



Гайбуллаева Зумрат Хабибовна

**КИНЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ
СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО
НАЗНАЧЕНИЯ
(Cu, Al, Zn, Fe, Pb, Cd, Sn)**

Специальность: 02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
доктора технических наук

Душанбе – 2020

Работа выполнена на кафедре «Технология химического производства»
Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими.

Научный консультант:

Мирсаидов Улмас Мирсаидович
академик Национальной академии
наук Таджикистана
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Соложенкин Петр Михайлович
почетный академик НАНТ,
д.т.н., главный научный сотрудник
Института проблем комплексного
освоения недр им. академика Н.В.
Мельникова Российской академии наук
Рахимова Мубаширхон
д.х.н., профессор кафедры «физической и
коллоидной химии» Таджикского
Национального Университета
Назаров Холмурод Марипович
д.т.н., профессор, директор филиала
«Агентства по ядерной и радиационной
безопасности» в Согдийской области,
Национальной академии наук
Таджикистана

Ведущая организация

Горно-металлургический институт
Таджикистана, Министерство
промышленности и новых технологий
Республики Таджикистан

Защита состоится «30» ноября 2020 года в 09-00 на заседании
диссертационного совета Д 047 003 03 при Институте химии имени В.И.
Никитина НАН Таджикистана по адресу 734063, Республика Таджикистан, г.
Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail dissovet@ikai.tj

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

Автореферат разослан «_____» _____ 2020 г.

И. о. учёного секретаря
диссертационного
совета, д.х.н., профессор



Исобаев М.Дж.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время в Таджикистане сравнительно бурными темпами развиваются две отрасли промышленности: горнодобывающая и перерабатывающая отрасль получения металлов, таких, как золото, серебро, алюминий, медь, свинец, цинк и другие, и добыча каменного угля и его применение во многих промышленных и энергетических производствах в качестве энергоносителя. Эти две отрасли связаны между собой, поскольку производство металлов из минерального сырья обычно является энергоёмким, многие металлургические процессы протекают при температурах от 950°C для алюминия и до 1300-1400°C для свинца, цинка и других металлов. Из-за отсутствия более эффективных энергоносителей в виде природного газа и нефти в стране, использование угля для обеспечения возрастающих потребностей промышленности является единственным альтернативным способом, обеспечивающим интенсивный рост промышленности в русле четвёртой цели Стратегии развития национальной экономики, объявленной в Послании Президента Республики Таджикистан Маджлиси Оли республики от 26 декабря 2018 года. Согласно четвёртой цели Стратегии развития национальной экономики, к 2030 году доля промышленности в общем объёме внутреннего валового продукта (ВВП) должна увеличиться до 22% против 7,5% в 2018 году. Развитию индустриализации экономики страны способствует внедрение прогрессивных высокоэффективных и малоэнергоёмких, отличающихся экологической чистотой технологий комплексной переработки сырья, в том числе горнорудного, для получения компонентов его состава в чистом виде или в виде соединений, как полезные продукты. Разработка эффективных технологий переработки конкретного местного минерального сырья является актуальной задачей научных исследований с тем, чтобы внедрение данных технологий в промышленности позволило не только освоить местное сырьё, но и способствовало получению конкурентоспособных на мировом рынке материалов, становящихся экспортной продукцией экономики страны. Производство материалов с использованием научно обоснованных технологий переработки минерального сырья развивает также экономики регионов местонахождения минерального сырья и обеспечивает выполнение принципиальной цепочки «сырьё - полезный продукт - рынок», указанной в Послании Президента Республики Таджикистан Маджлиси Оли от 26 декабря 2019 года.

В Таджикистане расположено одно из крупнейших в мире месторождений серебра и свинцово-цинковой руды - Большой Кони Мансур с запасом руды около 1 млрд. т и средним содержанием серебра 49 г/т, свинца 0,49% и цинка 0,38%. Основными компонентами руды являются свинец и цинк, а попутными – Ag, Cd, Bi, Fe, Cu, Al и другие. Обогащение руды осуществляется на Адрасманском горно-обогатительном комбинате (Адрасманский ГОК). После выделения серебра остаётся свинцово-цинковый концентрат, переработка которого является перспективным производством для получения вышеуказанных металлов его состава. В связи с этим возникает необходимость

в разработке эффективной технологии переработки данных концентратов с учётом имеющихся местных источников энергоносителей с тем, чтобы производство свинца и других сопутствующих металлов состава концентрата было не только экологически чистым и технически выполняемым, но и рентабельным для экономики Таджикистана.

Основами любой технологии превращения сырья в продукты являются кинетические параметры химических процессов данного превращения. Исследование кинетики процессов переработки полиметаллических свинцово-цинковых концентратов месторождения Большой Кони Мансур и разработка безотходной и экологически чистой технологии производства электротехнических металлов и других сопутствующих компонентов состава концентрата на основе полученных кинетических параметров являются основополагающими задачами для выполнения данной работы.

Развитие промышленных отраслей переработки минерального сырья стимулирует развитие угледобычи и углеиспользования, поскольку уголь в металлургии не только энергоноситель, но и источник получения кокса, материала без которого невозможно получить металлы из минерального сырья. Согласно сообщению Министерства промышленности и новых технологий Республики Таджикистан, в 2019 году в Таджикистане было добыто более 2 млн. т угля. Однако, в современном мире, когда остро стоят вопросы охраны окружающей среды, и во всемирном масштабе ставятся ограничения на выбросы продуктов сжигания не только угля, но и всех ископаемых энергоносителей, применение угля, как энергоносителя, должно включать не только использование его потенциальной тепловой энергии, но и решение всех экологических проблем, сопутствующих традиционному теплоспользованию. Эти проблемы можно решить, если следовать концепции, что ***«уголь первоначально является многокомпонентным природным сырьём для получения химических веществ, а затем энергоносителем для производства тепла»***. Внедрение данной концепции углепользования в промышленности требует разработки новых технологий, позволяющих получить и тепло для энергообеспечения промышленных процессов, и химические продукты различных назначений при одновременном сохранении чистоты природы от углепользования. Разработка таких технологий является актуальной по обеспечению промышленности экологическим энергоносителем и востребованной для организации дополнительных производств материалов на основе компонентов состава угля, что является предметом новых научных исследований в соответствии с современными требованиями природопользования и сохранения чистоты природы.

Такая задача применительно к использованию угля Фан-Ягнобского месторождения и разработке экономических технологий его газификации для получения теплотворных газов, утилизируемых после отдачи тепла в виде чистых газов, также решается в данных исследованиях, где уголь используется не только в качестве теплоносителя для создания условий протекания процессов переработки свинцово-цинкового концентрата и получения материалов, но и в качестве источника получения веществ, участвующих в реакциях по переработке концентрата и его продуктов. В частности, смесь

водорода и оксида углерода, полученная газификацией углеродистого вещества состава угля, использована в качестве теплоносителя и газ-восстановителей минералов при пирометаллургической переработке концентрата месторождения Кони Мансур, а чистый водород использован для получения гидридов металлов состава концентрата.

Основными продуктами переработки полиметаллических минеральных концентратов являются металлы, однако они применяются не только в чистом виде, но и в виде различных соединений. Некоторые из соединений металлов, например гидриды, которые имеют широкое применение в различных отраслях промышленности, получают плазмохимическими реакциями. Осуществление плазмохимических реакций образования гидридов металлов, в том числе получаемых из концентратов руды месторождения Большой Кони Мансур, в потоке водорода, является эффективным способом получения высококачественных материалов. При этом важным аспектом исследования является выяснение механизмов образования гидридов металлов в присутствии атомарного водорода и определение его кинетических характеристик.

Исследование по получению гидридов металлов в рамках данной работы интересно также с точки зрения получения некоторых материалов в пределах совмещённого производства, где продукт одной стадии производства может быть сырьём для другой стадии. При имеющихся производствах водорода из угля и металлов или их солей из полиметаллического минерального сырья использование плазмохимических способов производства новых материалов является ускоряющим эффектом развития промышленности и внедрения новых технологий, а также обеспечения потребностей других отраслей в нужных материалах, в данном случае гидридов металлов. Исходя из этого, проведение плазмохимических исследований процессов получения гидридов электротехнических металлов в потоке водорода и выявление вклада атомарного водорода при их образовании является также актуальной задачей для выполнения данной работы.

Целью работы является разработка кинетических и технологических основ переработки свинцово-цинковых полиметаллических концентратов Кони Мансур и угля Фан-Ягнобского месторождения (Таджикистан) для получения соединений электротехнических металлов.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели решаются следующие задачи исследования:

1. Исследование составов и свойств полиметаллических свинцово-цинковых концентратов Кони Мансур (Таджикистан) и Бале (Республика Турция).
2. Исследование компонентного состава угля Фан-Ягнобского месторождения (Таджикистан).
3. Разработка безотходных технологий газификации угля Фан-Ягнобского месторождения для комплексного производства тепла и химических веществ, в том числе восстановительных газов для металлургии.
4. Разработка технологии пирометаллургической переработки свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур восстановительными газами (CO и H_2) от газификации угля Фан-Ягнобского месторождения.

5. Исследование кинетики гидрометаллургического азотнокислотного выщелачивания свинцово-цинковых концентратов Кони Мансур и Бале в широких пределах варьирования параметров процесса: температуры, концентрации кислоты, времени выщелачивания и определение оптимальных режимов осуществления процесса выщелачивания.
6. Выяснение механизмов процесса азотнокислотного выщелачивания свинцово-цинковых концентратов, определение видов уравнений кинетики реакций и значений их параметров, оценка областей протекания реакций выщелачивания минералов составов концентратов.
7. Моделирование и оптимизация процесса гидрометаллургического азотнокислотного выщелачивания свинцово-цинковых концентратов.
8. Разработка безотходных комплексных технологий переработки концентрата Кони Мансур для получения чистых металлов и сопутствующих веществ.
9. Исследование кинетики плазмохимических гетерогенных реакций образования гидридов электротехнических металлов в потоке водорода и выяснение механизмов влияния атомарного водорода на протекания реакций.
10. Разработка технологии получения гидридов металлов использованием водорода от газификации угля Фан-Ягнобского месторождения.

Научная новизна работы:

1. Проведены исследования составов и свойств полиметаллических свинцово-цинковых концентратов Кони Мансур и Бале и угля месторождения Фан-Ягноб. Установлено, что концентраты Кони Мансур и Бале отличаются, как по размерам частиц, так и частному и суммарному содержанию Pb, Zn, Fe, S. По содержаниям Zn и Fe концентрат Кони Мансур можно условно назвать «свинцово-железно-цинковым», а концентрат Бале - «свинцово-цинково-железным».

2. Предложены безотходные технологии газификации угля Фан-Ягнобского месторождения для комплексного использования его компонентного состава и продуктов газификации и их теплотворной способности. Установлено, что эффективнее провести газификацию углеродистого материала, очищенного от всех сопутствующих компонентов, с утилизацией последних. Технологический цикл газификации угля включает стадии нагрева и охлаждения, теплообмена между потоками, выделения диоксида углерода растворами щелочей и мембранное разделение газовых смесей на отдельные чистые газы. Показано, что разработанная технология газификации угля позволяет получить генераторский газ с теплотворностью до 66,5% больше, чем при прямом сжигании угля, и восстановительный газ состава CO: H₂=1:1 для металлургии, дымовые газы от сжигания генераторского газа после снятия их тепла разделяются на чистые газы, и используется по прямым назначениям.

3. Предложена безотходная технология пирометаллургической переработки концентрата Кони Мансур восстановительным газом от газификации угля Фан-Ягнобского месторождения. Установлено, что эффективным является первоначальное использование восстановительных газов для нагрева окислительного процесса переработки концентрата, затем для восстановления

оксида свинца до металла, причём тепло газовых потоков и продуктов окисления концентрата полностью используется для обеспечения потребностей внутренних стадий технологического процесса, выделяемые попутные вещества перерабатываются с получением CO_2 , H_2SO_4 , чистых газов N_2 и Ar .

4. Показано, что эффективность переработки свинцово-цинкового концентрата газами, прежде всего, зависит от таких гидродинамических параметров, как объёмной скорости потока газа в межзерновом пространстве твёрдых частиц и размера частиц концентрата, и кинетических параметров - температуры и концентрации активных реагентов-газов в зоне реакции. Обеспечение оптимальных значений данных параметров, исключающих диффузионное торможение скорости реакции, способствует полной переработке концентрата с извлечением всех компонентов его состава.

5. Проведены кинетические исследования процесса азотнокислотного выщелачивания свинцово-цинковых концентратов Кони Мансур и Бале при широком варьировании значений температуры, концентрации кислоты и времени выщелачивания. Установлено, что на скорость выщелачивания свинцово-цинкового концентрата положительно влияют все указанные параметры реакции, и оптимальными значениями данных параметров являются: а) для концентрата Кони Мансур - температура реакционной зоны $55-65^\circ\text{C}$, концентрация кислоты 1,5-3,0 М и время 70-90 мин; б) для концентрата Бале - температура реакционной зоны 65°C , концентрация кислоты в пределах 1,5-3,0 М и время реакции 60 минут. Показано, что частное влияние параметров реакции на степень извлечения свинца составляет для: концентрата Кони Мансур - температуры 42,8%, концентрации кислоты 31,9% и времени выщелачивания 15,5%; концентрата Бале – соответственно, 39,4; 27,9 и 25,7%, их взаимное влияние незначительное, в пределах 9,3 и 6,7%, соответственно.

6. Установлено, что на зёрнах со средним размером 53 мкм обоих исследованных концентратов реакции азотнокислотного выщелачивания при температурах $45-65^\circ\text{C}$ протекают по механизму сокращающегося ядра частиц во внешнекинетической области с энергией активации 46,8 кДж/моль для концентрата Кони Мансур и 36,2 кДж/моль - для концентрата Бале, причём выщелачивание концентрата Бале протекает при сравнительно низком энергетическом уровне. При температурах $25-45^\circ\text{C}$ реакции выщелачивания концентратов лимитируется диффузионным переносом веществ с энергиями активации 12,4 и 12,7 кДж/моль, соответственно.

7. Предложена комплексная безотходная гидрометаллургическая технология переработки свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур, отличающаяся тем, что выщелачивание концентрата осуществляется при оптимальных кинетических параметрах процесса в двухступенчатом реакторе, разделённом мембранным фильтром для выделения продуктов выщелачивания от не растворившихся частиц концентрата; газообразные вещества, состоящие из смеси H_2S , NO_2 и NO , подвергаются мембранному разделению; H_2S используется в производствах серосодержащих веществ; а NO_2 и NO нейтрализуются перекисью водорода H_2O_2 с образованием HNO_3 ; сульфатсодержащие вещества продуктов выщелачивания концентрата

осаждаются $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ с образованием BaSO_4 , выделяемого в твёрдом осадке; раствор нитратных солей подвергается электроосаждению металлов на одноименных металлических катодах электролизёров согласно принципу уменьшения величины их электродного потенциала в следующей последовательности: Cu, Pb, Fe, Zn, Al; образующаяся при переработке нитрозных газов и электроосаждении металлов HNO_3 возвращается в реактор выщелачивания концентрата, а выделившийся на анодах кислород O_2 используется по его назначению.

8. Проведены исследования плазмохимических реакций получения соединений электротехнических металлов Zn, Cd, Sn, Al, Ca в потоке атомарного водорода с использованием водорода, полученного газификацией угля Фан-Ягнобского месторождения. Установлено, что формирование тонких плёнок Zn, Cd, Sn осуществляется гетерогенной химической реакцией атомов H_2 с хлоридами металлов путём улетучивания и осаждения их моногидридов, образование AlH_3 эффективнее проводить при оптимальных количествах палладиевого катализатора до 2% в смеси с AlCl_3 , гидрид алюминия является источником активного водорода для получения магнитных порошков кобальта. При непрерывной плазмохимической обработке атомами H_2 смеси гидрида кальция и глинозёма CaH_2 оказывает каталитическое действие в восстановлении Al_2O_3 и получении высокодисперсных порошков алюминия, атомы H_2 оказывают существенную роль в прохождении химической реакции CaCl_2 и кристаллической серы с образованием сульфида кальция CaS .

Практическая ценность результатов работы:

- результаты работы могут быть внедрены в горнорудной и топливно-энергетической отраслях промышленности с целью обеспечения всевозрастающих потребностей экономики сырьём, химическими веществами и энергией с малыми затратами и без загрязнения окружающей природы выбросами и отходами;
- предложенны технологии газификации угля Фан-Ягнобского месторождения, эффективного использования тепла образующихся газов, разделения компонентов технологического газа и получения материалов из них могут стать основой организации нового комплексного производства по безотходному использованию угля в качестве энергоносителя и сырья для получения качественных материалов;
- предложенные технологии переработки свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур пирометаллургической переработкой восстановительными газами от газификации угля Фан-Ягнобского месторождения и азотнокислотным выщелачиванием позволяют организовать на их основе новое современное высокоэффективное комплексное производство по получению электротехнических металлов Pb, Zn, Fe, Cu, Al, серной и азотной кислот, сульфата бария, инертных газов (N_2 и Ar) и других веществ из компонентов составов угля и концентрата;
- предложенные в работе способы получения тонких плёнок металлов, гидридов металлов и других веществ плазмохимическими реакциями могут

найти широкое применение в промышленном производстве указанных материалов;

- полученные результаты научных исследований по способам газификации угля, переработки свинцово-цинковых концентратов и плазмохимическим реакциям образования высококачественных материалов расширяют научные знания в областях энергопользования и производства материалов из минерального сырья по безотходным экологически чистым технологиям, они будут полезными учёным, инженерно-техническим работникам, студентам и соискателям по соответствующим специальностям.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты анализов составов и исследования свойств свинцово-цинковых полиметаллических концентратов Кони Мансур и Бале и угля месторождения Фан-Ягноб;
- технологические основы и схемы безотходной газификации угля Фан-Ягнобского месторождения для производства тепла и химических материалов;
- параметры пирометаллургического способа переработки свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур с использованием восстановительного водяного газа газификации угля Фан-Ягнобского месторождения;
- результаты кинетических исследований азотнокислотного выщелачивания свинцово-цинковых концентратов Кони Мансур и Бале, механизмов реакций и оптимальные условия переработки концентратов;
- технологические основы и схемы гидрометаллургической переработки концентрата Кони Мансур азотной кислотой;
- результаты плазмохимических исследований получения соединений электротехнических металлов и механизмов влияния атомарного водорода для их образования.

Личный вклад соискателя выражается в формулировании цели и задач исследования, определении методик исследования, проведении экспериментов, обработке результатов исследования и определении механизмов протекания химических процессов, написании статей, участии в конференциях по тематике диссертационной работы и оформлении диссертации.

