҳои Cu(II) таъсир намерасонад. Новобаста аз шароити таҷрибавӣ ду шакли асосии координатсия ба вучуд меоянд: $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ ва

$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, ки бо хосиятҳои ионҳои марказӣ ва шароити синтез муайян карда мешаванд.

Омӯзиши реаксияи чойивазкунии лигандҳои дохилисиферӣ дар пайвастаҳои координатсионии мис (II): Дар муҳити кислотагӣ комплексҳои $\text{Cu}(\text{II})$ бо 3MTrT ҳангоми омехта кардан дар изофаи NH_4SCN ҳосил шуда, пайвастаҳои нави координатсионии тиосианатиро ба вучуд меоранд. Усулҳои ҳозиразамони физикӣ-химиявӣ соҳтори беназири онҳоро тасдиқ мекунанд. Ҳосилшавии пайвастаҳои тиосианати-3-метил-1,2,4-триазолтиол мис (II) аз рӯии реаксияҳои зерин:



Пайвастаҳои координатсионии тиосианатӣ, ки бо роҳи чойивазкунӣ ба даст омадаанд, таркибашон ба комплексҳои дар натиҷаи таъсири мутақобилаи мустақими намакҳои NH_4SCN , $\text{Cu}(\text{II})$ ва 3MTrT шабоҳат доранд.

Анионҳои карбоксилатии кислотаҳои органикӣ якасоси ионҳои галогенид ва обро аз сфераи дохилии пайвастаҳои координатсионӣ ҳориҷ мекунанд, аммо ба молекулаҳои координатияшудаи 3MTrT таъсир намерасонанд.

Лиганди триазол дар комплексҳои $\text{Cu}(\text{II})$ бо 3MTrT, сарфи назар аз шароити реаксия бо ионҳои тиосианат, сулфат ва ионҳои нитрат иваз карда намешавад. Устувории баланди пайвандҳо молекулаҳои 3MTrT-ро дар соҳаи ҳамоҳангсозии дохилӣ нигоҳ медорад. Гуруҳҳои нитрат, сулфат, тиосианат, перхлорат ва карбоксилатӣ бе вайрон кардани соҳтори лиганд танҳо ионҳои галогенӣ ва обро иваз карда метавонанд.

ТАҲҚИҚИ ФИЗИКФИЗИКӢ-ХИМИЯВИИ ПАЙВАСТАҲОИ КООРДИНАЦИОНИИ МИС (II)

Таҳлили рентгенафазавии пайвастаҳои координатсионии мис (II) бо 3-метил-1,2,4-триазолтиол

Таҳлили рентгенафазавӣ (ТРФ) баъзе пайвастаҳои координатсиони $\text{Cu}(\text{II})$ бо 3MTrT гузаронида шуд. Таҳлили марҳилаи рентгенӣ бо истифода аз дифрактометри PHILIPS-PW 1700, ки дар радиатсиияи Cu Ка бо филтри Ni кор мекунад, анҷом дода шуд. Барои сабти маълумот детектори синтиллятсионӣ, ки ҳассосияти баланди андозагириро таъмин мекунад, истифода шуд. Қадами нусхакунӣ дар $0,015^\circ$ муқаррар карда шуд ва ҳудуди кунҷи $2\theta = 5\text{--}30^\circ$, $T = 23\text{--}25^\circ\text{C}$ баробар буд, стандарти беруна хокай силитсий мебошад (параметри панҷара $\alpha = 5,4309\text{ \AA}$).

Дар дифракционии рентгенӣ тасвирҳои баъзе пайвастаҳои координатсионӣ равшан намоён набуданд ва миқдори камро нишон доданд, ки ин хисобкунии аниқро душвор мегардонд. Аммо, дар байни намунаҳои синтезшуда се комплекс муайян карда шуданд - $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$; $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$; $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$.

Таҳлили рентгенограмаи кристаллнокии баланди комплексҳои координатсионии $\text{Cu}(\text{II})$ -ро бо 3MTrT тасдиқ кард. Ҳатҳои дифракционӣ аз рӯии ҷадвали 100-баллӣ баҳо дода шуда, муайянкунии намунаҳои рентгенограма бо усули Стипл-Липсон анҷом дода шуд. Дурустии параметрҳои ячейкаҳои элементарӣ ба $\pm 0,02\text{ \AA}$ баробар аст. Ҳусусиятҳои асосии соҳтории комплексҳо дар ҷадвали 13 оварда шудаанд.