Апробация результатов работы. Основные положения диссертации обсуждались на: V Всесоюзной конференции «Химия гидридов» (Душанбе, Таджикистан, 1991); Всесоюзной конференции «Кластерные материалы» (Ижевск, Россия, 1991); Всесоюзной конференции «Химия гидридов» (Новосибирск, Россия, 1993); Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, Таджикистан, 1998); Республиканской научно-практической конференции «Химия и проблемы экологии» (Душанбе, Таджикистан, 1998); IV Международной конференции «Водородное материаловедение и химия гидрида металлов» (Казивелли, Россия, 1999); III Международной научно-практической конференции молодых ученых «Химия в начале XXI века», посвященной 80-летию академика АН Республики Таджикистан М.С. Осими (Душанбе, Таджикистан, 2000); IV Международном форуме «Тепломассообмен» (Минск, Республика Беларусь, 2000); II Международном

симпозиуме «Материалы и вибрации» (Исламабад, Пакистан, 2000); Всероссийском съезде геологов и научно-практической геологической конференции «Геологическая служба и минерально-сырьевая база России на пороге XXI века» (Санкт-Петербург, Россия, 2000); VII Международном симпозиуме «Новые материалы» (Исламабад, Пакистан, 2001); II Международной конференции «Магниты суперконтактные материалы» (Ирбид, Иордания, 2001); Республиканской конференции «XVI Сессия Шурои Оли Республики Таджикистан и её историческая значимость в развитии науки и образования» (Душанбе, Таджикистан, 2002); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы горно-металлургического комплекса Казахстана» (Караганда, Казахстан, 2003); Международной конференции «Современные технологии и материаловедение» (Магнитогорск, Россия, 2004); Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (Душанбе, Таджикистан, 2004); Межвузовской научно-практической конференции «Достижения в области металлургии и машиностроения Республики Таджикистан» (Душанбе, Таджикистан, 2004); Республиканской конференции «Прогрессивные технологии разработки месторождений и переработка полезных ископаемых. Экологические аспекты развития горнорудной промышленности» (Душанбе, Таджикистан, 2005); XII Международной конференции «Композиционные материалы и нанотехнологии» (Тенериф, Испания, 2005); IX Международном симпозиуме «Новые материалы» (Исламабад, Пакистан, 2005); IV Минском международном форуме «Тепломассообмен» (Минск, Республика Беларусь, 2006); Республиканской научно-практической конференции «Инновация - эффективный фактор связи науки с производством» (Душанбе, Таджикистан, 2008); Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, Таджикистан, 2009); XXII Международной конференции и выставке горного дела (Анкара, Турция, 2011); Международной конференции «Фундаментальные и прикладные исследования разработок и применение высоких технологий в промышленности и экономике» (Санкт-Петербург, Россия, 2014); VII Международной научно-практической конференции «Физиология и медицина. Исследования, образование, высокие технологии» (Санкт-Петербург, Россия, 2014); VIII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, Таджикистан, 2016); Республиканской научно-практической конференции, посвящённой Посланию Основателя национального согласия и единства, Лидера нации, Президента Республики Таджикистан, уважаемого Эмомали Рахмона к Маджлиси Оли «Послание – Программа стабильного экономического и социального развития страны» (Душанбе, Таджикистан, 2017); Международной научно-практической конференции «Наука и инновации в XXI веке: Актуальные вопросы, достижения и тенденции развития» (Душанбе, Таджикистан, 2017); Республиканской научно-теоретической конференции молодых учёных Таджикского государственного национального университета «Миролюбивая школа Лидера нации – Путеводитель молодёжи для процветающего настоящего

и будущего», посвященной 20-летию Национального согласия и Году молодёжи (Душанбе, Таджикистан, 2017); Научно-практическом семинаре «Наука – производству», посвященном 100-летию НИТУ «МИСиС» (Турсунзаде, Таджикистан, 2017); III Научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов «Наука – основа инновационного развития», посвящённой Дню науки, Году развития туризма и народных ремесел и началу десятилетия «Вода для устойчивого развития» (Душанбе, Таджикистан, 2018); Республиканской научно-практической конференции «Проблемы горно-металлургической промышленности Республики Таджикистан и пути их решения» (Душанбе. Таджикистан, 2018); Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, Таджикистан, 2019); X Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов» (Иркутск, Россия, 2020).

Публикации по работе.

По теме диссертации опубликованы 65 научных работ, в том числе 16 в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации, и 35 - в материалах научных конференций, семинаров и форумов, получены 2 авторских свидетельства СССР и 2 положительных решения на изобретения (СССР), 7 патентов Республики Таджикистан и 3 Евразийских патента.

Структура и объём диссертации.

Диссертация состоит из введения, шести глав, списка использованной литературы, изложена на 309 страницах компьютерного набора, содержит 49 таблиц, 83 рисунка, приложения. Список литературы состоит из 360 библиографических названий. Приложение диссертации состоит из 5 стр.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 «Способы переработки минерального сырья в производствах соединений металлов энергетического назначения и их энергообеспечение (литературный обзор)» приведён аналитический обзор литературных данных по свинцово-цинковым минералам и рудам, способам их переработки, восстановительным газам в металлургии и их получении из органического сырья, характеристикам состава угля с определением, что *«использование угля в промышленности должно рассматриваться согласно концепции, что уголь первоначально является многокомпонентным природным сырьём для получения химических веществ, а затем энергоносителем для производства тепла»*. Рассмотрен процесс газификации угля, его виды и механизмы протекания. Анализирован плазмохимический метод осуществления реакций с участием водорода, рассмотрено получение гидрида алюминия и определён вклад атомарного водорода в образование гидридных соединений металлов.

Составные части данной работы, согласно выше поставленным задачам исследований, связаны между собой согласно схеме рисунка 1 и выполнены в логической последовательности для разработки технологических основ

получения соединений электротехнических металлов с соблюдением экологической чистоты окружающей среды.

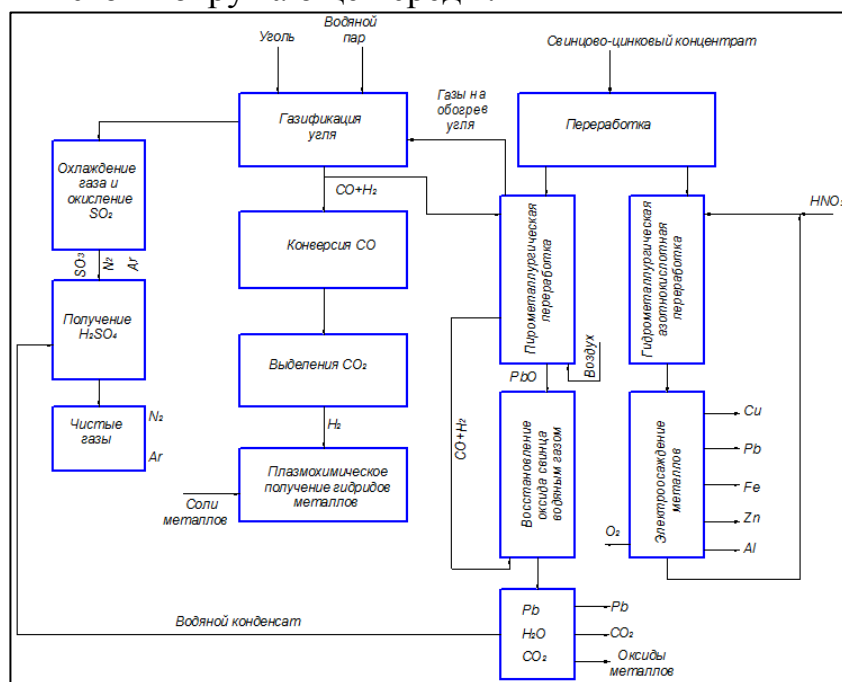


Рисунок 1 - Взаимосвязь составных частей исследования.

В главе 2 «Материалы и методы исследования» приведены характеристики применяемых материалов, указаны объекты, предметы и методы исследования. Даны составы свинцово-цинковых концентратов Кони Мансур (Таджикистан) и Бале (Турция). Описаны установки для кинетических исследований свинцово-цинковых концентратов и плазмохимического получения соединений металлов с участием водорода.

Объектами исследований являются: полиметаллические свинцово-цинковые концентраты; химические вещества, образующиеся при их гидрометаллургической и пирометаллургической переработке; химические вещества, используемые в реакциях взаимодействия с продуктами переработки свинцово-цинковых концентратов; минеральные кислоты (HCl , HNO_3 , H_2SO_4); уголь и продукты его состава; газовые смеси (H_2 , CO , CO_2 , H_2O , воздух и др.); неорганические соли металлов; различные химические реактивы, используемые в исследованиях; гидриды металлов; соединения электротехнических металлов.

Предметами исследования являются: газификация угля Фан-Ягнобского месторождения; разработка безотходных технологий получения тепла и химических материалов, восстановительных газов в металлургии и водорода для плазмохимических реакций получения гидридов металлов; пирометаллургическая переработка свинцово-цинковых концентратов; разработка технологии пирометаллургической переработки концентрата Кони Мансур восстановительным газом от газификации угля Фан-Ягнобского месторождения; исследование кинетики и выяснение механизмов азотнокислотного выщелачивания концентратов Кони Мансур и Бале, моделирование и оптимизация параметров технологического процесса азотнокислотного выщелачивания свинцово-цинковых концентратов; разработка безотходной технологии переработки концентрата Кони Мансур,

плазмохимические способы получения гидридов металлов и другие вопросы, связанные с разработкой технологических основ получения соединений электротехнических металлов.

Характеристики полиметаллических свинцово-цинковых концентратов:

- концентрат Кони Мансур: размеры частиц 0,84-148,26 мкм, химический состав, мас. %: Pb - 46,56; Zn - 4,01; Fe - 20,55; Cu - 2,03; S - 21,78; Si - 3,78 и Al - 1,29;

- концентрат Бале: размеры частиц 1,46-92,07 мкм; химический состав, мас. %: Pb - 50,65; Zn - 16,24; Fe - 4,85; Cu - 2,75; S - 16,45; Si - 8,18; Al - 0,88. В кинетических исследованиях использована фракция концентрата со средними размерами 53 мкм.

По химическому составу концентратов можно сделать следующее обобщение: общие содержания металлов в составах обоих концентратов практически одинаковые, то есть 74,44% для концентрата Кони Мансур и 75,37% для концентрата Бале. Также содержания Pb, Cu и Al в составах обоих концентратов примерно одинаковые, в то же время в составе концентрата Кони Мансур имеется больше Fe и S и меньше Zn и Si, когда в концентрате Бале Zn и Si больше и S и Fe - меньше.

Изображение электронной микроскопии пробы концентрата Кони Мансур (рисунок 2а) показывает, что он обладает более проявленной крупногранулированной структурой. В отличие от него концентрат Бале обладает гранулированными структурами меньших размеров (рисунок 2б).

а)

б)

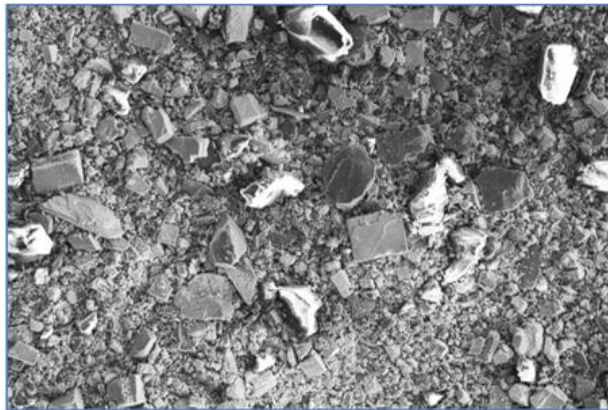
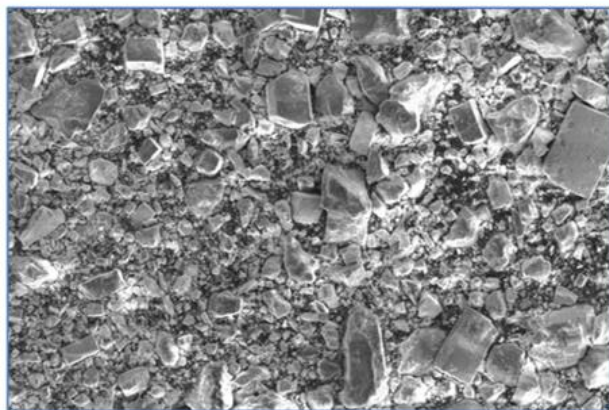


Рисунок 2. Изображение электронной микроскопии пробы концентрата Кони Мансур (а) и Бале (б).

Рентгенофазовые анализы показывают, что минералогический состав концентрата Кони Мансур состоит из минералов галенита (PbS -JCPDS NO: 00-005-0592), сфалерита (ZnS -JCPDS NO: 00-005-0566), пирита (FeS_2 -JCPDS NO: 00-042-1340), халькопирита ($CuFeS_2$ -JCPDS NO: 00-037-0471), англезита ($PbSO_4$ -JCPDS NO: 00-036-1461) и кварца (SiO_2 -JCPDS NO: 00-046-1045) в качестве основных фаз (рисунок 3а). Согласно рентгенограмме концентрата Бале (рисунок 3б) он состоит в основном из минералов галенита (PbS -JCPDS NO: 00-005-0592), сфалерита (ZnS -JCPDS NO: 00-005-0566), халькопирита

($CuFeS_2$ -JCPDS NO: 00-037-0471) и кварца (SiO_2 -JCPDS NO: 00-046-1045), в то же время в составе данного концентрата пирит (FeS_2) и англезит ($PbSO_2$) отсутствуют. Данные рентгенограммы согласуются с данными химического состава концентратов.

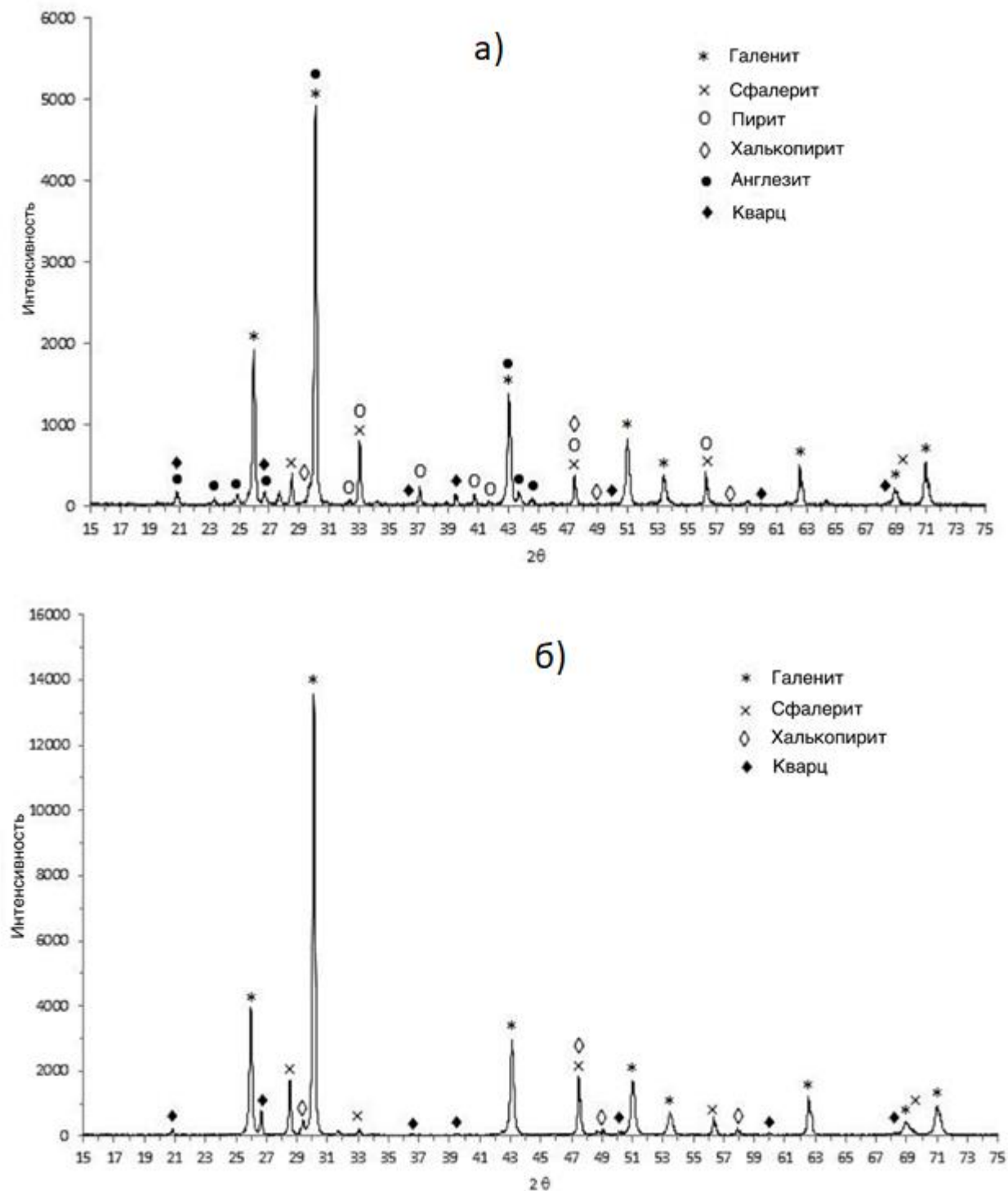


Рисунок 3. Рентгенограммы проб концентратов Кони Мансур (а) и Бале (б).

Исходя из химико-минералогических составов, условно можно назвать концентрат Кони Мансур «свинцово-железно-цинковым», а концентрат Бале

«свинцово-цинково-железным». При изложении текста работы мы больше придерживались общепринятого термина «свинцово-цинковый концентрат».

Уголь месторождения Фан-Ягноб

В исследованиях в основном использована проба угля среднего состава, мас. %: С - 81,0; Н - 5,2; N - 1,0; О - 2,0; S - 1,4; зола - 5,3; влажность угля - 4,0; содержание летучих веществ - 0,98%; содержание смолы - 4,5%.

Методы исследования, установки и измерительные приборы

Выщелачивание концентрата раствором азотной кислоты проведено на кинетической установке, схематически показанной на рисунке 4, а плазмохимические реакции с участием водорода осуществлены на плазмотроне (рисунок 5). Для подготовки проб, измерения характеристик исследуемых веществ использованы следующие измерительные устройства и оборудование: кольцевидная мельница (Unal 250 CC), набор сит, грохот (Retsch AS 200), электронные весы (Ohaus AV 264C), анализатор размеров частиц (Malvern Mastersizer 2000), вытяжной шкаф, нагреватель с магнитной мешалкой и термостатом (Daihan MSH-20 D), механическая мешалка (Heidolph RZR 2021), дифрактометр для рентгеновского флуоресцентного анализа (Rigaku-ZSX Primus), рентгеновский дифрактометр (Rigaku Rint RAD 2000), распылитель агара, растровый электронный микроскоп (SEM, ZEISS Supra 50 VP) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDX, LINK ISIS 300), пламенно-атомный абсорбционный спектрометр (Spectr AA), сушильный шкаф (Ecocell 325).

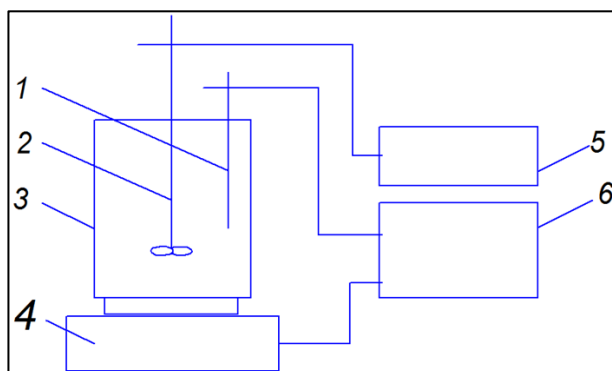


Рисунок 4 - Схема установки для выщелачивания свинцовых концентратов: 1 - термопара; 2 - мешалка с тефлоновым покрытием; 3 - стеклянный сосуд реактора; 4 - термостатный обогреватель; 5 - регулятор скорости вращения мешалки; 6 - регулятор нагревательного элемента.

Кинетика азотнокислотного выщелачивания свинцово-цинкового концентрата исследована при варьировании температуры от 25 до 65°C, времени перемешивания смеси от 5 до 90 мин и использования кислоты концентрацией от 0,5 до 3,0 моль/дм³. Через каждые 5 мин из реактора выводилась проба раствора в объеме 5 см³ для определения содержания свинца и других выщелоченных компонентов в растворе кислоты с помощью пламенного атомно-адсорбционного спектрометра. После окончания процесса, суспензию фильтровали, промывали и сушили нерастворимые остатки, затем их взвешивали.

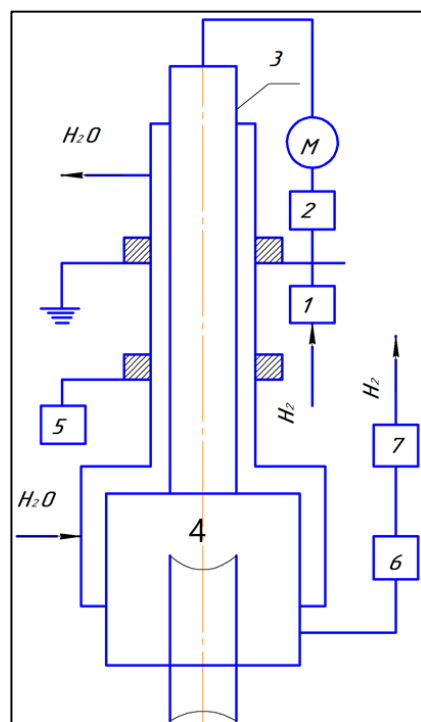


Рисунок 5 - Схема установки для осуществления плазмохимических реакций солей металлов с водородом: 1 - система запуска и регистрации; 2 - никелевый нагреватель для очистки водорода; 3 – реактор; 4 - тигель для загрузки исследуемого материала; 5 - ВЧЕ генератор ЛДГ-12; 6 – ловушка; 7 - вакуумный пост.

В главе 3 «Безотходные технологии газификации угля. Переработка свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур восстановительными газами газификации угля Фан-Ягнобского месторождения», основываясь на принципе, что уголь является одновременно ценным химическим сырьём и эффективным теплоносителем, была развита концепция безотходного использования угля в рамках представленной технологии совмещённого производства тепла и химических веществ. Осуществляется газификация чистого углерода, полученного от угля предварительным выделением всех сопутствующих углероду компонентов, то есть летучих и смолистых веществ, которые после охлаждения используются по своим назначениям, в технологическом цикле процесса газификации твердого топлива.

Представленные безвыбросные технологии совмещённого производства химических веществ и тепла позволяют получить восстановительные газы для металлургических процессов, газы для энергетических установок и синтез-газ для производства химических веществ. В данных технологиях образующиеся газы не рассматриваются, как для использования в отдельных целях, они обобщённо рассматриваются, как химические газовые вещества - носители определённого количества энергии, способные после отдачи этого количества энергии превратиться в обычный химический продукт или сырьё для производства других веществ.

Технология совмещённого производства синтез-газа и тепла газификацией угля Фан-Ягнобского месторождения

Основной принцип предложенных нами технологий получения тепла и химических веществ заключается в том, чтобы до газификации углерода очистить его от всех сопутствующих компонентов, то есть провести так называемое “облегчение угля”, выделенные компоненты использовать по их прямому назначению с предварительным снятием их тепла, и провести газификацию чистого углеродного материала окислителями. Проведение химического процесса на чистых веществах, по сравнению многокомпонентными, всегда обеспечено более достоверными и точными параметрами, процесс становится легко управляемым и экологически чистым, экономически малозатратным из-за уменьшения объёмов оборудования, реакционных потоков и других факторов, связанных с масштабом химико-технологического производства и его управлением.

На рисунке 6 приведена принципиальная технологическая схема совмещённого способа газификации угля для производства тепла и химических веществ, где процесс газификации угля первоначально ориентирован на получение газов для производства химических продуктов.

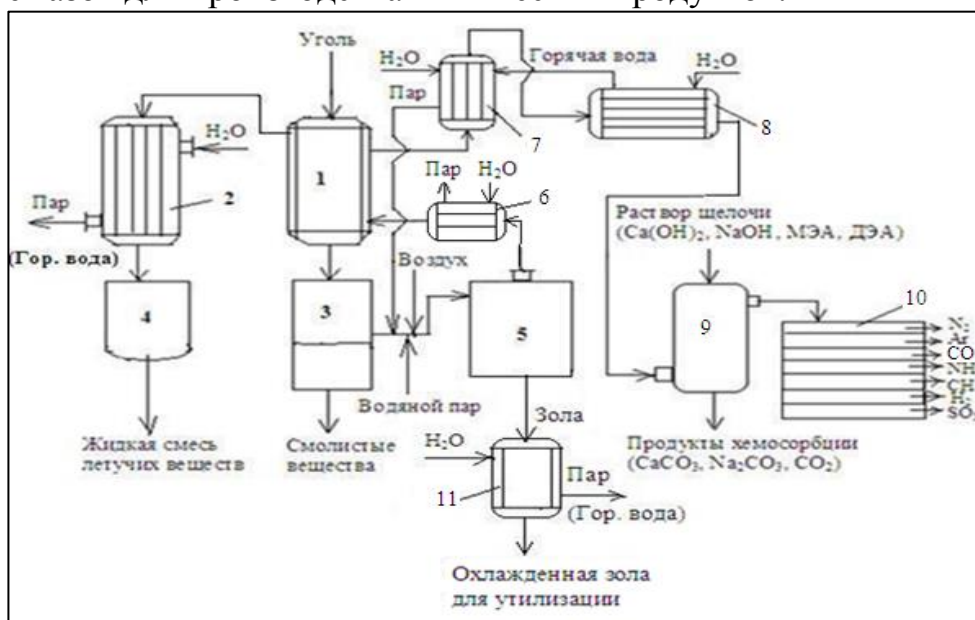
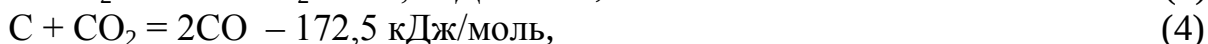
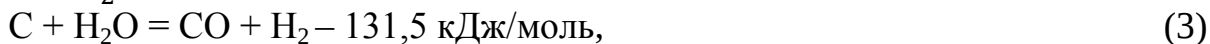


Рисунок 6 - Технологическая схема газификации угля для совмещённого производства тепла и химических веществ: 1 - тепловой реактор угля; 2, 8, 11 - теплообменники-холодильники; 3 - отделитель смолистых веществ от углерода; 4 - сборник жидких летучих веществ; 5 – газогенератор; 6, 7 - котлы-утилизаторы тепла; 9 - абсорбер диоксида углерода; 10 - мембранный разделитель смеси газов.

Сущность предложенной технологии газификации угля выражается в следующем: до газификации уголь в тепловом реакторе (1) нагревается до 700°C теплом газов от газификации, при температурах до 350°C от угля отделяются летучие вещества, которые охлаждаются в холодильнике (2) и утилизируются. При температурах до 500-550°C из угля выделяются все смолистые вещества, которые в разделителе (3) отделяются от углеродистого вещества. В газогенераторе (5) газифицируется чистое углеродистое вещество воздухом, водяным паром или паровоздушной смесью при температурах 1000-

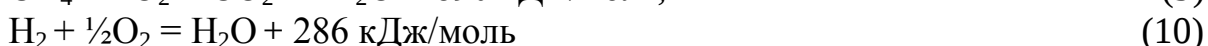
1100°C. Применяя соответствующий окислитель углерода можно получить генераторский газ нужного состава. При этом протекают следующие характеристические реакции:



Как следует из технологической схемы рисунка 6, тепло газов газификации углерода используется на разных стадиях производства, после отдачи тепла генераторский газ подвергается процессу абсорбции CO_2 растворами щелочей и далее методом мембранного разделения из его состава выделяют отдельные чистые газы. Образующийся пар за счёт теплоты генераторского газа используется для газификации углеродистого вещества и в других технологических целях.

При газификации 1000 кг угля вышеприведённого состава получены 3430 м³ генераторского газа с общим содержанием теплотворных газов (CO , CH_4 и H_2) 61,0% против 39,0% для (CO_2 , H_2O и N_2), общая теплотворность газа 45036,0 МДж, что эквивалентно 12520 кВтч электроэнергии, когда при прямом сжигании 1000 кг угля можно будет получать всего 7500 кВтч электроэнергии. Кроме того, выделены 9,8 кг летучих веществ, 45 кг смолистых веществ и 53 кг золы, образуется также 2290 кг насыщенного водяного пара. При разделении 3430 м³ смеси газов образуются чистые газы в объёмах, м³: CO_2 - 72,03; CO - 737,45; CH_4 - 665,42; H_2 - 679,14; H_2O - 85,75; N_2 - 1190,21; H_2S - 10,29.

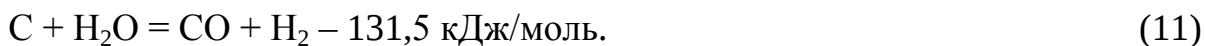
Во втором варианте предложенной технологии газификацией угля получен энергетический газ, применяемый для работы тепловых установок. Из 1 кг угля образуется 3,43 м³ энергетического газа, при его сжигании по реакциям:



расходуется 8,254 м³ воздуха и образуется 11,044 м³ дымового газа следующего состава, объём. %: CO_2 - 12,7; H_2O - 18,2 и ($\text{N}_2 + \text{Ar}$) - 69,1. Разделение данного количества дымового газа после снятия его тепла позволяет получить соответствующие количества отдельных газов.

Технология получения восстановительного газа для металлургических процессов

Обычно в качестве восстановительных газов в металлургии используют H_2 , CO и CH_4 . Упрощение процессов газификации угля и использования восстановительных газов для получения металлов можно достичь, если получить только водяной газ ($\text{H}_2 + \text{CO}$) и использовать этот газ в качестве восстановительного реагента в металлургических процессах. Чистый водяной газ образуется при газификации чистого углерода водяным паром по реакции:



С учётом реакции (11) предложена технология получения водяного газа ($\text{H}_2 + \text{CO}$) газификацией угля при соотношении $\text{C} : \text{H}_2\text{O} = 1:1$, схема которой приведена на рисунке 7. На получение восстановительного газа из 1000 кг угля расходуется 1215 кг водяного пара и образуется 135 кг или 1512 м³ H_2 , 1890 кг или 1512 м³ CO , в общем 3024 м³ водяного газа состава, объём. %: H_2 - 50; CO - 50. При удельной теплотворности водорода 12762 кДж/м³ и оксида углерода 12630 кДж/м³ данное количество восстановительного газа позволяет получить 10673,2 кВт-ч электроэнергии.

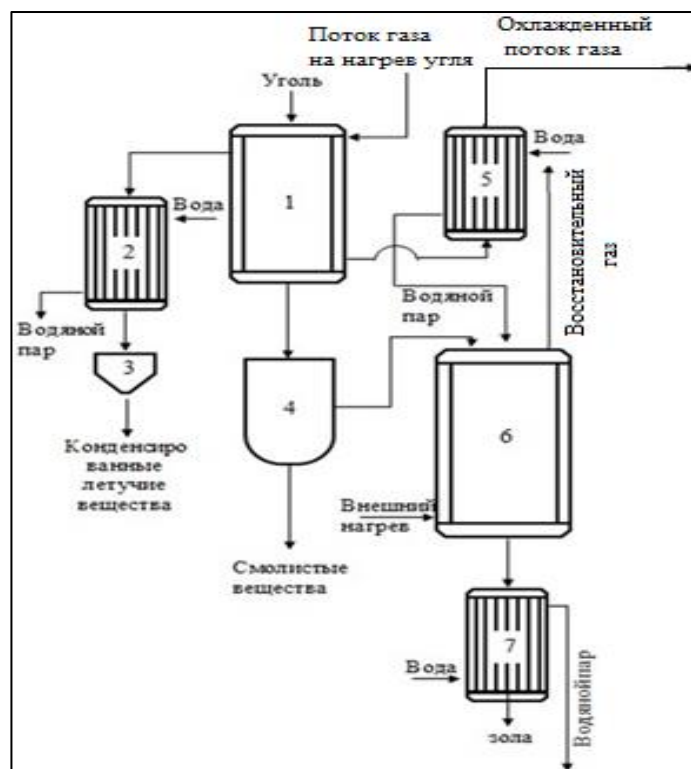


Рисунок 7 - Технологическая схема получения восстановительного водяного газа (CO-H_2) газификацией угля: 1 - реактор нагрева угля; 2, 5, 7 - теплообменники-холодильники; 3 - сборник жидких летучих веществ; 4 - разделитель углеродистого вещества и смолы; 5 - газогенератор для получения восстановительного газа.

Технология пирометаллургической переработки свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур восстановительным водяным газом

Предложена технология пирометаллургической переработки концентрата Кони Мансур восстановительным водяным газом, полученным газификацией угля Фан-Ягнобского месторождения. Схема технологии показана на рисунке 8. Газификация угля и получение восстановительного газа осуществляются, как описано выше.

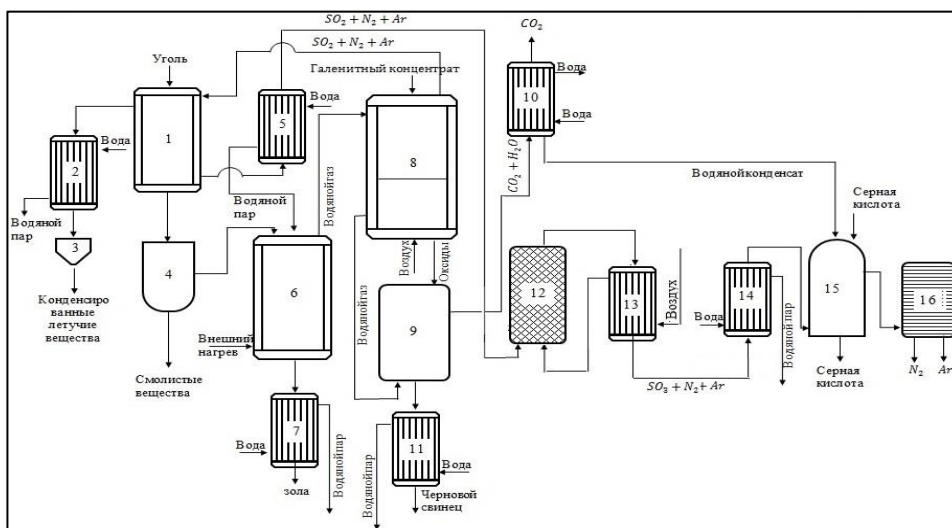
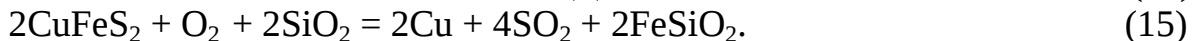
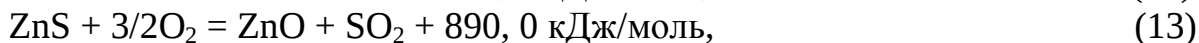
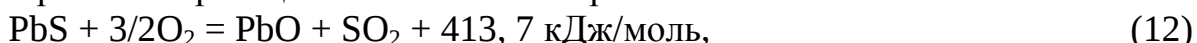


Рисунок 8 - Технологическая схема пирометаллургической переработки свинцово-цинковых концентратов Кони Мансур восстановительным водяным газом: 1 - реактор предварительного нагрева угля; 2, 5, 7, 10, 11, 14 - теплообменники-холодильники; 3 - сборник жидких летучих веществ; 4 - разделитель кокса и смолистых веществ угля; 6 – газогенератор; 8 - пирометаллургический реактор; 9 - восстановительный реактор продуктов переработки концентрата; 12 - реактор окисления сернистого ангидрида до серного ангидрида; 13 – воздухонагреватель; 15 - абсорбер получения серной кислоты или олеума; 16 - мембранный газовый разделитель.

Пирометаллургическую переработку концентрата Кони Мансур предлагается осуществлять в две стадии. На первой стадии осуществляется окисление минералов концентрата кислородом воздуха, а на второй стадии - восстановление продуктов окисления минералов концентрата восстановителями (газами CO и H_2), полученными газификацией углеродистого материала водяным паром.

Окисление свинцово-цинкового концентрата осуществляется кислородом воздуха в верхней ступени реактора (8), который через стенку нагревается до температуры 1050°C теплом восстановительного газа из газогенератора (6). При этом протекают реакции окисления минералов:



Из межкорпусного пространства окислительного реактора (8) восстановительный газ, нагревая воздух, поступающий противотоком, для окисления минералов концентрата, охлаждается до температуры 300°C и с данной температурой подаётся в нижнюю часть восстановительного реактора (9), куда также, нагревая воздух, поступают продукты окисления минералов концентрата. В восстановительном реакторе с учётом выделяемого тепла восстановительных реакций температура реакционной среды восстановления свинца поддерживается на уровне $350\text{--}380^\circ\text{C}$. В реакторе протекают реакции восстановления оксида свинца:



Смесь H_2O и CO_2 из реактора восстановления свинца (9) поступает в холодильник (10), где из ее состава выделяют водяной конденсат, а CO_2 направляется в хранилище.

Термодинамическая возможность протекания реакций окисления и восстановления минералов состава свинцово-цинкового концентрата широко исследована в литературе. По результатам исследований И.Р. Полывянного, рассчитанные значения энергии Гиббса ΔG (в кДж/моль) и логарифма коэффициента равновесия $\lg K_p$ для реакций (12) и (16) при различных температурах характеризуются данными таблиц 1 и 2.

Таблица 1 - Термодинамические параметры реакции окисления галенита согласно уравнению (12)

T, °C	400	500	600	700	800	900	1000	1100
$-\Delta G, \text{кДж/моль}$	372,02	354,92	346,73	338,55	330,09	321,67	313,13	304,69
$\lg K_p$	118,1	101,37	86,82	71,06	67,37	59,94	53,76	48,5

Рентгенографические и термогравиметрические исследования установили следующую последовательность реакции $\text{PbS} + \text{O}_2 = \text{Pb} + \text{SO}_2$ и $\text{Pb} + 1/2\text{O}_2 = \text{PbO}$.

Таблица 2 - Термодинамические параметры реакции (16)

T, °C	300	400	500	600	700	800	900	1000
$-\Delta G, \text{кДж/моль}$	55,62	57,04	61,30	65,49	69,62	73,75	77,92	82,16
$\lg K_p$	20,07	18,52	17,13	16,40	15,64	15,02	14,32	14,11

В реакционной зоне окислительного реактора (9) образуется многокомпонентная газовая смесь, состоящая в основном из SO_2 , N_2 , Ar и других примесей состава воздуха. Данная смесь с температурой до 1000°C подаётся в межкорпусное пространство реактора (1) для нагрева угля до температуры 700°C , в котле-утилизаторе (5) снимается часть её тепла и с температурой до 400°C подаётся в реактор окисления сернистого газа (12), куда также подаётся нагретый воздух. В реакторе (12) на поверхности металлического катализатора осуществляется окисление SO_2 до SO_3 при температурах до 550°C по реакции:



Газовая смесь с температурой до 550°C поступает в воздухонагреватель (13), где нагревает воздух, подающийся для окисления SO_2 , до температур $380-400^\circ\text{C}$ и, после охлаждения в холодильнике (14), подаётся в абсорбер (15), куда также поступает водяной конденсат из холодильника (10), для осуществления реакции:



После отделения от SO_3 газовая смесь, состоящая из N_2 , Ar и других инертных газов, разделяется на газовом разделителе (16) на чистые газы.

Черновой свинец выводится из реактора восстановления (9) и после охлаждения в холодильнике (11) отводится на склад.

При реализации данной технологии на восстановление 1000 кг свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур расходуется всего 43,112 м³ восстановительных газов СО и Н₂ и образуется 801,41 кг чернового свинца. Также попутно образуются 830,92 кг Н₂SO₄ и 1398,45 м³ инертных газов N₂+Ar. При получении 3024 м³ восстановительного газа из 1000 кг угля этим количеством водяного газа можно восстановить 27,95 т свинца из оксида, что свидетельствует об эффективности использования данной технологии для промышленного производства переработки галенитсодержащих концентратов.

Закономерности протекания пирометаллургической переработки свинцово-цинковых концентратов газами

Переработка свинцово-цинковых концентратов газами является сложным гетерогенным процессом, зависящим от многих диффузионных параметров, таких, как размеров частиц, способа перемешивания частиц с газами (неподвижный слой частиц и движение газа по межзерновым пустотам, турбулентное перемешивание частиц с газом, кипящий слой твёрдых частиц в потоке газа и т.п.), поэтому для характеристики диффузионного переноса веществ используют постоянные безразмерные критерии, характеризующие функциональные зависимости параметров свойств газов и их движущегося потока:

$$Nu = \beta \cdot l / D_m = l / \delta; Pr = \nu / D_m; Re = u \cdot l / \nu, \quad (20)$$

где: Nu – диффузионное число Нуссельта, Pr – диффузионное число Прандтля, Re – число Рейнольдса, l - размер частицы или её гидравлический радиус, ν - кинематическая вязкость газа.

Критерии (20) позволяют, используя принцип гидродинамического подобия, определить характеристические параметры переноса газов реагентов от потока среды к поверхностям частиц концентрата и продуктов его окисления и оптимизировать их значения для повышения производительности переработки свинцово-цинкового концентрата восстановительными газами.