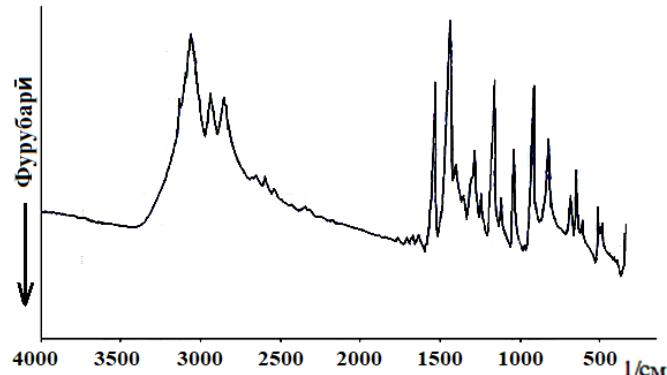
Ҷадвали 13. - Параметрҳои кристаллографӣ ва ҳусусиятҳои соҳтории пайвастаҳои координатсионии омӯхташуда

Пайвастаҳо	Массаси молекули, г	Параметрҳои панҷараи кристаллӣ			Сингония
		a, \AA	b, \AA	c, \AA	
$\text{CuC}_6\text{H}_{14}\text{N}_8\text{S}_2\text{O}_8$	454	15,758	10,937	9,687	Триклиникӣ Пр. гр: С 2/с: Z=4
$\text{CuC}_6\text{H}_{14}\text{N}_6\text{S}_3\text{O}_6$	426	15.847	12.901	7.815	
$\text{CuC}_6\text{H}_{14}\text{N}_6\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$	401	13,180	11.225	9.248	

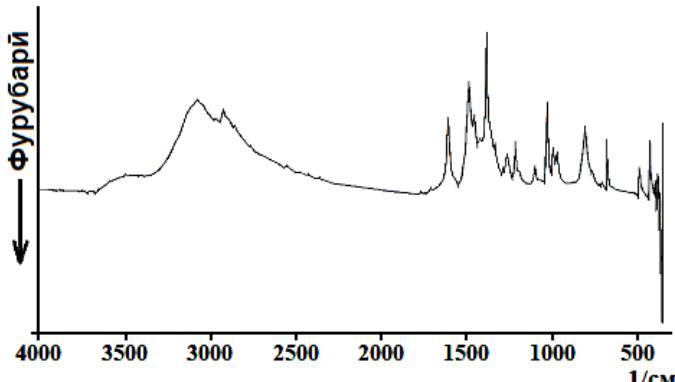
Омӯзиши спектрҳои инфрасурхӣ пайвастаҳои координатсионии мис (II) бо 3-метил-1,2,4-триазолтиол

Усули координатсионии 3MTrT бо Cu(II) бо роҳи таҳлили спектрҳои инфрасурх лиганди озод ва комплексҳо $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$, $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ ва $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ муайян карда шуд. Синтез тавассути иваз кардани молекулаҳои оби доҳилисферӣ ва лиганҷҳои кислотагӣ дар $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ анҷом дода шуд.

Спектрҳои инфрасурхӣ озоди 3MTrT ва пайвасти $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ дар расмҳои 12 ва 13 нишон дода шудаанд. Таҳлили маълумотҳои спектрӣ доираи васеи бандҳои худуди фурубариро ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) муайян намуд, ки ба лапишҳои гуногуни дарозшавии гуруҳҳои функционалий (C=S), (C=N), (C=NH), (C=NH₂), инчунин ионҳои Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, SCN⁻ ва молекулаҳои об муайян карда шудааст.



Расми 12. - Спектри инфрасурхӣ молекулаи 3-метил-1,2,4-триазолетиол (3MTrT)



Расми 13. - Спектри инфрасурхӣ пайвасти $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$

Спектрҳои инфрасурхӣ озоди 3-метил-1,2,4-триазолотиоли бандҳои заиф ва миёнаро дар худуди $490\text{--}3192\text{ cm}^{-1}$ нишон медиҳанд. Лапиши ошкоршуда мавҷудияти лигандро дар ҳолати саҳт дар шаклҳои тион ва тиомерӣ нишон медиҳанд.

Хатҳои фурубари дар худуди $867\text{--}31920\text{ cm}^{-1}$ бо лапишҳои валенти-деформатсионии гуруҳҳои функционалии лиганд алоқаманданд. Дар спектрҳои инфрасурхӣ пайвастаҳои координатсионии Cu(II) баъзе бандҳо бетағиҳир мемонанд ва бандҳои заиф дар худудҳои $802\text{--}1068\text{ cm}^{-1}$ аз $25\text{--}45\text{ cm}^{-1}$ ба самти басомади паст мегузаанд. Комплексҳои тиосианатҳои монова ду то ивазнашаванда банди хоси азхудқунии $\nu\text{S}(\text{C}\equiv\text{N})$ -ро дар худуди $2055\text{--}2090\text{ cm}^{-1}$ нишон медиҳанд. Бандҳои нави азхудқунӣ бо ларзишҳои дарозшавии ионҳои ҳамоҳангшудаи SCN⁻ алоқаманданд. Дар спектрҳои инфрасурхӣ комплексҳои як то ивазшавандай $[\text{CuL}(\text{SCN})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ва $[\text{CuL}(\text{SCN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ба монтакаи басомадҳои паст гузаштани бандҳои $\nu\text{S}(\text{C}=\text{S})$ ва $\nu\text{S}(\text{C}=\text{O})$ мушоҳида мешавад. Банди $\nu(\text{CN})$ дар спектрҳои ин пайвастаҳо дар $970\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ бо шиддатнокии кам сабт шудааст. Таҳлили тағирёбии басомади пасти бандҳои $\nu\text{S}(\text{C}=\text{S})$ ва $\nu\text{S}(\text{C}=\text{N})$ -ро нишон дод, ки координатсионии 3-метил-1,2,4-триазолтиолро бо Cu(II) тасдиқ мекунад. Дар комплексҳои як то ивазшавандай лиганд тавассути атомҳои сулфур ва нитроген (ба таври бидентатӣ) ва дар комплексҳои ду то ивазшавандай танҳо тавассути атоми сулфур (монодентатӣ) пайваст мешавад. Бандҳои $\nu\text{S}(\text{NH})$ ва $\nu\text{S}(\text{H}_2\text{O})$ дар спектрҳои комплексҳои як ва ду то ивазшавандай аз ҷиҳати ҷойгиршавӣ наздик буда, қисман наздик ба гурӯҳи гидроксида об мувофиқат мекунанд.

Муқосаи спектрҳои инфрасурхи 3MTrT ва комплексҳои он аломатҳои хосро ошкор карданд: банди сусти $C=S$ молекулаи 3MTrT ($805\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$) ва фурӯбарии 3MTrT ($3170\text{--}3255\text{ cm}^{-1}$) аст. Тағиироти спектралӣ фурӯбарии монодентатии лигандро бо Cu(II) тасдиқ мекунад.

Спектрҳои инфрасурхи пайвастаҳои координатсияни $[CuL_2(H_2O)_2]SO_4$ ва $[CuL_2SO_4]\cdot 2H_2O$ бандҳои азхудкунии ионҳои сулфатро ($1120\text{--}1190\text{ cm}^{-1}$ ва $1250\text{--}1265\text{ cm}^{-1}$) нишон медиҳанд ва дар $[CuL_2SO_4]\cdot 2H_2O$ инчунин ($1554, 1484$ ва 1404 cm^{-1}), ки координатсияшавии бидентатии Cu(II)-ро нишон медиҳад. Дар спектрҳои $[CuL_2(RCOO)_2]\cdot 2H_2O$ ($R = H^+, CH_3$) лаппишҳои валентии $vaS(COO^-)$ дар $1665\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$ мушоҳида мешаванд, ки пайвастаи монодентатӣ ва бидентатии ионҳои формиат ва атсетат бо Cu (II) пайваст мешавад.

Дар $[CuL_2(H_2O)_2](NO_3)_2\cdot H_2O$ ба гайр аз бандҳои 3MTrT ($1217\text{--}1384\text{ cm}^{-1}$) бандҳои ионҳои нитратҳои сфераи беруна ошкор карда шуданд.