Обычно определяемой величиной для расчётов внешнего массопереноса является коэффициент массоотдачи β , значение которого можно найти из критерия Нуссельта. Следовательно, число Нуссельта Nu можно считать основным определяющим гидродинамическим параметром для характеристики потока газа в объёме перерабатывающей твёрдо-газовой смеси.

Перенос реагента к поверхности и в объёме зернистых частиц концентрата и продуктов его окисления является нестационарным процессом по времени t , поэтому распределение концентрации веществ в объёме потока по времени описывается уравнением:

$$dC/dt + u \cdot \text{grad } C = D \cdot \Delta^2 C. \quad (21)$$

Поскольку на поверхности частиц концентрата скорость потока газа из-за образования пограничного слоя толщиной δ_0 равняется нулю, то есть $u=0$, то при таких условиях массообмен между газом и поверхностью частиц осуществляется молекулярной диффузией и уравнение нестационарности процесса по времени примет вид:

$$dC/dt = D \cdot \Delta^2 C. \quad (22)$$

Так как изменение концентрации по координатам y и z ничтожно мало, то пренебрегая ими можно получить уравнение изменения концентрации реагента по времени t в виде:

$$dC/dt = D \cdot d^2C/dx^2. \quad (23)$$

Уравнение (23) выражает изменения концентрации реагента и по времени и по координатам объёма реакционной зоны взаимодействия газа с минералами твёрдых веществ не только на поверхности отдельной твёрдой частицы, но и в межзерновой пористой структуре зернистого слоя твёрдых частиц. Однако при этом зернистый слой твёрдых частиц с межзерновой структурой необходимо принимать, как квазигомогенную среду, и диффузию реагентов в этом слое следует характеризовать эффективным коэффициентом диффузии D_9 , значение которого обычно определяют экспериментальным путём.

При стационарном режиме переработки частиц концентрата и продуктов его окисления газами скорость реакции можно выразить через изменения степени извлечения главного компонента состава концентрата, в данном случае свинца из галенита, по времени, или через изменения степени расхода эквивалентного количества реагента-газа по времени. Тогда, уравнение материального баланса на выходе реактора в общем виде записывается приравниванием выражения массопереноса в зонах взаимодействия газов с концентратом со скоростью химической реакции, как:

$$\beta(C_0 - C) = b \cdot r(C, T). \quad (24)$$

Аналогичным образом выражается уравнение теплового баланса реактора переработки концентрата газами:

$$\gamma(T - T_0) = h \cdot V \cdot r(C, T) \pm Q. \quad (25)$$

В уравнениях (24) и (25) $\beta = u/V$ - коэффициент массопереноса, $(m^3/c)/m^3$; u - объёмная скорость потока газа, m^3/c ; V - объём реактора, m^3 ; C_0 - концентрация окислительного или восстановительного газа в ядре потока на входе в реактор; C - текущая концентрация газа; b - стехиометрический коэффициент реакции; $r(C, T)$ - скорость извлечения основного компонента в единице объёма реактора, зависит от концентрации реагирующих веществ и температуры процесса окисления концентрата или восстановления продуктов его окисления; γ - теплоёмкость единицы объёма потока газа и концентрата; T - температура зоны реакции; T_0 - температура потока на выходе из реактора; h - тепловой эффект реакции извлечения свинца; Q - подводимое или отводимое количество тепла в зону реакции.

К настоящему времени кинетики реакций окисления концентрата Кони Мансур кислородом и восстановления продуктов его окисления водородом и оксидом углерода не исследованы и не определены виды кинетических уравнений. Задача исследования кинетики указанных реакций также не ставилась при выполнении данной работы, поэтому выражение скорости реакции $r(C, T)$ можно представить в виде:

$$W = dC/dt = K \cdot f(C), \quad (26)$$

где: W - скорость реакции, как изменение концентрации реагента по времени; K - константа скорости реакции; $f(C)$ - функциональная зависимость скорости

реакции от концентрации основного реагента. Для реакции первого порядка $f(C)=C$.

Константа скорости реакции K определяется по уравнению Аррениуса, как:

$$K = K_0 \cdot \exp(-E/RT), \quad (27)$$

где: K_0 - предэкспоненциальный множитель, учитывающий удельную скорость реакции в нормальных условиях; E – энергия активации реакции; $R = 8,284$ кДж/(моль·К) - газовая постоянная; T - температура реакции, К.

Поскольку в стационарных условиях в каждый момент времени реакции скорость реакции равняется скорости массопереноса в зону реакции, то приравнявая уравнения (23) и (26), получим:

$$D \cdot d^2C/dx^2 = K \cdot f(C). \quad (28)$$

Если принять безразмерными величины координат $x=x/l$ и $c=C/C_0$, преобразуя уравнение (28), получим:

$$d^2c/dx^2 = \varphi^2 \cdot f(c), \quad (29)$$

или для реакции первого порядка:

$$d^2c/dx^2 = \varphi^2 \cdot c, \quad (30)$$

где $\varphi = \sqrt{K/D}$ - модуль Тиле, характеризующий отношение времени массопереноса l^2/D к времени реакции K^{-1} .

Анализом значения модуля Тиле можно определить стадию, лимитирующую скорость реакции переработки свинцово-цинкового концентрата газами. При $\varphi > 1$ скорость процесса переработки твёрдых частиц концентрата газами лимитируется диффузией реагента к поверхности твёрдых частиц, а при $\varphi < 1$ медленной стадией процесса является химическая реакция взаимодействия минералов с газами, то есть скорость процесса лимитируется кинетической стадией.

В главе 4 «Гидрометаллургическое азотнокислотное выщелачивание свинцово-цинковых концентратов. Кинетика, моделирование и оптимизация технологических процессов» представлены результаты кинетических исследований свинцово-цинковых концентратов Кони Мансур и Бале.

На рисунке 9 приведены кинетические зависимости степени извлечения свинца из концентрата Кони Мансур от времени перемешивания при разных концентрациях кислоты и разных температурах. Из них следует, что повышение температуры и концентрации кислоты увеличивают степень извлечения свинца, чем больше значения этих параметров, тем меньше времени переработки концентрата потребуется для достижения определённого значения степени извлечения свинца. Наблюдается общая закономерность для всех вариантов исследования: при всех концентрациях кислоты во все времена перемешивания смеси концентрата с раствором кислоты повышение температуры увеличивает степень извлечения свинца из концентрата.

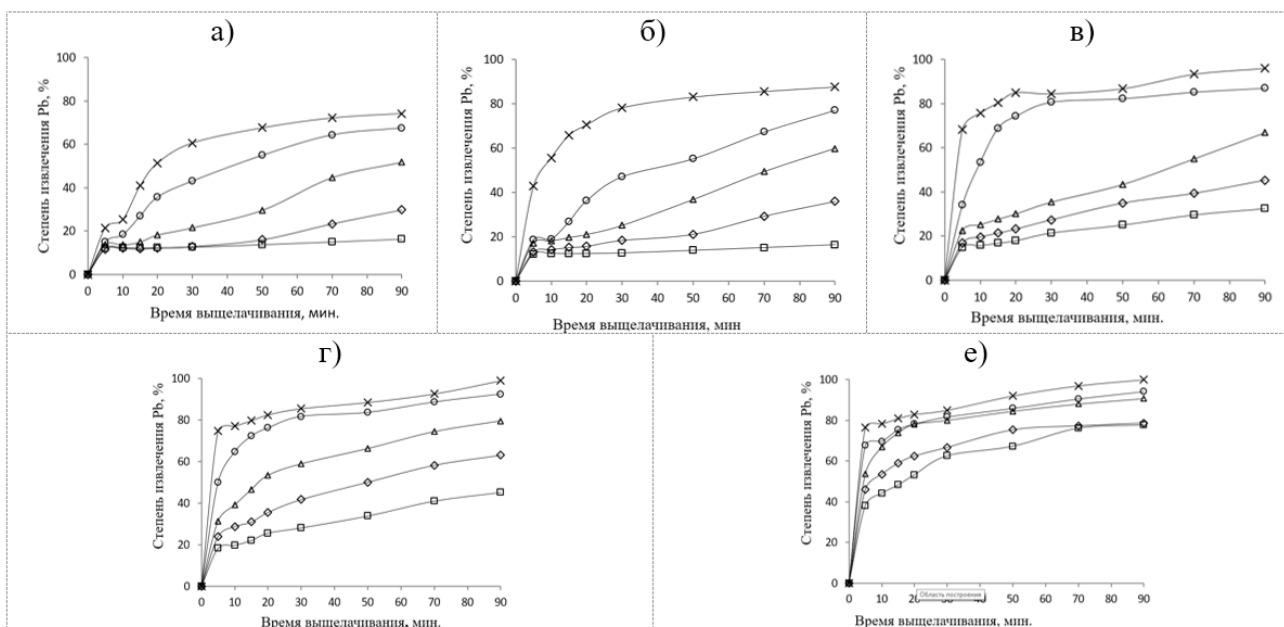


Рисунок 9 - Зависимости степеней извлечения свинца из концентрата Кони Мансур от времени при температурах: $\square$ 25°C; $\diamond$ 35°C; $\triangle$ 45°C; $\circ$ 55°C; $\times$ 65°C и концентрациях кислоты: а) 0,5М, б) 1,0М, в) 1,5М, г) 2,0М и е) 3,0М.

На рисунке 10 представлены зависимости изменения степеней извлечения свинца из концентрата Кони Мансур по времени от концентрации кислоты. Эти результаты также подтверждают достоверность оптимальных кинетических параметров, определённых в зависимостях рисунка 9.

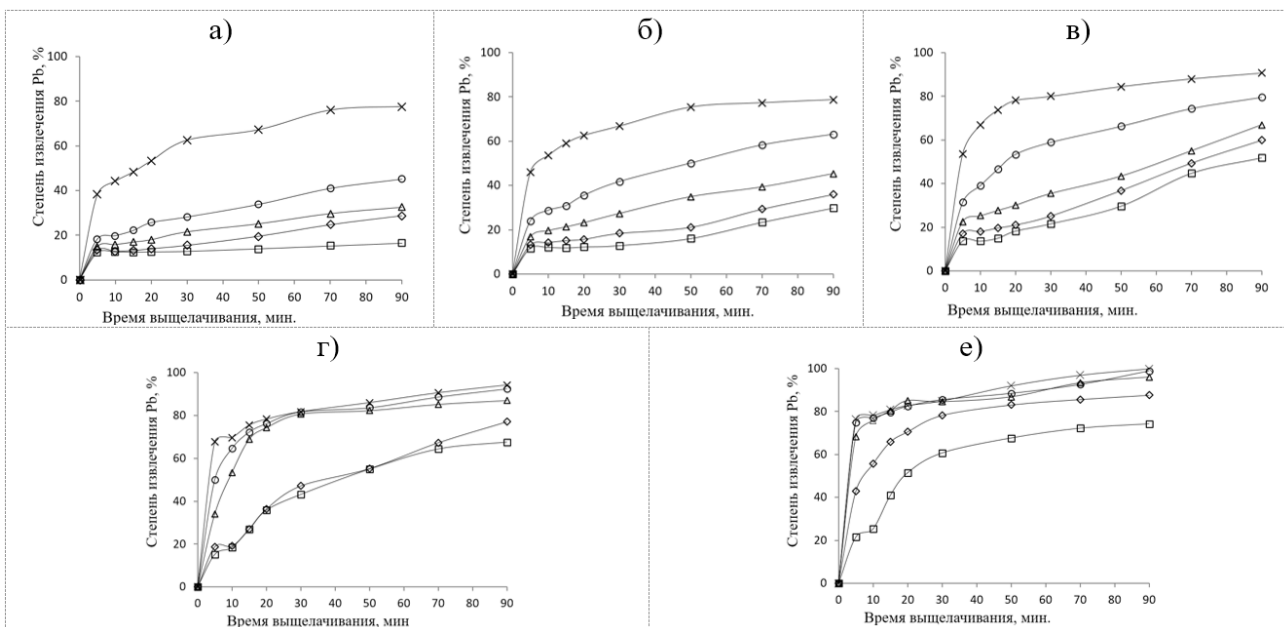


Рисунок 10 - Зависимости степеней извлечения свинца из концентрата Кони Мансур по времени от концентрации азотной кислоты: $\square$ 0,5М; $\diamond$ 1,0М; $\triangle$ 1,5М; $\circ$ 2,0М; $\times$ 3,0М при температурах а) 25°C, б) 35°C, в) 45°C, г) 55°C и е) 65°C.

Аналогичные кинетические исследования были проведены и с концентратом Бале. На рисунках 11 и 12 представлены зависимости степеней извлечения свинца по времени при варьировании значений температуры и концентрации кислоты. По сравнению с кинетическими данными концентрата Кони Мансур, различия выражаются в количественных показателях: за исключением зависимостей рисунка 9а, где в исследованиях использована кислота с концентрацией 0,5М, при остальных концентрациях кислоты скорость реакции растворения свинца в растворах HNO_3 более ускоренная в начальные сроки переработки концентрата.

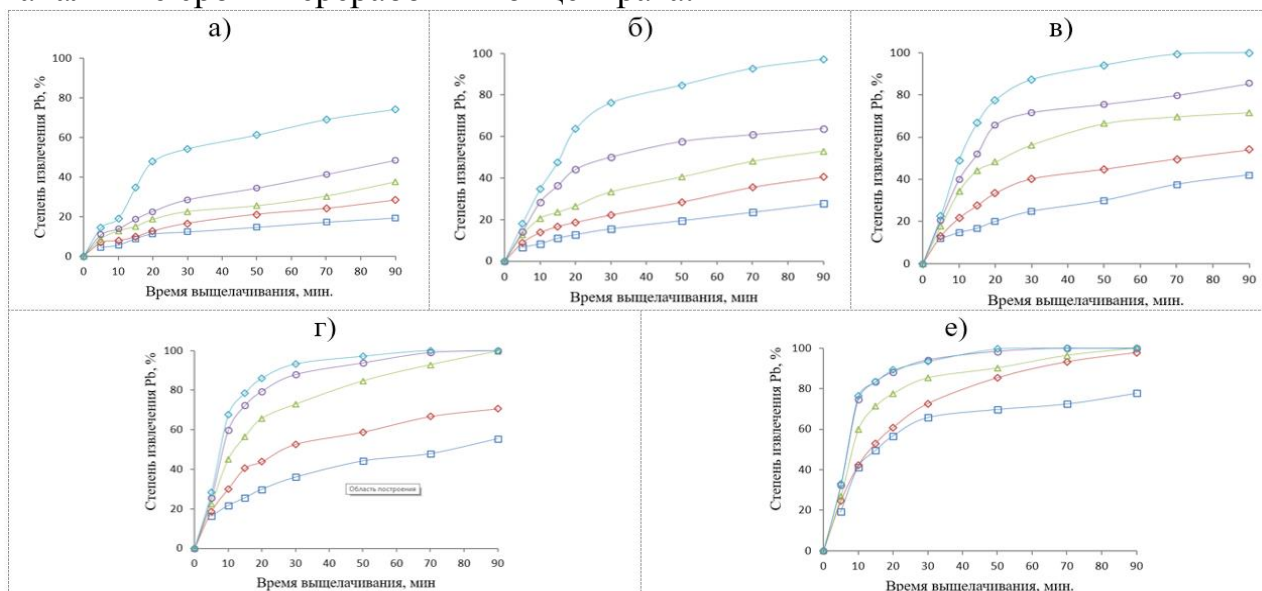


Рисунок 11 - Зависимости степеней извлечения свинца из концентрата Бале по времени при температурах: $\square$ 25°C; $\diamond$ 35°C; $\triangle$ 45°C; $\circ$ 55°C; $\times$ 65°C и концентрациях кислоты: а) 0,5М, б) 1,0М, в) 1,5М, г) 2,0М и е) 3,0М.

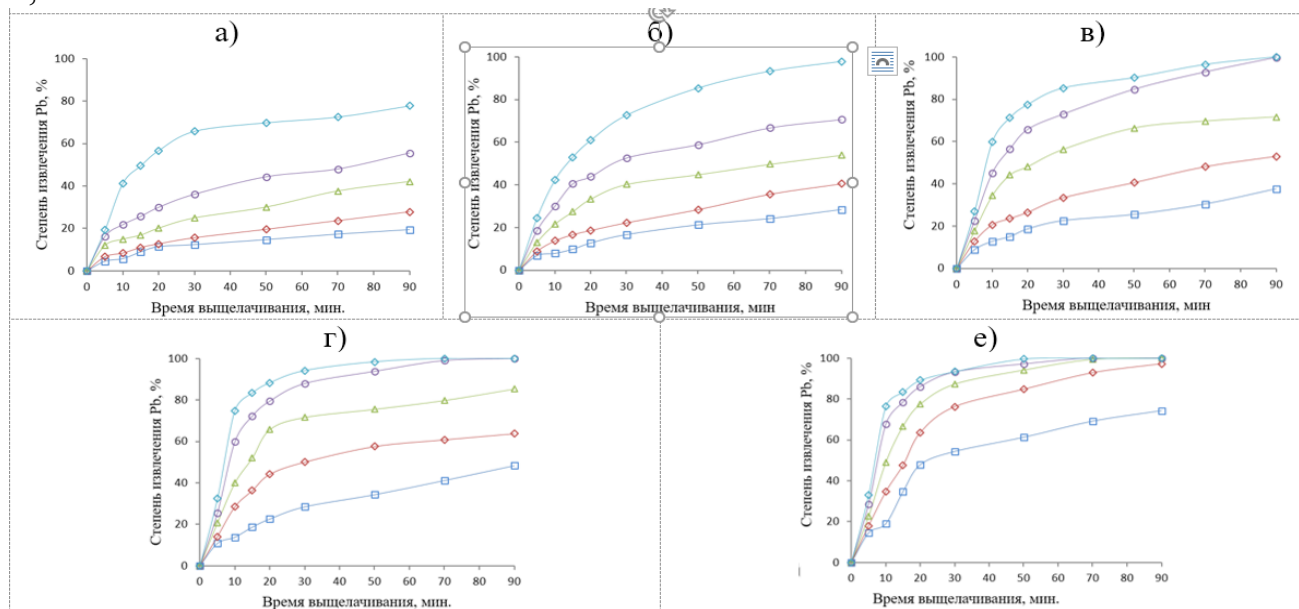


Рисунок 12 - Зависимости степеней извлечения свинца из концентрата Бале по времени от концентрации азотной кислоты: $\square$ 0,5М; $\diamond$ 1,0М; $\triangle$ 1,5М; $\circ$ 2,0М; $\times$ 3,0М при температурах: а) 25°C, б) 35°C, в) 45°C, г) 55°C и е) 65°C.

Обобщающие зависимости степеней извлечения свинца при продолжительности процесса выщелачивания 90 минут для всех концентраций кислоты и значений температур процесса переработки концентратов показаны на рисунке 13. Процесс выщелачивания галенита в растворе азотной кислоты очень чувствителен к температуре. Повышение температуры во всех вариантах исследований приводит к существенному увеличению степени извлечения свинца из концентрата. Уже при 45°C при использовании кислоты с концентрацией 3,0М и при 55°C для кислоты с концентрацией 2,0М степень извлечения свинца достигает максимального значения. При 65°C повышение концентрации кислоты выше 1,5М не приводит к ощутимым результатам. Исходя из этих зависимостей, можно определить, что наиболее оптимальные условия осуществления азотнокислотного выщелачивания свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур можно обеспечить при технологическом режиме переработки концентрата кислотой со следующими параметрами: концентрация кислоты 1,5-3,0М, температура реакции 55-65°C, время переработки концентрата раствором кислоты 70-90 минут, а оптимальными для концентрата Бале являются параметры: температура - 55°C, концентрация кислоты – 1,5-3,0М и время перемешивания - 60 мин.