ХУЛОСАҲО

1. Хосиятҳои физикию химиявии маъдан ва концентрати флотасионии кони Тарор омӯхта шуданд. Тадқиқотҳо бо истифода аз усулҳои таҳлили дифференсиалии гармӣ ва таҳлили фазаҳои рентгенӣ гузаронида шуданд. Тартиби тадриҷан таҷзияи минералҳои сулфидӣ ҳангоми ишқоронии кислотаи нитрат муайян карда шуданд [1-А, 7-А, 8-А, 13-А]:
2. Бо усули флотатсия маъданҳои мису тиллодор ғанӣ гардонида шуд. Тартиботи реагентии раванди флотатсия бо истехсоли концентрати мисдор ($Cu = 17,6\%$ бо ҷудошавии $41,6\%$ мис) таҳия ва оптимизатсия карда шуд. Тартиби тадриҷан таҷзияи минералҳои сулфидӣ ҳангоми ишқоронии кислотаи нитрат муайян карда шуданд. Параметрҳои термодинамикии раванди таҷзияи концентратҳои мису тилло бо кислотаи нитрат ҳисоб карда шуданд [3-А, 7-А, 8-А, 13-А]:
3. Накшай технологияи такмилёфтаи коркарди концентрати флотатсионии маъдан мису тиллои кони Тарор коркард карда шуд. Ба накшай тавсияшуда инҳо доҳил мешаванд: майдо кардани маъдан барои пешакӣ кам кардани ҳаҷми масолеҳи ибтидойӣ, ки ба давраҳои минбаъдаи коркард мусоидат мекунад; сүфтакунӣ - то дараҷаи муайянни нозуқ анҷом дода мешавад; флотатсия - раванди асосие, ки барои истихроҷ ва концентраткунонии металлҳои киматбаҳо имконият медиҳад. Технологияи пешниҳодшуда ба ноил шудан ба дараҷаи баланди истихроҷи ҷузъҳои арзишманд бо талафоти кам нигаронида шудааст [2-А, 7-А, 9-А, 10-А, 11-А, 12-А]:
4. Омӯзиши комплексҳосилкунии Cu (II) бори аввал бо усули титронидани потенсиометрӣ бо истифодаи аз электроди лиганди фаъоли оксиду-барқароршавӣ дар асоси 3-метил-1,2,4-триазолитиол ва шакли оксидшудаи он гузаронида шуд. Таҷриба дар махлулҳои HCl гузаронда шуда, марҳилаҳои пай дар пай ҳосил шудани комплексҳои Cu(II) бо ин лиганд муайян карда шуда, ҷор зарраҷаҳои гуногуни координатсионӣ муайян карда шуданд. Параметрҳои термодинамикиӣ ва константаҳои устуворӣ, ки механизми комплексҳосилшавии пайвастаҳои омӯхташударо тавсиф мекунанд, ҳисоб карда шуданд [4-А, 5-А, 6-А, 14-А, 15-А, 16-А, 18-А, 19-А, 20-А, 21-А, 22-А,]:
5. Қонуниятиҳои асосии таркиб ва соҳти пайвастаҳои координатсионии нави Cu (II) бо 3MTrT муайян карда шуда, шароити оптималии синтези зиёда аз 12 пайвастаи координатсиони дар асоси 3-метил-1,2,4-триазолитиол муайян карда шуд [17-А, 21-А]:
6. Таркиби химиявӣ, хосиятҳои асоси ва фаъолнокии биологии пайвастаҳои координатсионии саҳти ҷудошуда бо истифода аз усулҳои мусоиди таҳлилий, аз ҷумла: таҳлили элементӣ, дифраксияи рентгенӣ, сипектириҳои инфрасурҳо ва потенсиометрия муқаррар карда шуданд [17-А, 22-А]:

Тавсияҳо барои истифодаи амалии натиҷаҳо

1. Технологияи коркарди концентратҳои душвор коркарди тиллою мис кор карда баромада шуд. Барои қушодани концентратҳои мисдор бо кислотаи нитрат шароити оптималий пайдо шуданд. Моделҳои математикии равандҳои ишқоронӣ бо кислотаи

нитрат ҳисоб карда шуда, барои истифодаи онҳо дар марҳилаи лоиҳакашии кони Тарор тавсияҳо дода шудаанд.

2. Раванди комплексҳосилшавӣ ва технологияи коркарди синтези пайвастаҳои нави координатсионӣ, омӯҳтани устувории гармии онҳо ва интихоби ҳалкунандаҳо маълумоти назариявиро оид ба химии координатсионии мис пурра намекунанд. Инчунин электролитҳои баландсифате, ки дар асоси лиганҷои органикии татбиқшуда ва комплексҳои онҳо ба вучуд оварда шудаанд, барои истифодаи амалӣ имкониятҳои васеъ доранд. Ин пайвастаҳо метавонанд дар саноат, хоҷагии ҳалқ татбиқ шаванд, инчунин дар тадқиқоти илмӣ ва рушди технологӣ талабот пайдо кунанд.

РӮЙХАТИ МАВОДИ НАШРШУДАИ МУАЛЛИФ ОИД БА МАВЗУИ ДИССЕРТАСИЯ

Мақолаҳо, ки дар маҷаллаҳои илмии тавсиянамудаи КОА-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон нашр шудаанд:

[1-М]. **Solekhova, G.N.** Research and development of mathematical models for the process of processing gold, copper-containing concentrates / Sh.R. Samikhov, G.N. Solekhova, N. Shermatov // ВестникТНУ (научный журнал). Серия естественных наук. -2024. -№ 1. -С. 131-140.

[2-М]. **Солехова, Г.Н.** Процесс моделирования азотнокислотного выщелачивания медьсодержащих концентратов месторождения Тарор / Г. Н. Солехова, Ш. Р. Самихов, Н. Шерматов // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. 2024. - № 1 (65). – С. 107-112.

[3-М]. **Солехова, Г.Н.** Технологические основы переработки золото-медьсодержащих руд Тарорского месторождения / Г.Н. Солехова, Ш.Р. Самихов // Вестник ТНУ (научный журнал). Серия естественных наук. - 2023. - № 1. - С. 289-302.

[4-М]. **Солехова, Г.Н.** Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 4,0 моль/л HCl при температуре 288 К / О. А. Азизкулова, Г. Н. Солехова, Х. С. Давлатова, У. М. Джурабеков // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни. Естественные науки. – 2021. - № 1 (10-11). - С. 85-89.

[5-М]. **Солехова, Г.Н.** Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 5 моль/л HCl при 273-338 К / О.А. Азизкулова, Г.Н. Солехова, У.М. Джурабеков // Вестник ТНУ (научный журнал). Серия естественных наук. – 2020. - № 2. - С. 204-215.

[6-М]. **Солехова, Г.Н.** Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl при 298 К / О.А. Азизқулова, Г.Н. Солехова // Вестник Таджикского национального университета (ТНУ) (научный журнал). Серия естественных наук. – Душанбе. – 2015. - № 1/2 (160). – С. 159-162.

Патент:

[7-М]. Малый патент № ТҶ 1493. Способ флотационного обогащения медно-золотосодержащих руд / Ш.Р. Самихов, Г.Н. Солехова, О.М. Бобомуродов. - Заявка № 2301781 на изобретение, зарегистрирован в Гос. реестре изобретений Республики Таджикистан 13 мая 2024 г. - Душанбе, 2024.

Мақолаҳо ва фишурдаи мақолаҳо, ки дар маводи конференсияи илмӣ нашр шудаанд:

[8-М]. **Солехова, Г.Н.** Термодинамический анализ процессов азотнокислотного выщелочивания концентратов Тарорского месторождения / Ш.Р. Самихода, Г.Н. Солехова //

Материалы международной научно-практической конференции на тему «Актуальные проблемы, решения и перспективы развития современной химии», (Республика Узбекистан) г. Денау, 15 мая 2025 г. С. 191-193.

[9-М]. **Солехова, Г.Н.** Моделирование процесса азотнокислотного выщелачивания концентратов / Г.Н. Солехова, Ш.Р. Самихов, Н. Шерматов // Материалы общеуниверситетской научно-теоретической конференции преподавателей и сотрудников Таджикистан», «Объявлению 2024 года – Годом правового просвещения» и «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)», 22-27 апреля 2024 г. С. 110-112.

[10-М]. **Солехова, Г.Н.** Усовершенствование технологии переработки золото-, медьсодержащих руд / Г.Н. Солехова, Ш.Р. Самихов, Ф.Х. Хакимов // Материалы международной научно-практической конференции на тему «Использование современных методов обучения в образовательных учреждениях: проблемы и перспективы» посвящённой «2020-2040 годы «двадцатилетия изучения естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования», 19-20 октября 2023 г. С. 300-505.

[11-М]. **Солехова, Г.Н.** Разработка технологии переработки сульфидно-мышьяковой золотосодержащей руды месторождения Тарор / Г.Н. Солехова, Ш.Р. Самихов // XXVIII Международная научно-техническая конференция «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург, 2023. - С. 367-372.