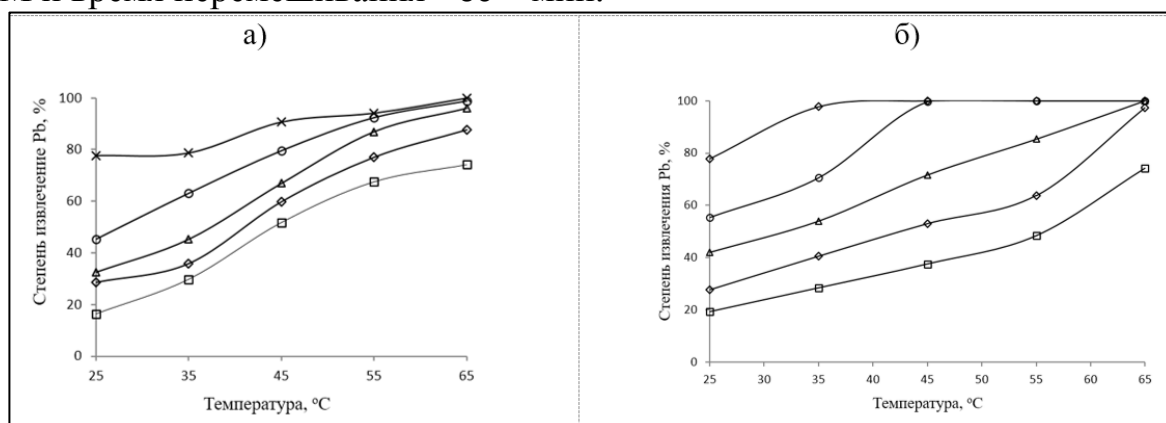


Рисунок 13 - Обобщающая зависимость степени извлечения свинца из концентрата Кони Мансур (а) и концентрата Бале (б) от температуры при использовании кислоты концентрации: $\square$ 0,5М; $\diamond$ 1,0М; $\triangle$ 1,5; $\circ$ 2,0М; $\times$ 3,0М.

Состав и свойства твёрдых остатков свинцово-цинковых концентратов после их азотнокислотного выщелачивания

В результате выщелачивания концентрата изменяются его гранулометрический и химико-минералогический составы. Происходит существенное сокращение и раздробление частиц концентрата, что свидетельствует о поверхностном выщелачивании их компонентов в растворе кислоты согласно механизму сокращающего ядра твёрдых веществ, при их растворении в жидкостях.

Анализы энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии ЭРС (EDX) твёрдых остатков показали, что при низких температурах выщелачивания концентрата в растворе кислоты низкой концентрации свинец был обнаружен в твёрдом остатке, в то время как при высоких температурах выщелачивания концентрата при больших концентрациях кислоты не было найдено никаких

следов свинца. Сравнение рентгенограмм фазового твёрдого остатка концентрата Кони Мансур подтверждает это положение (рисунок 14).

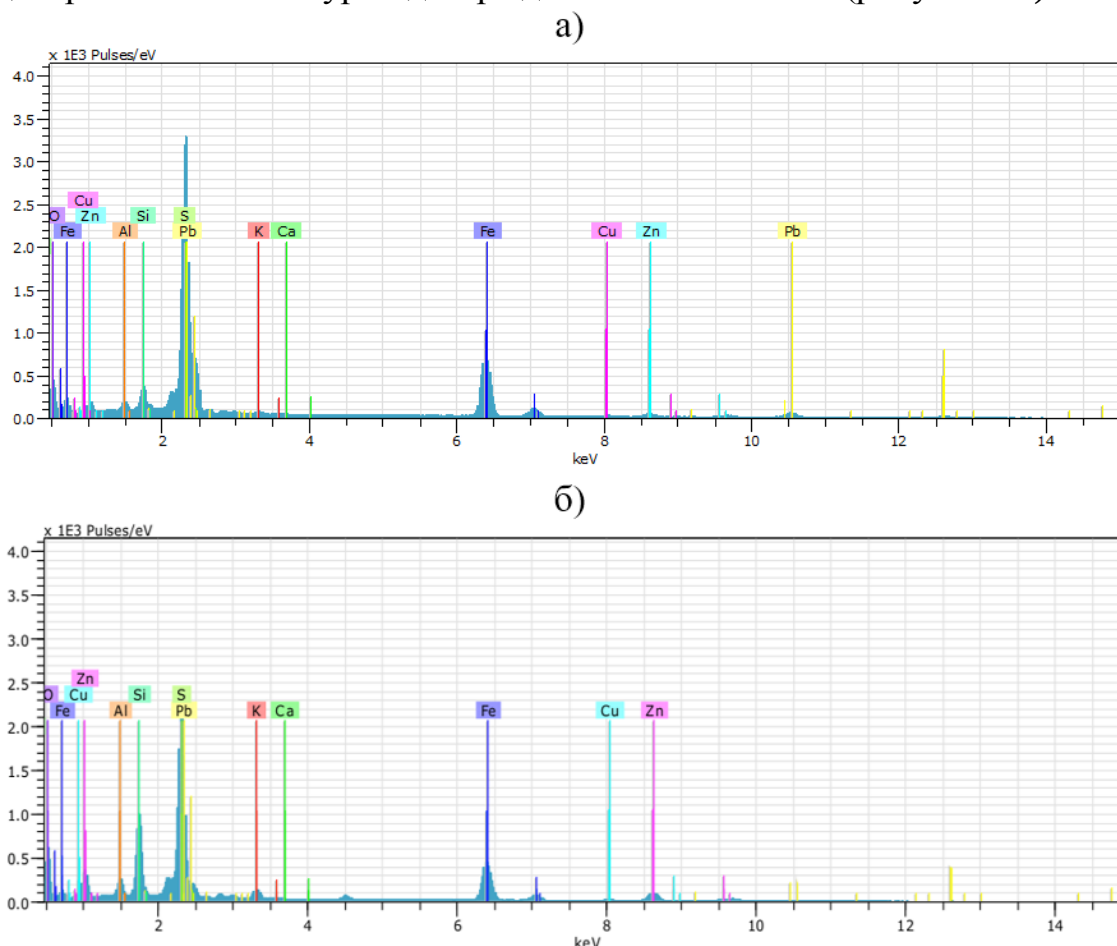


Рисунок 14 - Рентгенограмма фазового состава твёрдого остатка свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур после его выщелачивания в растворе кислоты концентрацией: а) 0,5М при температуре 25°C и б) 3М при температуре 65°C.

На рисунке 15 показано изображение микроструктуры концентратов до выщелачивания и их твёрдого остатка после их выщелачивания в растворе кислоты 3,0М и 65°C. При сравнении видно, что произошли изменения морфологии частиц в результате выщелачивания галенита из структуры концентратов.

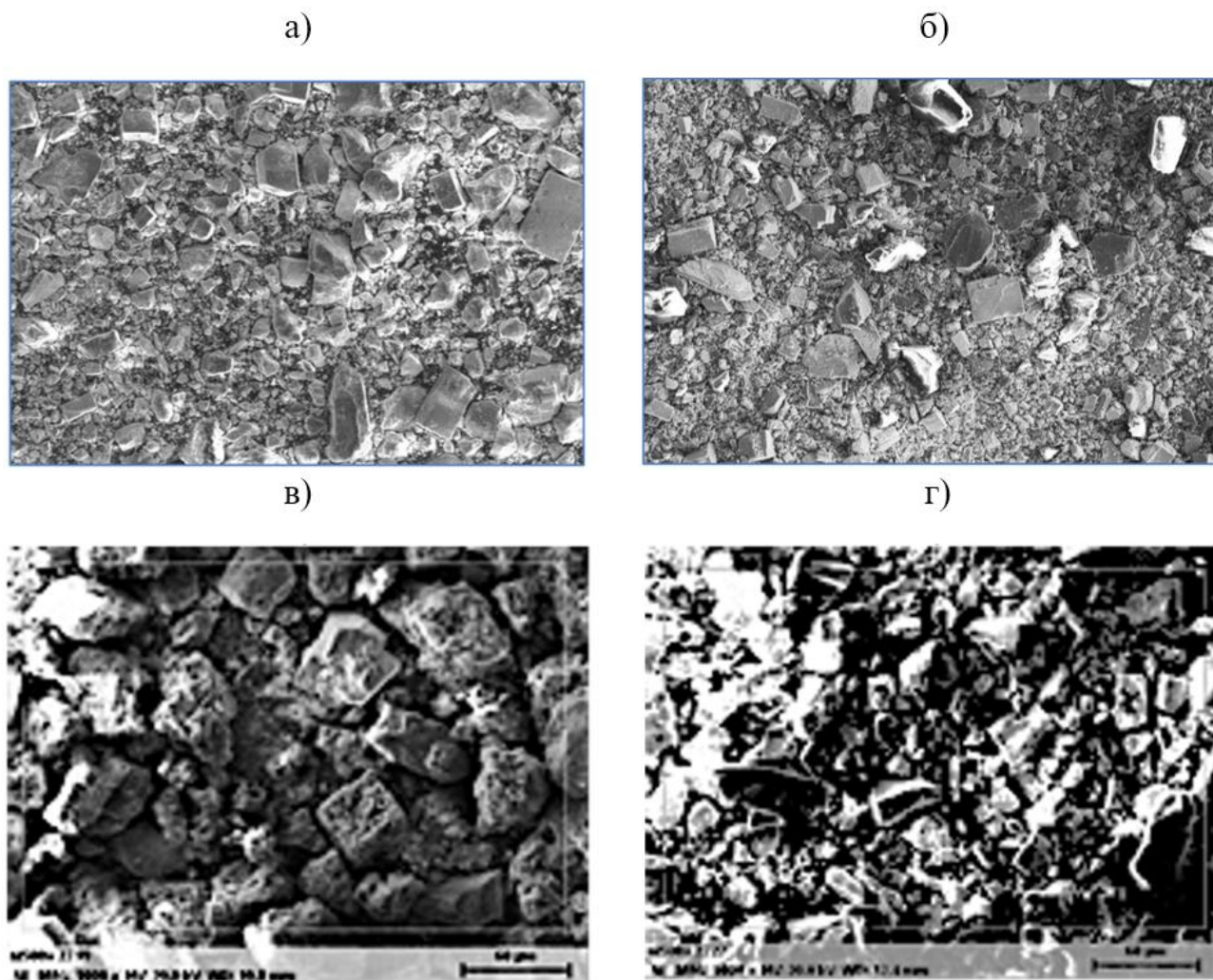


Рисунок 15 - Изображение РЭМ (SEM) концентратов Кони Мансур (а) и Бале (б) до выщелачивания и, соответственно, их твёрдых остатков (в) и (г) после выщелачивания в растворе азотной кислоты концентрацией 3,0 М при температуре 65°C.

На рисунке 16 показаны графики РД (XRD) твёрдого остатка концентрата Кони Мансур при разных условиях реакции выщелачивания. С ростом концентрации кислоты и температуры минералогические фазы концентрата претерпевают существенные превращения. При концентрации кислоты 2,0М и температуре 55°C и, соответственно, при концентрации кислоты 3,0М и температуре 65°C сульфид свинца был исчерпан полностью, а элементарная сера формируется и накапливается на твёрдом остатке. Также на твёрдых остатках обнаружен нитрат свинца, который образуется в результате нитратного выщелачивания. Тем не менее, при более высоких температурах он полностью переходит в раствор из-за хорошей растворимости.

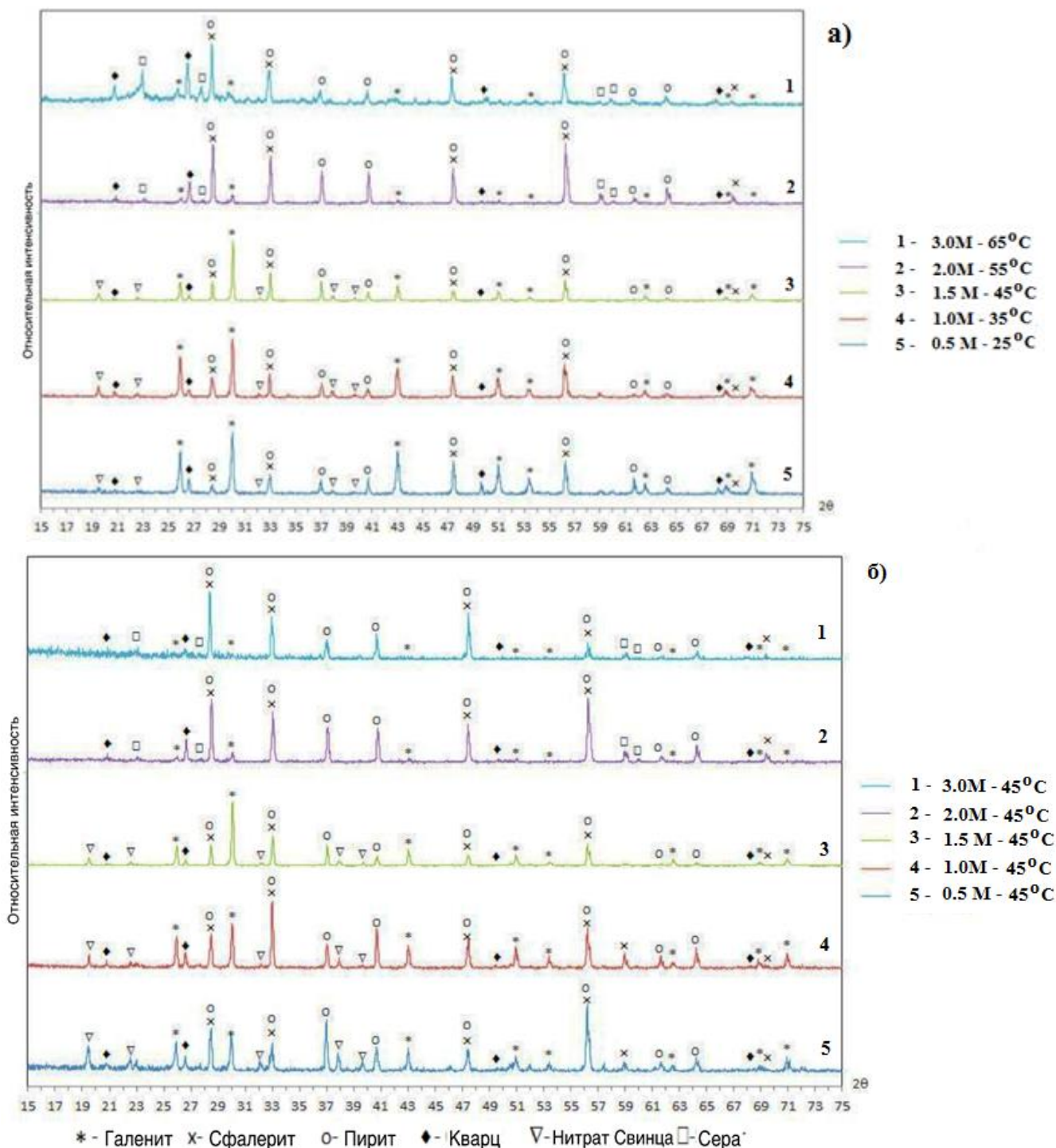


Рисунок 16 - Графики РД (XRD) твёрдого остатка свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур после выщелачивания: а) при концентрации кислоты и температуре: 3,0M и 65°C; 2,0M и 55°C; 1,5M и 45°C; 1,0M и 35°C; 0,5M и 25°C; б) при температуре 45°C и концентрации кислоты: 3,0; 2,0; 1,5; 1,0 и 0,5M.

Аналогичные результаты получены и при исследовании твёрдого остатка концентрата Бале (рисунок 17).

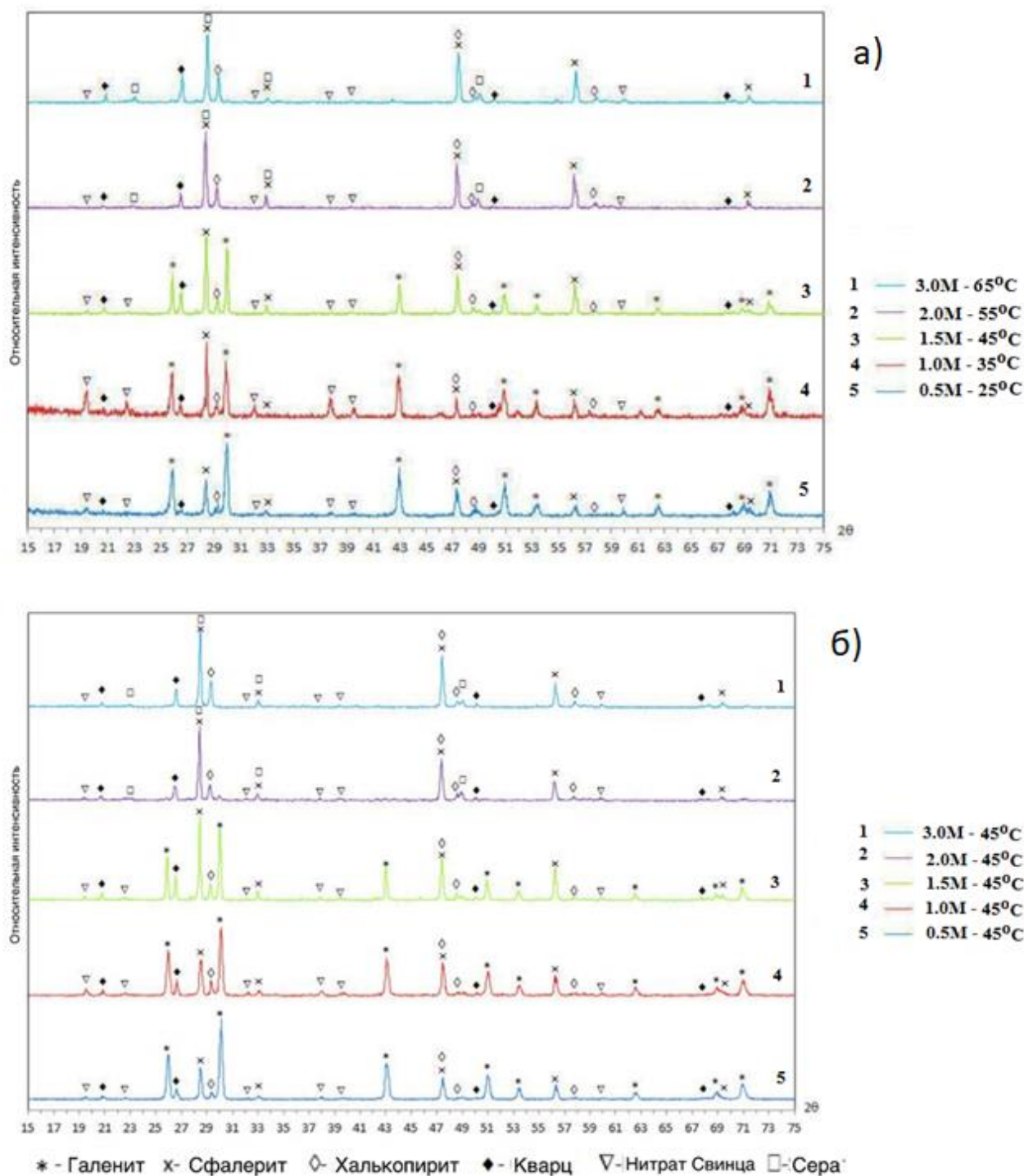


Рисунок 17.- Графики РД (XRD) твёрдого остатка свинцово-цинкового концентрата Бале после выщелачивания: а) при концентрации кислоты и температуре: 3,0М и 65°C; 2,0М и 55°C; 1,5М и 45°C; 1,0М и 35°C; 0,5М и 25°C; б) при температуре 45°C и концентрации кислоты: 3,0М, 2,0М, 1,5М, 1,0М, и 0,5М.

Механизмы реакций и уравнения кинетики азотнокислотного выщелачивания свинцово-цинковых концентратов

Процесс выщелачивания свинцово-цинкового концентрата раствором азотной кислоты можно рассматривать, как гетерогенный процесс

взаимодействия между твёрдым веществом и жидким реагентом. На скорость гетерогенного процесса влияют кинетические и диффузионные факторы.

На рисунке 18 приведены сопоставляющие графики распределения частиц концентратов по размерам до и после их выщелачивания раствором кислоты. Из этих зависимостей видно, что характер распределения размеров идентичный для частиц до и после их выщелачивания, следовательно, частицы сохранили строение после выщелачивания, вымывание галенита и его превращения происходили с их поверхности вглубь. Это даёт основание считать, что выщелачивание минералов концентрата идет согласно механизму сокращающегося ядра твёрдых частиц, где химическая реакция протекает с поверхности, постепенно углубляясь вглубь частиц до полного растворения минералов в растворе кислоты.