[12-М]. **Solekhova, G.N.** Technological Processing of Gold-, Copper-Containing Ores of the Taror Deposit / G.N. Solekhova, Sh.R. Samikhov, F.Kh. Khakimov, D.Kh. Ochilov // Central Asian Journal of Medical and Natural Sciences. – 2023. – Vol. 04. - Issue 05. – P. 96-106. ISSN: 2660-4159.

[13-М]. **Солехова, Г.Н.** Минералогический и вещественный состав сульфидной руды месторождения Тарор / Г.Н. Солехова, Ш.Р. Самихов // Международная научно-практическая конференция «Развитие математических, точных и естественных наук в современных условиях: Проблемы и перспективы». – Душанбе, 2023. - С. 468-472.

[14-М]. **Солехова, Г.Н.** Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 4 моль/л HCl при 288 К / О.А. Азизкулова, Г.Н. Солехова, У.М. Джурабеков // Республиканская научно-теоретическая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников и студентов ТНУ, посвящённая «5500-летию древнего Саразма», «700-летию выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)». – Душанбе, 2020. – С. 116.

[15-М]. **Солехова, Г.Н.** Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 5 моль/л HCl при 308 К / Г.Н. Солехова, О.А. Азизкулова, У.М. Джурабеков // XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республике Таджикистан». – Душанбе, 2019. – С. 203-205.

[16-М]. **Солехова, Г.Н.** Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 4 моль/л HCl при температуре 298 К / Г.Н. Солехова, У.М. Джурабеков, О.А. Азизкулова // Республиканская научно-теоретическая конференция профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённая «Годам развития села, туризма и народных ремесёл (2019-2021 гг.)» и «400-летию Миробиди Сайдо Насафи». – Т. 1. - Душанбе, 2019. – С. 98-99.

[17-М]. **Солехова, Г.Н.** Координационные соединения меди (II) 3-метил-1,2,4-триазолтиолом и 1-формил-3-тиосемикарбазидом / О.А. Азизкулова, У.М. Джурабеков, Г.Н. Солехова [и др.] // IV Международная научная конференция «Вопросы физической и координационной химии», посвящённая памяти докторов химических наук, профессоров Х. М. Якубова и З. Н. Юсупова. – Душанбе, 2019. – С. 57-60.

[18-М]. **Солехова, Г.Н.** Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 6 моль/л HCl при 328 К / О.А. Азизкулова, **Г.Н. Солехова**, У.М. Джурабеков // Международная конференция «Комплексные соединения и аспекты их применения». – Душанбе, 2018. – С. 28-30.

[19-М]. **Солехова, Г.Н.** Комплексообразование ионов меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом при 298 К (5 моль/л HCl) / У.М. Джурабеков, О.А. Азизкулова, Х.С. Давлатова, Г. Н. Солехова // Республиканская научно-практическая конференция «Синтез новых биологически активных производных глицерина на основе аминокислот, пептидов и фуллеренов C60», посвящённая Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», «80-ой годовщине со дня рождения Юсупова Тилло Юсуповича». - Душанбе, 2018. – С. 69-75.

[20-М]. **Солехова, Г.Н.** Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl при 338 К / О.А. Азизкулова, Г.Н. Солехова // Республиканская научно-теоретическая конференция профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённая Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», «Году развития туризма и народных ремесел», «140-ой годовщине со дня рождения Героя Таджикистана Садриддина Айни» и «70-ой годовщине со дня создания Таджикского национального университета». - Душанбе, 2018. – С. 78-79.

[21-М]. **Солехова, Г.Н.** Исследование процесса комплексообразования меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl при 318 К / О.А. Азизкулова, Г.Н. Солехова, У.М. Джурабеков // Республиканская научно-теоретическая конференция профессорско преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённая «20-ой годовщине Дня национального единства» и «Году молодёжи». – Душанбе, 2017. – С. 100.

[22-М]. **Солехова, Г.Н.** Исследование процесса комплексообразования меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl при 273 К / Г.Н. Солехова, О.А. Азизкулова // Международная конференция «Химия рения». – Душанбе, 2014. – С. 29-31.

АННОТАЦИЯ

диссертации Солеховой Гулру Нуралиевны на тему: «Технология переработки медьсодержащих руд месторождения Тарор и комплексообразования меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.00-Химическая технология (05.17.01-Технология неорганических веществ) и 02.00.00 – Химия (02.00.01 - Неорганическая химия (отрасль науки - техническая)

Ключевые слова: медная руда, флотация, азотнокислотная технология, выщелачивание меди, эмпирическая формула, 3-метил-1,2,4-триазолтиол, процесс комплексообразования, константа устойчивости, термодинамические функции, координационные соединения.

Объект исследования: объектами исследований являлись труднообогатимые золото-медьсодержащие руды Тарорского месторождени, изучение процесса комплексообразования в системе CuCl_2 -3-метил-1,2,4-триазолтиол- HCl при температурах 273-338 К и концентрациях 4,0-6,0 моль/л HCl . Поиском методов синтеза и исследования соединения является одноядерная и биядерная координация меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом.

Цель исследования: разработка технологии переработки медистых руд и концентратов на основе процесса азотнокислотного выщелачивания флотоконцентрата Тарорского месторождения и исследование процессов комплексообразования меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде хлороводородной кислоты разных концентраций, а также разработка оптимальных условий синтеза новых координационных соединений меди (II) с указанным лигандом.

Результаты исследований и инновации. Изучены физико-химические закономерности азотнокислотного окисления сульфидного флотоконцентрата. На основе изучения кинетических данных установлен возможный механизм протекания процесса азотнокислотного вскрытия концентратов, и разработана принципиальная технологическая схема переработки исследуемых объектов полученной меди с дальнейшим его использованием. Впервые изучен процесс комплексообразования меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в растворе соляной кислоты при температурах 273-338 К и синтезировано 12 новых координационных соединений меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом. С помощью современных физико-химических методов удалось определить константы устойчивости и термодинамические функции сложных соединений а также состав и строение синтезированных координационных соединений, установленных методами элементного химического анализа, инфракрасной спектроскопии и термогравиметрии.

Уровень применения: Разработана и предложена принципиальная технологическая схема переработки медно-, золотосодержащего флотоконцентрата полученной из руды месторождения Тарор. Были изучены процессы комплексообразования, синтез меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в кислой среде при различных концентрациях в интервале температур от 273 до 338К.

Практическое применение результатов исследований: Результаты диссертационной работы могут быть использованы при промышленном испытании упорных и бедных золотосодержащих руд в предприятиях Республики Таджикистан.

АННОТАЦИЯ

диссертатсияи Солеҳова Гулрӯ Нуралievна дар мавзуи: «Технологияи коркарди маъданҳои мисдори кони Тарор ва комплексҳосилкунии мис (II) бо 3-метил-1,2,4-триазолитиол» барои дарёфти дараҷаи илмии номзади илмҳои техниқӣ, аз рӯйи иҳтиносҳои 05.17.00. – Технологияи химиявӣ (05.17.01. – Технологияи моддаҳои гайриорганикӣ) ва 02.00.00 – Химия (02.00.01 - химияи гайриорганикӣ)
(соҳаи илмҳои техниқӣ)

Калидвожаҳо: маъданни мис, флотатсия, технология бо кислотаи нитрат, ишқоронии мис, формулаи эмпирӣ, 3-метил-1,2,4-триазолитиол, раванди комплексҳосилкунӣ, константаҳои устуварӣ, функсияҳои термодинамикӣ, пайвастаҳои координатсионӣ.

Объекти тадқиқот: объекти тадқиқот маъданни душвор коркардшаванди тиллою мисдори кони Тарор, омӯзиши раванди комплексҳосилкунӣ дар системаи CuCl_2 -3-метил-1,2,4-триазолитиол- HCl дар ҳарорати 273-338 К ва концентратсияи 4,0-6,0 мол/л HCl , инчунин чустуҷӯи усулҳои синтез ва омӯзиши пайвастаҳои координатсияи мис (II) бо 3-метил-1,2,4-триазолитиол.

Мақсади тадқиқ: коркарди технологияи маъданҳои мис ва концентрат дар асоси раванди ишқоронии флотоконцентрати кони Тарор бо кислотаи нитрат ва омӯзиши равандҳои комплексҳосилкунии мис (II) бо 3-метил-1,2,4-триазолитиол дар кислотаи гидрогенхlorиди концентрасияҳои гуногун. Таҳияи шароити оптималии синтези пайвастаҳои нави координатсионии мис (II) бо лигандҳои муайяншуда.