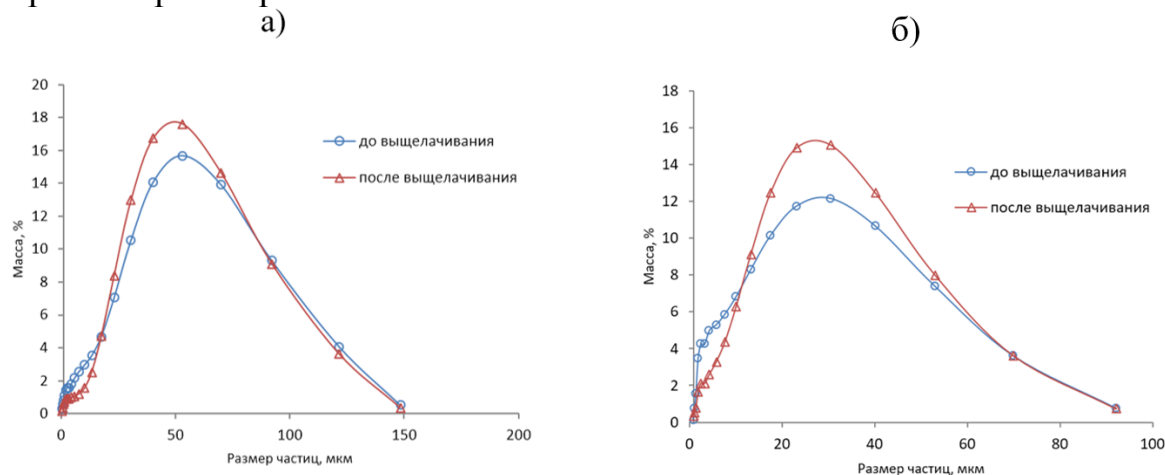
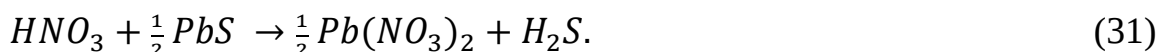


Рисунок 18 - Распределение размеров частиц концентрата Кони Мансур (а) и Бале (б) до и после выщелачивания.

Общую степень переработки концентрата для определения скорости реакции выщелачивания можно оценить по степени превращения галенита по реакции:



Скорость реакции (31) согласно модели сокращающегося ядра для сферических частиц с неизменным размером (рисунок 19) можно выразить, как:

$$-r_B'' = -\frac{1}{S} \frac{dN}{dt} = b k_S C_A^n, \quad (32)$$

где: $-r_B''$ - скорость реакции; S - площадь поверхности частиц, м^2 ; N - количество реагента в твёрдой фазе, моль; t - время переработки, с; b - стехиометрический коэффициент основного реагента в реакции превращения; k_S - константа скорости реакции; C_A - концентрация реагента, моль/дм³; n - порядок реакции.

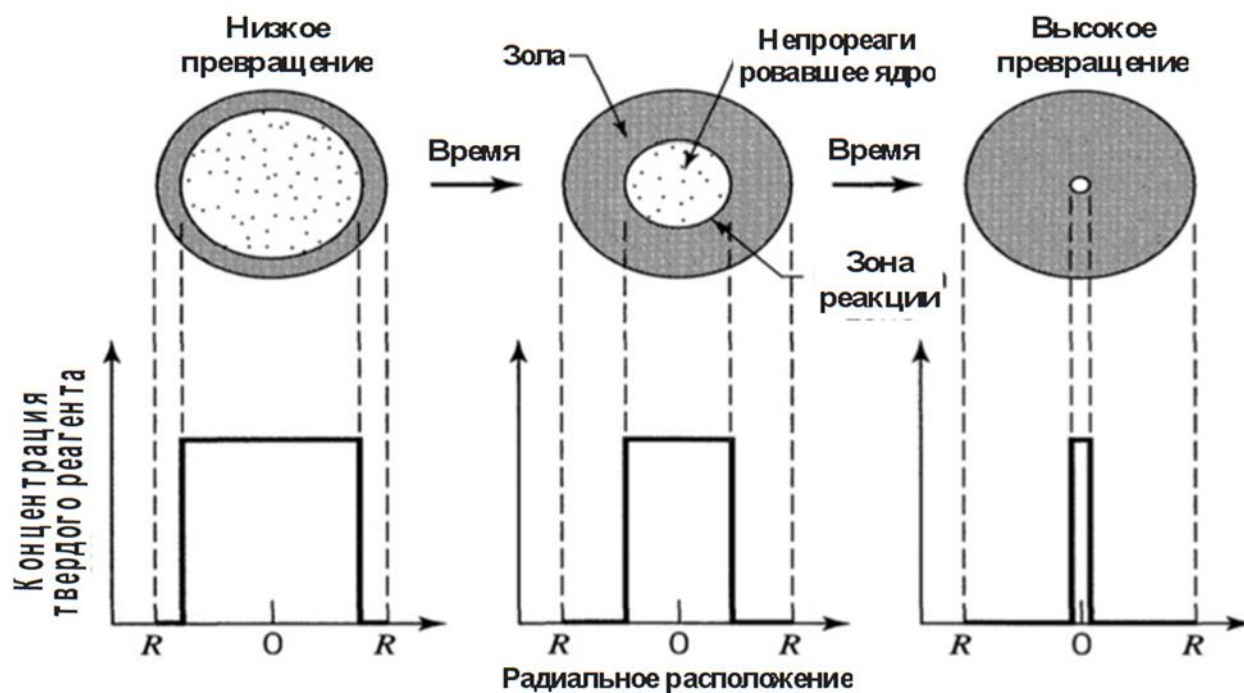


Рисунок 19 - Модель сокращающегося ядра частиц при выщелачивании концентрата.

После определённых преобразований с учётом кинетических параметров найдены уравнения кинетики реакций для концентрата Кони Мансур, как:

$$\ln \tau = \ln(1,567/k_s) - nC_A, \quad (33)$$

а для концентрата Бале:

$$\ln \tau = \ln\left(\frac{0,973}{k_s}\right) - nC_A, \quad (34)$$

где: C_A - концентрация галенита, моль/м³; τ – время реакции, с.

Константа скорости реакции k_s описывается уравнением Аррениуса. На рисунке 20 приведена зависимость константы скорости реакции от величины обратной температуры для концентратов Кони Мансур (а) и Бале (б).

Результаты обработки по 200 экспериментальным данным зависимостей степеней извлечения свинца от времени реакции по уравнениям (33) и (34) показали, что при температуре 45°C изменяется характер протекания реакции, при температурах 45-65°C реакция (31) протекает в кинетической области с энергиями активации 46,8 кДж/моль для концентрата Кони Мансур и 36,23 кДж/моль для концентрата Бале, а при температурах 25-45°C реакция (31) протекает в диффузионной области с энергией активации, соответственно, 12,4 и 12,7 кДж/моль.

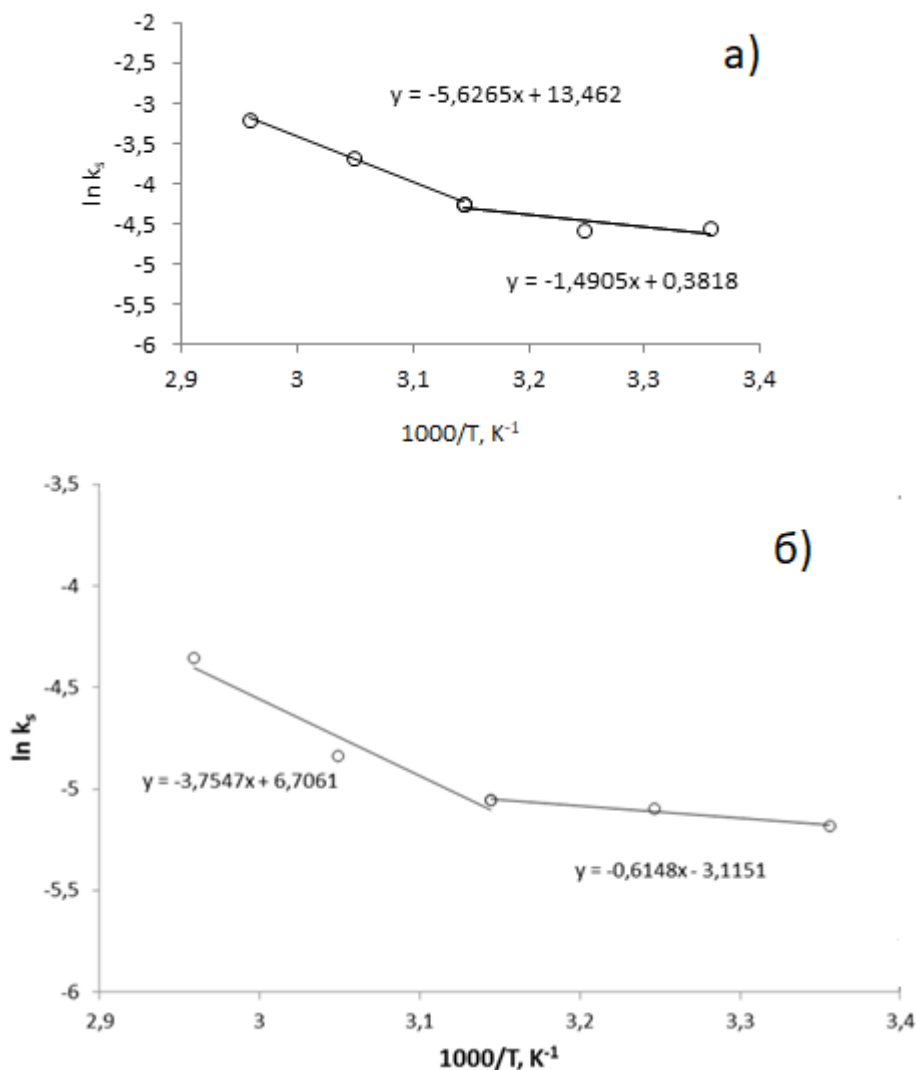


Рисунок 20 - Зависимость константы скорости реакции от величины обратной температуры для концентрата Кони Мансур (а) и Бале (б).

Моделирование и оптимизация процесса азотнокислотного выщелачивания свинцово-цинковых концентратов

Моделирование процесса азотнокислотного выщелачивания свинцово-цинкового концентрата проведено на основе полученных экспериментальных кинетических данных с целью определения частного и совместного влияния основных параметров процесса, то есть температуры, концентрации кислоты и времени переработки концентрата, на эффективность извлечения свинца и других металлов из концентрата.

Моделирование процесса азотнокислотного выщелачивания концентрата проведено путём планирования эксперимента, где два параметра процесса - температура (25, 35, 45, 55 и 65°C) и концентрация кислоты (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 3,0М) имеют по 5 уровней измерения, а третий параметр - время - 8 уровней измерения (5, 10, 15, 20, 30, 50, 70 и 90 мин). Тогда, можно провести $5^2 8^1$ полнофакториальное планирование с использованием соответствующих кодов и значений отклика, то есть получить процентные результаты степени извлечения свинца. Составляется таблица ANOVA, где задаются значения

факторов, и их отдельное и совместное влияние на результаты технологического процесса. Составляется уравнение регрессии процесса:

$$y_j = b_0 + b_1x_{1j} + b_2x_{2j} + \dots + b_{pj} + x_{pj} + e_j \quad (35),$$

где: b - коэффициент частичной регрессии; x_{ij} - независимая переменная; y - зависимая переменная; e_j - значение ошибки для j единицы; $i = 1,2,3,\dots$; $j = 1,2,3,\dots$

При исследовании кинетики выщелачивания концентратов было проведено по 200 опытов с двумя параллельными испытаниями для каждого концентрата.

Обычно таблица ANOVA используется для проверки равенства нескольких средних значений. Источник вариаций обозначает факторы и их взаимодействия, DF определяет степень свободы, Seq SS означает сумму квадратов и MS - среднее значение квадратов, AdjSS и Adj MS обозначают, соответственно, откорректированные значения SS и MS. Распределение F используется для вывода о разнице между вариациями факторов. Эффективность или неэффективность фактора может быть определена с помощью значения F в таблице ANOVA. Значение P представляет собой статистическую вероятность тестов и является полезной для принятия решений. Ошибка включает в себя неэффективные параметры и их взаимодействия.

В таблице 3 указаны основные кинетические факторы и комбинации взаимодействия между ними на степень выщелачивания исследуемых концентратов. Уровни факторов и соответствующие коды приведены в таблице 4. Анализ параметров и их взаимодействий проводился с помощью составления таблицы ANOVA для всех значений факторов. Измеренные значения отклика были проанализированы согласно статистическому программному обеспечению Minitab.

Таблица 3 - Факторы и их комбинации

Основные факторы	Двухфакторные взаимодействия	Трехфакторные взаимодействия
Температура	Температура x Концентрация	Температура x Концентрация x Время
Концентрация	Температура x Время	
Время	Концентрация x Время	

Таблица 4 - Факторы и их уровни с кодами

Факторы	Уровни								
	Коды	1	2	3	4	5	6	7	8
Температура, °C	x_1	25	35	45	55	65	-	-	-
Концентрация, М	x_2	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	-	-	-
Время, мин	x_3	5	10	15	20	30	50	70	90

Согласно порядку оформления таблицы ANOVA, все значимые эффективные факторы и их взаимодействия для степени извлечения Pb из концентрата Кони Мансур приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Таблица ANOVA для значений степени извлечения Pb для эффективных факторов концентрата Кони Мансур

Источник	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Температура	4	127429.5	127429.5	31857.4	4563.27	0.000
Концентрация	4	95075.4	95075.4	23768.9	3404.66	0.000
Время	7	46301.3	46301.3	6614.5	947.46	0.000
Температура- Концентрация	16	12933.8	12933.8	808.4	115.79	0.000
Температура – Время	28	4144.3	4144.3	148.0	21.20	0.000
Концентрация – Время	28	617.3	617.3	22.0	3.16	0.000
Температура- Концентрация- Время	112	10022.8	10022.8	89.5	12.82	0.000
Ошибка	200	1396.3	1396.3	7.0		
Итого	399	297920.6				

Аналогичная таблица ANOVA составлена также для данных, полученных при выщелачивании концентрата Бале.

В результате моделирования получены уравнения регрессии для концентрата Кони Мансур, как:

$$y = -33.9 + 0.877x_1 + 12.5x_2 - 0.378x_3 + 0.146x_1 \cdot x_2 + 0.0177x_1 \cdot x_3 + 0.359x_2 \cdot x_3 - 0.00873x_1 \cdot x_2 \cdot x_3, \quad (36)$$

и для концентрата Бале, как:

$$y = -20.7 + 0.528x_1 + 9.03x_2 - 0.384x_3 + 0.217x_1 \cdot x_2 + 0.0171x_1 \cdot x_3 + 0.375x_2 \cdot x_3 - 0.00717x_1 \cdot x_2 \cdot x_3, \quad (37)$$

где: y - степень извлечения свинца, %; x_1 , x_2 , x_3 – соответственно, значения температуры (°C), концентрации кислоты (M) и времени переработки концентрата (мин).

На рисунке 21 приведены диаграммы влияния параметров реакции на значения степеней извлечения свинца, откуда видно, что для концентрата Кони Мансур частное влияние температуры составляет 42,8%, концентрации - 31,9% и времени - 15,9%, итого 90,6%. Взаимное влияние параметров всего 9,3%. Для концентрата Бале влияние температуры - 39,4%, концентрации кислоты - 27,9% и времени переработки - 25,7%, итого 93%. Взаимное воздействие параметров реакции всего 6,7%. Относительная ошибка расчётов составляет всего 0,3-0,5%, что подтверждает правильность анализа.

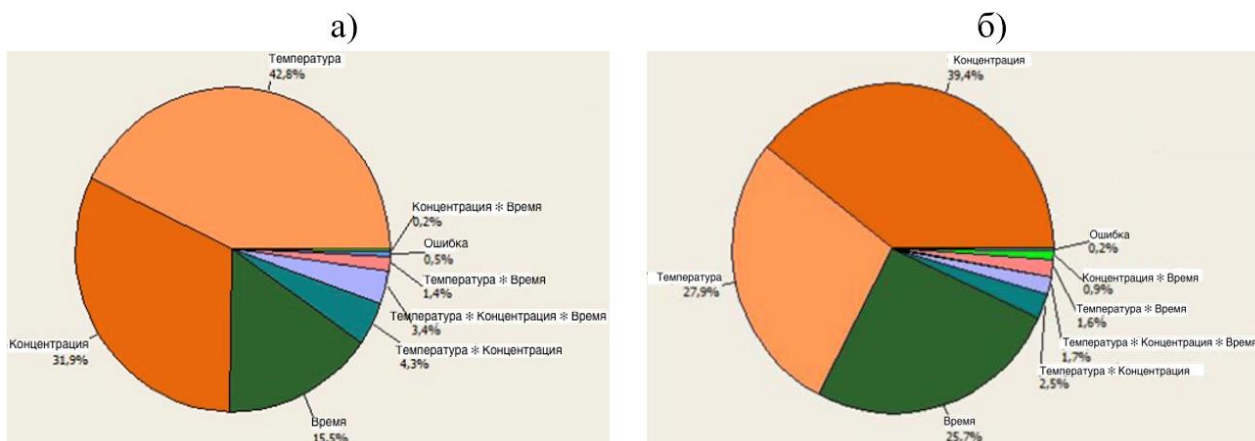


Рисунок 21 - Диаграммы влияния параметров реакции на значения степени извлечения Pb из концентрата Кони Мансур (а) и Бале (б).

На рисунке 22 приведены зависимости степени извлечения свинца из концентрата Кони Мансур от изменения основных факторов, из которых можно оценить эффективность каждого фактора.

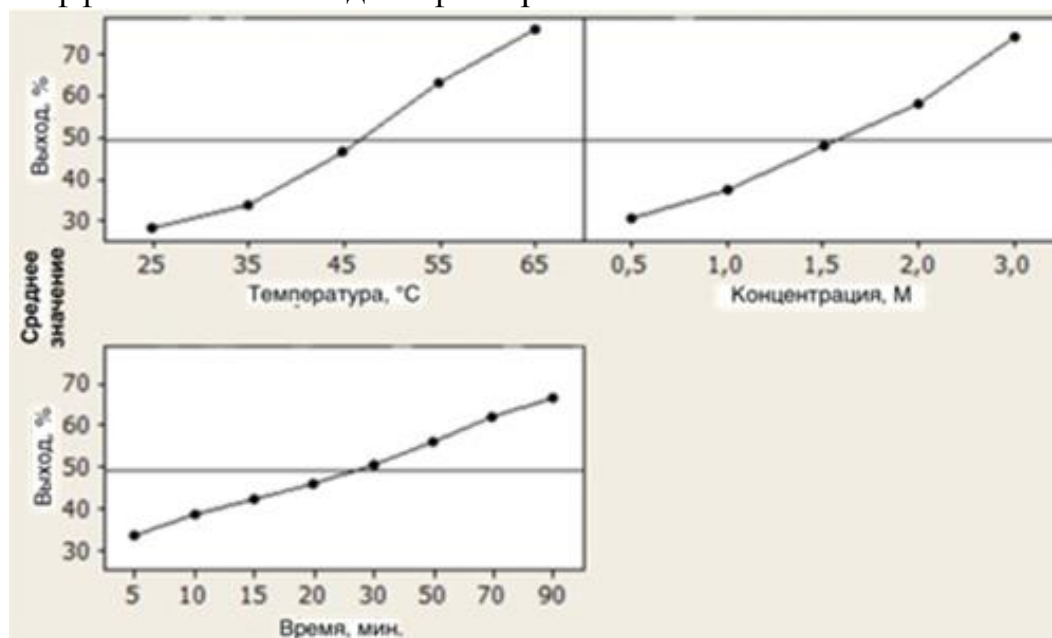


Рисунок 22 - Влияние основных параметров реакции на степень извлечения Pb из концентрата Кони Мансур.

Взаимодействие между параметрами реакции показано на рисунке 23, где показана зависимость одного фактора от других факторов. Влияние всех факторов на скорость протекания процесса выщелачивания концентрата имеет почти линейный эффект с относительно близкими интенсивностями. Тем не менее, можно наблюдать некоторые незначительные отклонения, которые определяют оптимальную точку эффекта данного фактора в конкретном интервале.

Аналогичные зависимости получены также для концентрата Бале.

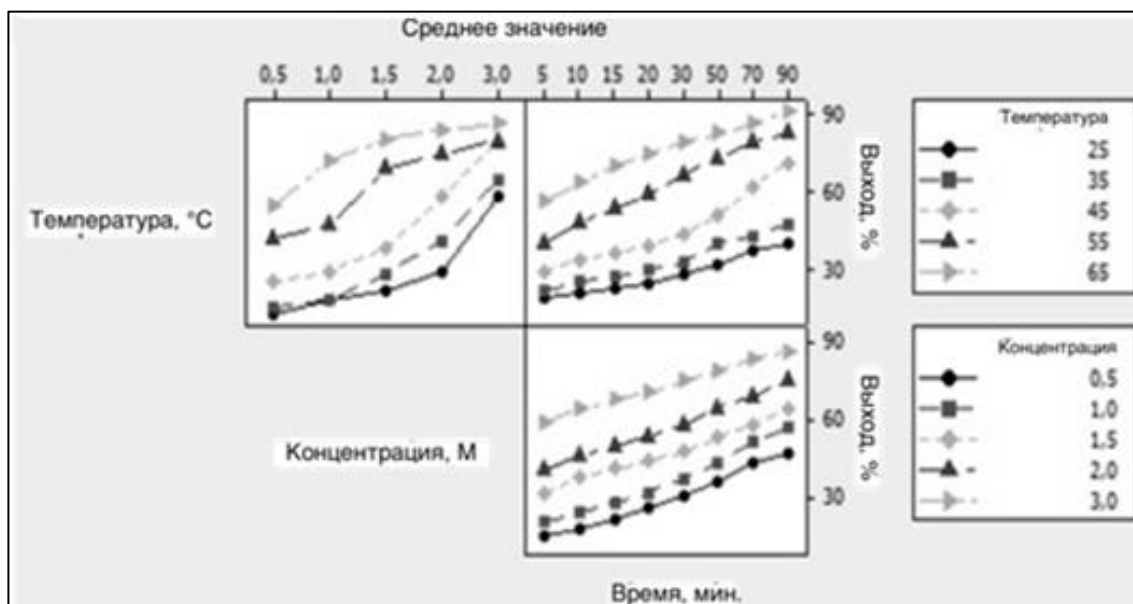


Рисунок 23 - Влияние взаимодействия параметров реакции на степень извлечения Pb из концентрата Кони Мансур.

Количественное различие показателей параметров технологического процесса объясняется некоторым различием в содержаниях минералов в составах концентратов: отсутствие минералов пирита и англезита в составе концентрата Бале снижает содержание железа и серы при увеличении содержания цинка, свинца и кремния. В то же время, в составе концентрата Кони Мансур преобладают содержания серы и железа, что объясняется наличием минерала пирита FeS_2 . Суммарное содержание основных элементов (Pb, Fe, Zn, S) в составе концентрата Кони Мансур составляет 93,16% против 88,12% для концентрата Бале. Повышенное содержание минералов указанных элементов в составе концентрата Кони Мансур несколько замедляет процесс азотнокислотного выщелачивания концентрата, что объясняется увеличением оптимального времени переработки концентрата при прочих постоянных параметрах реакции до 70-90 мин против 60 мин для концентрата Бале.

Поскольку область протекания реакции кроме влияния температуры и концентрации кислоты зависит ещё от размера частиц концентрата и скорости перемешивания смеси, то совпадение областей протекания реакций для обоих концентратов подтверждает, что для обеспечения процесса переработки свинцово-цинковых концентратов в кинетической области температура реакции выщелачивания должна быть выше $45^{\circ}C$ и процесс выщелачивания следует проводить на частицах со средним размером 53 мкм при интенсивном турбулентном перемешивании твёрдо-жидкой смеси. Осуществление реакции выщелачивания концентрата в кинетической области обеспечит наибольшую степень извлечения компонентов состава концентрата при сравнительно меньших энергетических и временных затратах, чем при диффузионном характере протекания реакции. Уменьшение энергетических и временных затрат в любом производстве - это повышение производительности и рентабельности процесса получения материалов, особенно для крупнотоннажных, к которым относится и производство извлечения металлов из свинцово-цинковых концентратов.

В главе 5 «Гидрометаллургические технологии переработки свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур» предложены технологии азотнокислотного выщелачивания концентрата и утилизации образующихся попутных продуктов в процессах выщелачивания концентрата и электроосаждения металлов. Совершенной технологией производства химических веществ будет та, которая базируется на кинетических параметрах основных реакций образования этих веществ. На рисунке 24 указаны основные стадии принципиальной технологии переработки концентрата Кони Мансур с учётом химизма протекающих реакций и их взаимосвязь.

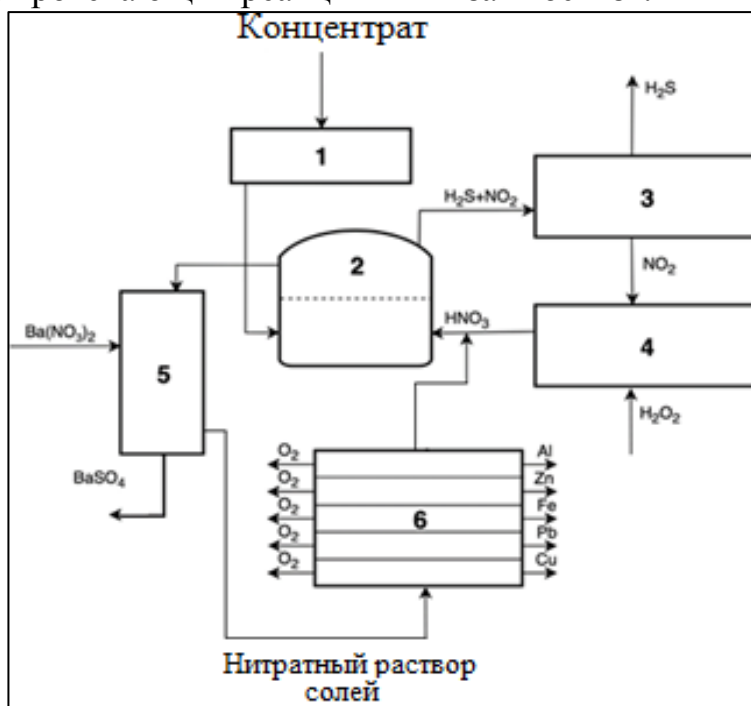
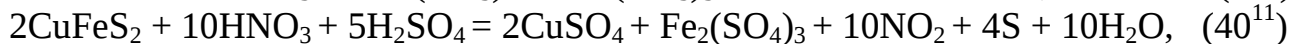
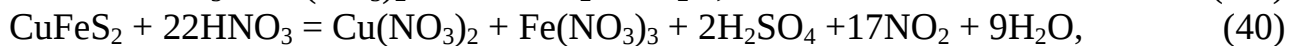
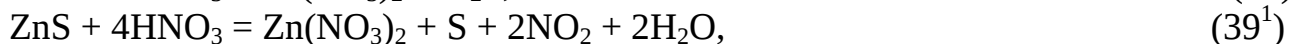


Рисунок 24 - Технологические стадии азотнокислотной переработки концентрата: 1 - подготовка концентрата; 2 - выщелачивание концентрата; 3 - разделение газов; 4 - получение азотной кислоты; 5 - осаждение сульфат-иона из состава раствора; 6 - электроосаждение металлов.

При выщелачивании вышеприведённого состава галенитсодержащего концентрата раствором азотной кислоты возможно протекание нижеследующих характеристических химических реакций:



Образуется твёрдо-жидко-газовая смесь продуктов: нитратные соли металлов, H_2SO_4 , CuSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ переходят в раствор; H_2S , NO и NO_2 выделяются, как газовая смесь; SiO_2 остаётся нерастворимым в кислоте в виде твёрдого остатка. Вещественный состав продуктов выщелачивания показывает, что прежде чем использовать их для получения соответствующих металлов методом электроосаждения, необходимо отделить раствор нитратов металлов от SiO_2 , H_2SO_4 , CuSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, H_2S , NO_2 и NO .

Кратко охарактеризуем основные положения технологического рисунка 24:

а) подготовка концентрата к выщелачиванию

На выщелачивание подаётся концентрат со средними размерами частиц 53 мкм.

б) выщелачивание концентрата

Выщелачивание концентрата осуществляется в терморегулируемом реакторе, обеспечивающим температурный режим в пределах 55-65°C с учётом выделения тепла вышеуказанных экзотермических реакций в течение до 90 мин. Реактор двухступенчатый, разделённый мембранным керамическим фильтром для отделения газов и гомогенного раствора продуктов выщелачивания от не растворившихся частиц концентрата.

в) утилизация образующихся газов

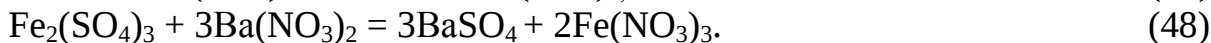
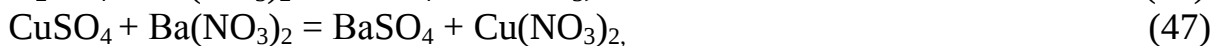
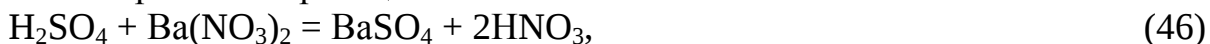
Смесь газов разделяется на соответствующих мембранах, H_2S используется в производствах серы, серной кислоты или других серосодержащих веществ, а из NO_2 и NO рациональнее получить HNO_3 согласно реакциям:



Использование перекиси водорода для получения HNO_3 экономически оправдано, поскольку азотная кислота примерно в 2-3 раза дороже H_2O_2 .

г) осаждение сульфат-иона

Сульфат-ион из состава раствора продуктов выщелачивания свинцово-цинкового концентрата более технологически легко можно выделить раствором нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. При взаимодействии $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ с сульфатсодержащими веществам протекают реакции:

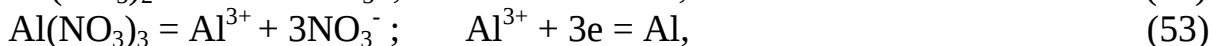
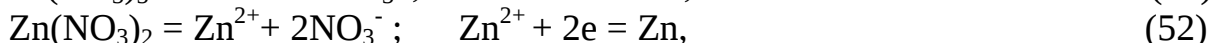
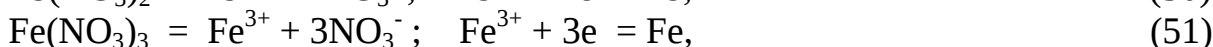
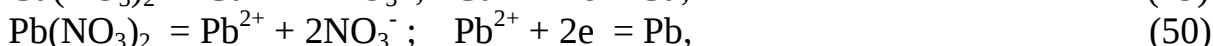
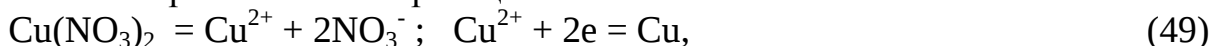


Сульфат бария выпадает в осадок, его отделяют от раствора фильтрованием. Для осаждения сульфат-иона из 1 кг H_2SO_4 расходуется 2,7 кг $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, но при этом образуются 2,4 кг BaSO_4 и 1,3 кг HNO_3 . Кислота используется в технологическом цикле, а BaSO_4 является ценным белым пигментом.

д) электроосаждение металлов

Электроосаждение металлов осуществляется согласно порядку уменьшения значений электродного потенциала металлов состава концентрата. Электродные потенциалы выделяемых металлов расположены в следующем

порядке: $\text{Cu}=+0.34 \text{ В}$, $\text{Pb}=-0.126 \text{ В}$, $\text{Fe}=-0.44 \text{ В}$, $\text{Zn}=-0,76 \text{ В}$ и $\text{Al}=-1.66 \text{ В}$. Согласно этим значениям, восстановление катионов из раствора азотнокислотного выщелачивания свинцового концентрата Кони Мансур проходит на катоде в следующей последовательности: Cu , Pb , Fe , Zn , Al , согласно электрохимическим реакциям:



е) возврат раствора азотной кислоты в реактор выщелачивания концентрата

Отработанный раствор HNO_3 из электролизёров после очистки от примесей и добавления необходимого количества свежей порции кислоты возвращается в реактор выщелачивания концентрата, а также кислород выводится из анода.

Осуществление указанных основных стадий переработки концентрата Кони Мансур обеспечивает безотходное производство получения металлов состава концентрата и всех сопутствующих компонентов. Ниже приведены варианты осуществления данной технологии азотнокислотного выщелачивания концентрата Кони Мансур.

На рисунке 25 приведена технологическая схема комплексной переработки концентрата Кони Мансур, а в таблице 6 приведены результаты материального баланса переработки 1000 кг концентрата Кони Мансур.

Таблица 6 - Материальный баланс переработки концентрата Кони Мансур

№ п/п	Расходные материалы, кг		№ п/п	Образующиеся материалы, кг	
1	концентрат Кони Мансур	1000,0	1	Металлы	638,22
2	азотная кислота	4040,6	2	сероводород	83,3
3	нитрат бария	1652,1	3	кремнезём	71,2
4	перекись водорода	815,5	4	сульфат бария	1475,8
			5	азотная кислота	4836,6
			6	Кислород	129,33
			7	вода	273,75
	Всего	7508,2		Всего	7508,2

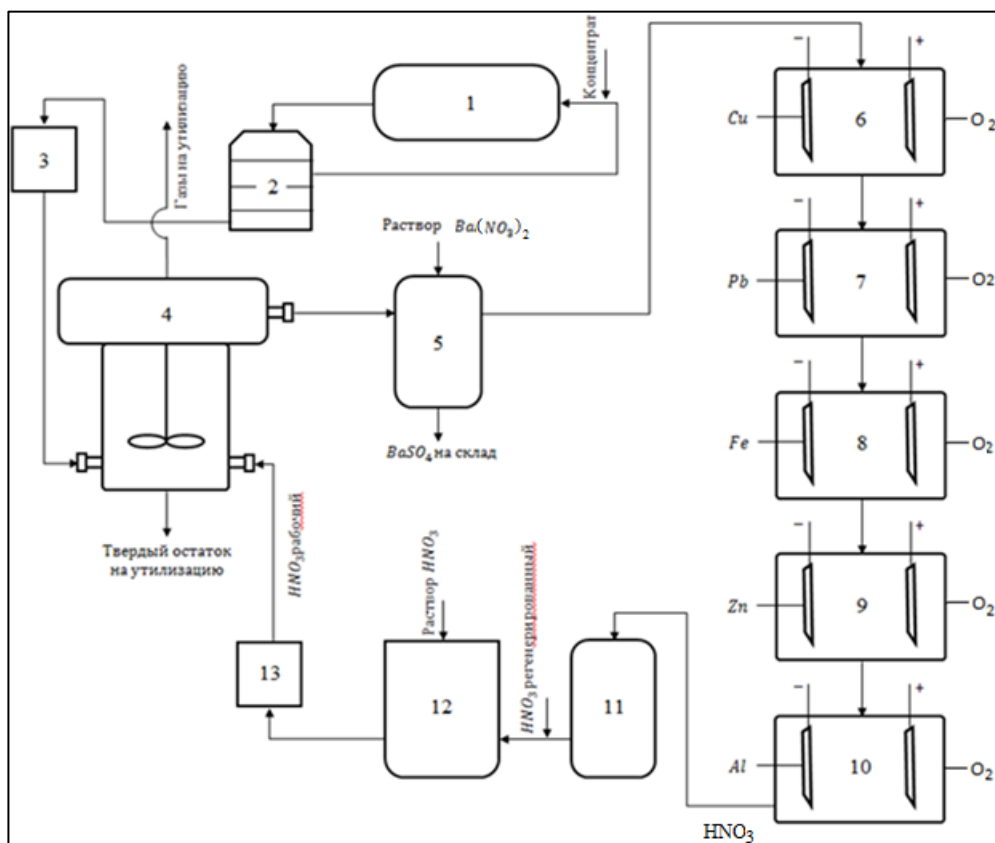


Рисунок 25 - Комплексная технологическая схема выщелачивания концентрата Кони Мансур: 1 – мельница; 2 – сита; 3 – дозатор; 4 - реактор для выщелачивания концентрата; 5 - реактор осаждения сульфат-иона серной кислоты; 6-10 - электролизёры для электроосаждения металлов из нитратных солей; 11 - сосуд для очищения азотной кислоты от примесей; 12 - концентратор азотной кислоты; 13 - дозатор раствора кислоты.

Технология утилизации газов выщелачивания свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур

На рисунке 26 предложена технологическая схема утилизации газов азотнокислотного выщелачивания концентрата Кони Мансур, а в таблице 7 приведены результаты материального баланса утилизации газов, образующихся при переработке 1000 кг концентрата.

Таблица 7 - Материальный баланс процесса утилизации газов

№ п/п	Расходные материалы, кг		№ п/п	Образующиеся материалы, кг	
1	сероводород H_2S	83,3	1	сероводород	83,3
2	оксиды азота $NO_2 + NO$	2206,6	2	азотная кислота	2014,7
3	водяной конденсат	288,0	3	двуоксид азота	735,5
4	перекись водорода H_2O_2	543,6		водяной конденсат	288,0
	Всего	3121,5		Всего	3121,5

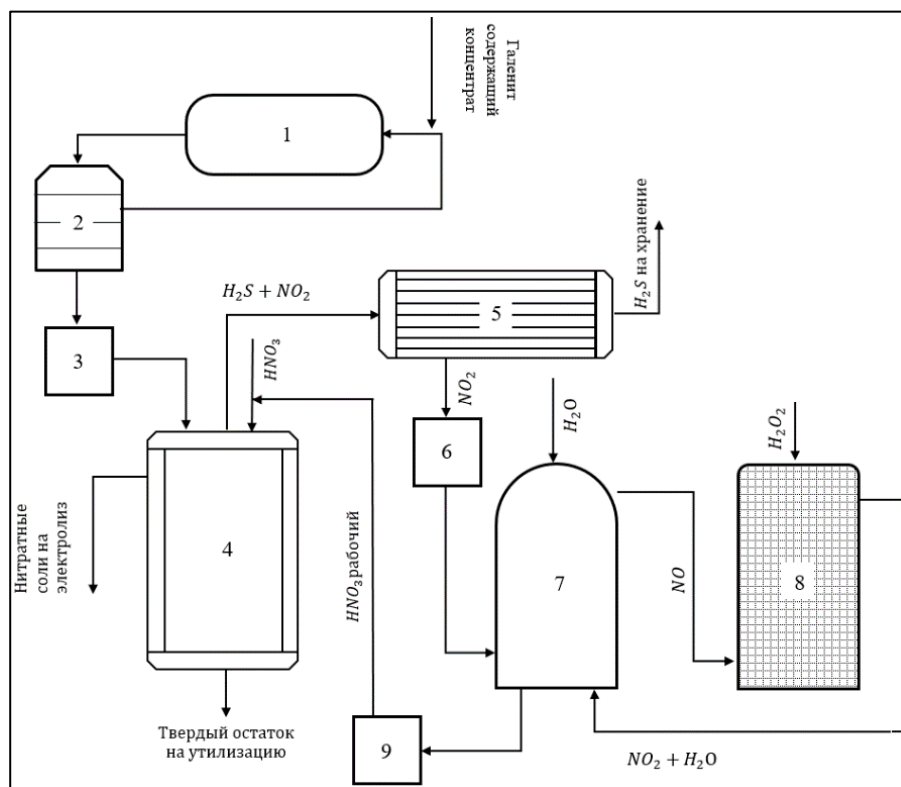


Рисунок 26 - Технологическая схема образования и утилизации газов процесса выщелачивания свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур: 1 – мельница; 2 – сита; 3 – дозатор; 4 - реактор для выщелачивания концентрата; 5 - мембранный разделитель газов; 6 - расходомер оксидов азота; 7 - абсорбер диоксида азота; 8 - окислительный реактор оксида азота; 9 - расходомер азотной кислоты.