Натиҷаҳои тадқиқот ва навовариҳо. Қонуниятҳои физикӣ-химиявии оксидкунӣ концентрати флотатсионии сулфидӣ бо кислотаи нитрат омӯхта шудааст. Дар асоси омӯхтани маълумотҳои кинетикӣ механизми имконпазири раванди кушодани концентрат бо кислотаи нитрат муқаррар карда, нақшай асосии технологииси коркардшаванда барои ба ҷудокуни мис тартиб дода барои истифода пешниҳод карда шуд. Бори аввал раванди комплексҳосилкунии мис (II) бо 3-метил-1,2,4-триазолитиол дар маҳлули кислотаи гидрохlorидӣ дар ҳарорати 273-338 К бо истифода аз усулҳои мусири физикӣ-химиявӣ имконпазир гардид, константаҳои устуварӣ ва функсияҳои термодинамикии пайвастаҳои комплексӣ муайян карда шуд.

Сатҳи татбиқ: Нақшай асосии технологииси коркарди концентрати флотатсионии мис ва тилло, ки аз маъданни кони Тарор гирифта шудааст, таҳия ва пешниҳод карда шуд. Ҳамчунин раванди комплексҳосилкунӣ ва синтези мис (II) бо 3-метил-1,2,4-триазолитиол дар ҳарорат ва концентратсионии гуногун омӯхта шудааст.

Истифодаи амалии натиҷаҳои таҳқиқот: Натиҷаҳои кори диссертатсияро дар як қатор корхонаҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон дар озмоиши саноатии маъданҳои тиллодори душвор коркардшаванда ва берун аз кон истифода бурдан мумкин аст.

ABSTRACT

dissertation of Solekhova Gulru Nuralievna on the topic: "Technology for Processing Copper-Containing Ores from the Taror Deposit and the Study of the Complexation Reaction of Copper(II) with 3-Methyl-1,2,4-Triazolethiol" for the degree of candidate of technical sciences in the specialty

05.17.00-Chemical technology (05.17.01-Technology of inorganic substances) and 02.00.00 -

Chemistry (02.00.01 - Inorganic chemistry

(Field of science - technical)

Keywords: copper ore, flotation, nitric acid technology, copper leaching, empirical formula, 3-methyl-1,2,4-triazolethiol, complexation, stability constant, thermodynamic functions, coordination compounds.

Object of Research:

The research focused on the refractory gold-copper ores from the Taror deposit, the complexation process in the CuCl_2 -3-methyl-1,2,4-triazolethiol-HCl system at temperatures ranging from 273 to 338 K and HCl concentrations of 4.0-6.0 mol/L. It also examined the synthesis and study of mononuclear and binuclear coordination compounds of copper(II) with 3-methyl-1,2,4-triazolethiol.

Research Objective:

To develop a technology for processing copper ores and concentrates based on nitric acid leaching of the flotation concentrate from the Taror deposit, and to investigate the complexation reactions of copper(II) with 3-methyl-1,2,4-triazolethiol in hydrochloric acid solutions of varying concentrations, as well as to determine optimal conditions for synthesizing new coordination compounds of copper(II) with the specified ligand.

Research Results and Innovations:

The physicochemical patterns of nitric acid oxidation of the sulfidic flotation concentrate were studied. Based on kinetic data, a probable mechanism for nitric acid leaching of the concentrate was proposed, and a basic technological scheme for processing the studied ore was developed, including recovery and utilization of the extracted copper.

For the first time, the complexation of copper(II) with 3-methyl-1,2,4-triazolethiol in hydrochloric acid at temperatures ranging from 273 to 338 K was investigated. Twelve new coordination compounds of copper(II) with 3-methyl-1,2,4-triazolethiol were synthesized. The stability constants and thermodynamic functions of these complexes were determined using modern physicochemical methods. The composition and structure of the synthesized compounds were established through elemental analysis, infrared spectroscopy, and thermogravimetric analysis.

Level of Implementation:

A basic technological scheme for processing copper- and gold-containing flotation concentrate from the Taror deposit has been developed and proposed. The complexation reactions and synthesis of copper(II) compounds with 3-methyl-1,2,4-triazolethiol in acidic media at various concentrations and within the temperature range of 273-338 K have been studied.

Practical Application of Results:

The findings of the dissertation can be applied in the industrial testing of refractory and low-grade gold-bearing ores at several enterprises in the Republic of Tajikistan.