Разработанная технология комплексной переработки свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур, параметры которой основаны на результатах кинетических исследований реакций, позволяет получить все компоненты состава концентрата в виде чистых веществ, пригодных для использования по их назначениям. Осуществление всех стадий предложенной технологии исключает образование выбросов газов и отходов, они экологически чистые и не загрязняют природную среду, выполняются в закрытом циклическом режиме с многократным использованием азотной кислоты, что значительно снижает себестоимость процесса выщелачивания концентрата.

В главе 6 «Плазмохимическая технология получения соединений электротехнических металлов (Zn, Cd, Sn, Al, Ca)» показано, что удешевление способа получения H_2 способствует уменьшению энергозатрат плазмохимических реакций. В связи с этим, предложена безотходная технология газификации угля для получения H_2 для плазмохимических реакций (рисунок 27). В данной технологии нагретый до температуры $700^\circ C$ углеродистый материал газифицируется в газогенераторе (5) насыщенным водяным паром при соотношении $C: H_2O=1:1$. Генераторский газ, состоящий из CO и H_2 , после отдачи тепла в реакторе (1) и охлаждения в котле-утилизаторе тепла (8), подвергается конверсии CO до CO_2 в реакторе (8), очищается от CO_2

диссоциируется на атомарный H_2 , и поток атомизированного водорода направляется на подложку с обрабатываемой солью. На поверхности стеклянной кварцевой подложки образуется плёнка гидрида металла.

В таблице 8 приведены примеры получения гидридов Zn, Sn и Cd. В зависимости от давления потока H_2 и времени обработки образца атомарным водородом образовались плёнки соответствующего металла толщиной от 9 до 60 нм.

Таблица 8 - Параметры процесса образования плёнки металлов и толщины плёнки

При- мер	Давление водорода в плазмотроне, Па	Площадь подложки для нанесения соли металла, $см^2$	Масса нанесенной соли, г	Время обработки соли водородом в плазмотроне, мин	Толщина плёнки металла, мкм
Получение гидрида цинка					
1	2.0	3.0	2.0	30	30
2	2.0	3.0	2.0	60	50
Получение гидрида олова					
1	2.0	3.0	2.0	30	40
2	2.0	3.0	2.0	60	60
Получение гидрида кадмия					
1	1.0	3.0	2.0	30	25
2	2.0	3.0	2.0	60	20
3	3.0	3.0	2.0	90	15
4	4.0	3.0	2.0	120	90
5	1.0	3.0	2.0	120	31

Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал на формирование гексагональной структуры гидридов цинка и кадмия с параметрами элементарной решётки: $a=2.663 \text{ \AA}$; $c=4.95 \text{ \AA}$ и $a=2.986 \text{ \AA}$; $c=5.619 \text{ \AA}$, соответственно, и тетрагональной структуры для гидрида Sn с параметрами решётки: $a=5.83 \text{ \AA}$; $c=3.18 \text{ \AA}$.

При ИК-спектроскопическом исследовании конденсатов гидридов Zn, Sn, Cd обнаруживались полосы поглощения в областях: $1600-1610 \text{ см}^{-1}$ для Zn; $1400-1450 \text{ см}^{-1}$ для Cd и $1700-1750 \text{ см}^{-1}$ для Sn. Характерная кривая поглощения для плёнок гидрида Cd представлена на рисунке 28. Судя по значениям полос поглощения, полученные плёнки относятся к моногидридам указанных металлов.

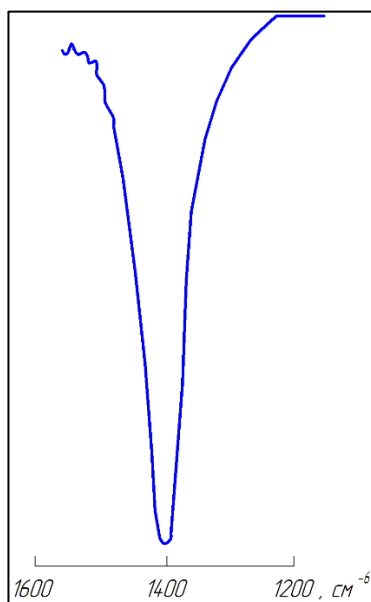


Рисунок 28 - Кривая поглощения плёнок гидрида кадмия.

Плазмохимическое получение AlH_3 в среде атомов H_2 и ассимиляция гидрида алюминия для получения мелкодисперсного порошка кобальта

При плазмохимических исследованиях было установлено, что формирование хлоралановых соединений при бомбардировке AlCl_3 потоком частично атомизированного H_2 протекает непосредственно на технологической подложке. Это дало основание предположить, что созданием необходимых условий возможно образование стехиометрического AlH_3 . Одним из главных факторов, стимулирующих процесс формирования AlH_3 , является достаточная концентрация атомов H_2 на поверхности зёрен AlCl_3 .

Обычно платиновые металлы, особенно палладий, катализируют процесс перехода электронов от H_2 к окислу металлов. Мы использовали это свойство палладия в восстановлении AlCl_3 для получения стехиометрического AlH_3 . Навеску AlCl_3 смешивали в боксе, продуваемом инертным газом, с палладиевой чернью, в количестве $2 \cdot 10^{-3}$ кг заправляли на кварцевой подложке и в плазмотроне подвергали бомбардировке потоком частично атомизированного H_2 .

На рисунке 29 показана зависимость степени образования гидрида алюминия от размера микрокристаллов палладиевой черни, которая показывает уменьшение степени образования AlH_3 с увеличением размера кристаллов катализатора.

Для количественного установления зависимости степени образования гидрида алюминия от количества катализатора, бомбардировке атомами H_2 подвергались смеси AlCl_3 с содержаниями палладиевой черни от 1,0 до 6,0%. Как следует из зависимостей рисунка 30, с увеличением содержания катализатора возрастает степень образования AlH_3 и при содержании катализатора около 2% она достигает максимальной величины. Дальнейшее увеличение концентрации катализатора приводит к снижению степени образования AlH_3 .

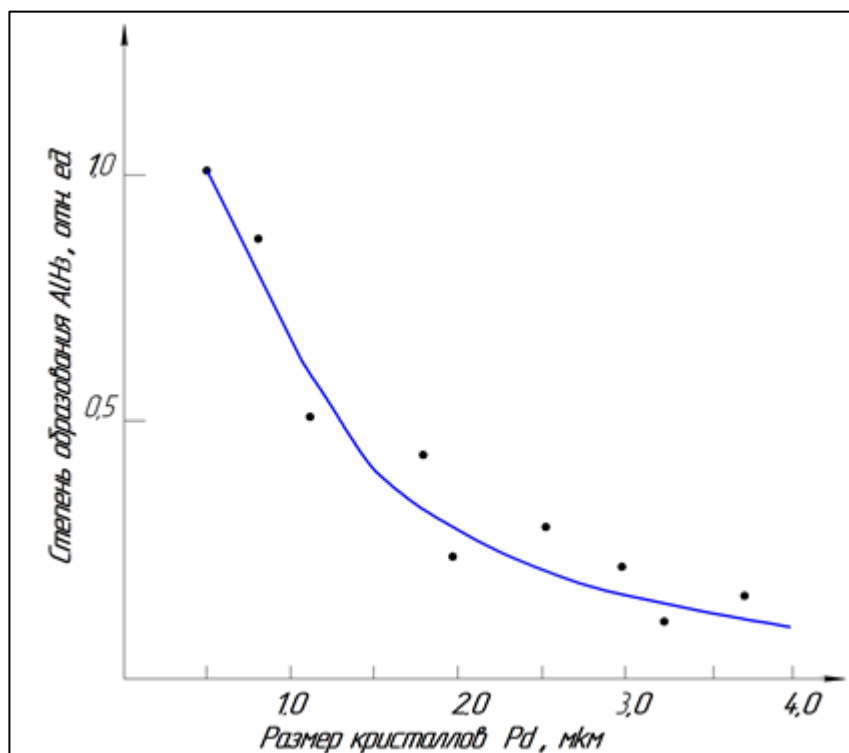


Рисунок 29 - Зависимость степени образования AlH_3 от размера палладиевой черни.

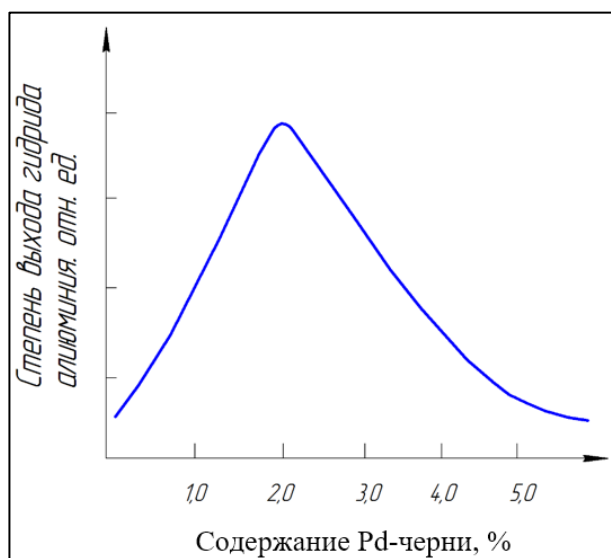


Рисунок 30 - Зависимость степени образования AlH_3 от содержания катализатора.

На рисунке 31 представлены ИК-спектры продукта бомбардировки смеси AlCl_3 с 2% палладиевой черни, атомами H_2 в течение 200 мин при давлении H_2 в системе 60 Па. Наряду с полосами поглощения при 1775 и 1620 см^{-1} , характерными мостиковым колебаниям Al-H в гексагональной модификации AlH_3 , наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 1375 и 1210 см^{-1} с деформационными частотами колебаний при 960, 748 и 740 см^{-1} . Эти результаты, а также результаты ДТА и РФА показали, что при плазмохимической переработке AlCl_3 в присутствии палладия атомами H_2 формируется ромбическая модификация AlH_3 .

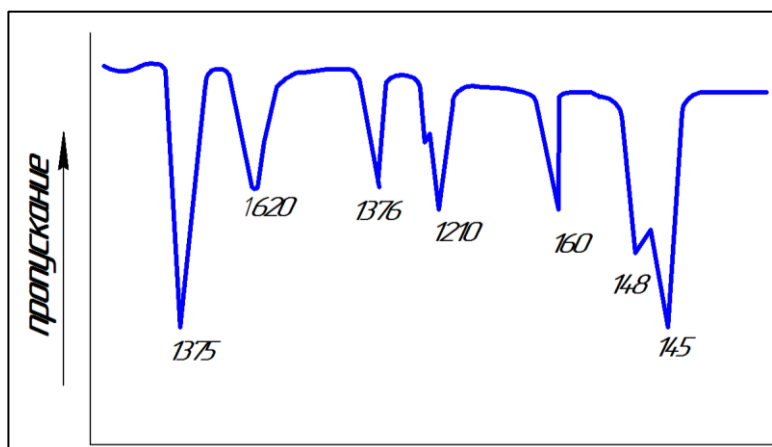


Рисунок 31 - ИК-спектры поглощения гидрида алюминия.

Каталитическая активность AlH_3 была испытана в реакции получения мелкодисперсных порошков кобальта, которая осуществилась путём непрерывной бомбардировки смеси AlH_3 с Co_3O_4 при добавке элементарной серы:



При осуществлении реакции (56) в течение 250 мин удалось получить магнитные частицы кобальта с коэрцитивной силой $H_c=980$ э, остаточной намагниченностью $J_r=0.59$ и намагниченностью насыщения $\sigma_s=105 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \text{ г}^{-1}$. РФА показал, что основными продуктами гетерогенной химической реакции (56) являются мелкодисперсные порошки алюминия и кобальта с параметрами элементарной решётки: $a=4.06 \pm 0.05 \text{ \AA}$; $b=2.505 \pm 0.05 \text{ \AA}$; $c=4.094 \pm 0.05 \text{ \AA}$.

Плазмохимическое получение CaH_2 и его применение для восстановления алюминия

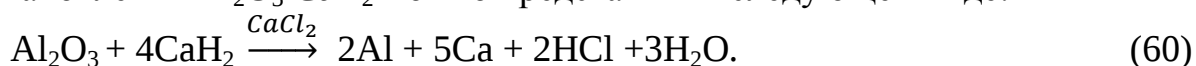
Гидрид кальция CaH_2 получен гетерогенной плазмохимической реакцией атомов H_2 с CaCl_2 . $2 \cdot 10^{-3}$ кг CaCl_2 заправляли на технологической подложке плазмотрона и осуществили плазмохимическую реакцию при давлении H_2 67 Па. Образование CaH_2 из CaCl_2 в потоке атомарного H_2 можно представить в виде реакции:



После 200 мин бомбардировки CaCl_2 атомарным водородом осуществили измерения ИК-спектров, РФА и ДТА полученного продукта. Данные РФА свидетельствуют о формировании орторомбической структуры CaH_2 с параметрами элементарной решётки: $a=5.934 \pm 0.05 \text{ \AA}$; $b=6.840 \pm 0.05 \text{ \AA}$; $c=3.580 \pm 0.05 \text{ \AA}$. ИК-спектры поглощения образцов характеризуются наличием интенсивной полосы поглощения в области $1200\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$, которая является характерной для CaH_2 . На ДТА в области температур $600\text{--}800^\circ\text{C}$ наблюдаются эндотермические эффекты, соответствующие процессу разложения CaH_2 .

CaH_2 был использован для восстановления алюминия из глинозёма. Смесь CaCl_2 с Al_2O_3 при соотношении 1:4 в количестве $2 \cdot 10^{-3}$ кг наносилась на подложку и проводилась плазмохимическая реакция при давлении H_2 в системе

56,5 Па. После многочасового обезгаживания и промывки водородом реакцию восстановления Al_2O_3 CaH_2 можно представить в следующем виде:



На рисунке 32 приведены ИК-спектры и дифрактограммы продуктов реакции (60).

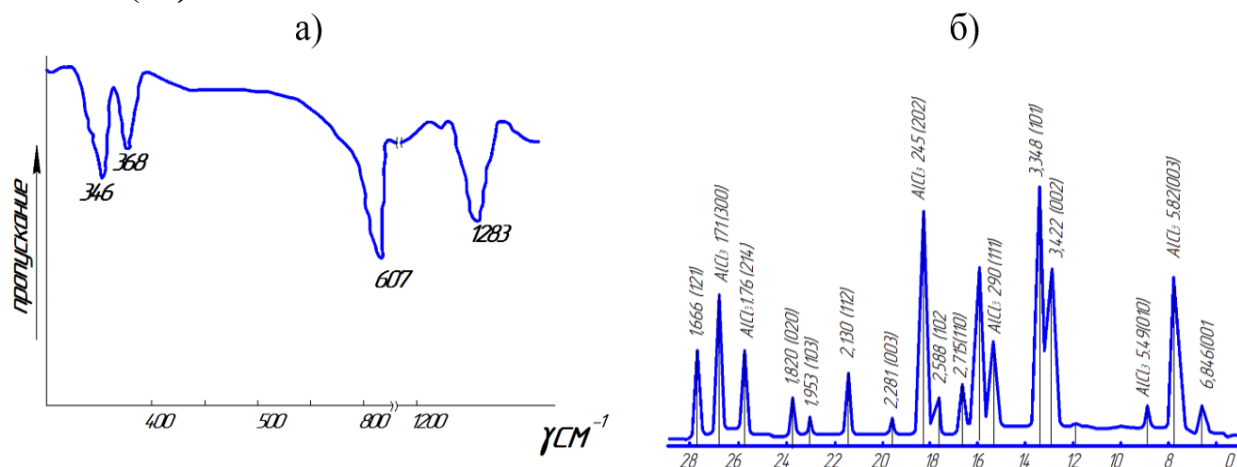


Рисунок 32 - ИК-спектры (а) и дифрактограмма (б) продуктов бомбардировки смеси $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaH}_2$ в течение 180 мин.

Расшифровка ИК-спектров и дифрактограмм продуктов реакции показала многоступенчатый механизм восстановления алюминия H_2 в присутствии CaCl_2 .

Плазмохимическое получение сульфида кальция

Сульфид кальция CaS получен из смеси $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и элементарной серы в потоке атомарного H_2 . Обезвоженный хлорид кальция и серу при соотношении 1:2 смешивали и в количестве $3 \cdot 10^{-3}$ кг в реакторе подвергали обработке в потоке водорода при давлении 0,133 Па в течение 240 мин. Результаты ИК-спектров поглощения и РФА показали, что при этом формируется сульфид кальция кубической структуры с параметром элементарной ячейки: $a = 5.69 \pm 0.02 \text{ \AA}$.

Подытоживая результаты плазмохимических способов получения соединений металлов, следует отметить, что во всех исследуемых способах рассмотрены механизмы реакций с участием атомарного водорода. Показано, что атомы водорода благодаря своей лёгкости, мобильности, простоте электронной структуры и высокой реакционной способности по сравнению с атомами других газов, находят более широкое применение в осуществлении различных гетерогенных химических реакций, в том числе и в плазмохимических реакциях получения гидридов металлов при низких давлениях. Вышеприведённые результаты экспериментальных исследований показали, что в неравновесных условиях плазмы при пониженных давлениях могут эффективно протекать реакции, скорости которых очень малы в условиях термодинамического равновесия.

Внедрение результатов исследования

Результаты работы приняты для внедрения в промышленное производство на ОАО «ГОК Адрасман» (Акт об использовании результатов исследования от 07.12.2016 г.), ОАО «Тамохуш» (Протокол заседания Научно-технического совета от 12.05.2020 г.), ГНУ «Научно-исследовательский институт промышленности» Министерство промышленности и новых технологий Республики Таджикистан (Экспертное заключение № 26 от 23.06.2020 г.).

ВЫВОДЫ

1. Проведены исследования составов и свойств свинцово-цинковых концентратов Кони Мансур и Бале и угля месторождения Фан-Ягноб. Установлено, что концентраты Кони Мансур и Бале отличаются, как по размерам частиц, так и частному и суммарному содержанию Pb, Zn, Fe, S. По содержаниям Zn и Fe концентрат Кони Мансур можно условно назвать «свинцово-железно-цинковым», а концентрат Бале - «свинцово-цинково-железным».
2. Предложены безотходные технологии газификации угля Фан-Ягнобского месторождения для комплексного использования его компонентного состава и продуктов газификации и их теплотворной способности. Установлено, что эффективнее провести газификацию углеродистого материала, очищенного от всех сопутствующих компонентов, с утилизацией последних. Технологический цикл газификации угля включает стадии нагрева и охлаждения, теплообмена между потоками, выделения диоксида углерода растворами щелочей и мембранное разделение газовых смесей на отдельные чистые газы. Показано, что разработанная технология газификации угля позволяет получить генераторский газ с теплотворностью до 66,5% больше, чем при прямом сжигании угля, и восстановительный газ состава $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$ для металлургии, дымовые газы от сжигания генераторского газа после снятия их тепла разделяются на чистые газы и используется по прямым назначениям.
3. Предложена безотходная технология пирометаллургической переработки концентрата Кони Мансур восстановительным газом от газификации угля Фан-Ягнобского месторождения. Установлено, что эффективным является первоначальное использование восстановительных газов для нагрева окислительного процесса переработки концентрата, затем для восстановления оксида свинца до металла, причём тепло газовых потоков и продуктов окисления концентрата полностью используется для обеспечения потребностей внутренних стадий технологического процесса, выделяемые попутные вещества перерабатываются с получением CO_2 , H_2SO_4 , чистых газов N_2 и Ar.
4. Показано, что эффективность переработки свинцово-цинкового концентрата газами, прежде всего, зависит от таких гидродинамических параметров, как объёмной скорости потока газа в межзерновом пространстве твёрдых частиц и размера частиц концентрата; и кинетических параметров - температуры и концентрации активных

реагентов-газов в зоне реакции. Обеспечение оптимальных значений данных параметров, исключая диффузионное торможение скорости реакции, способствует полной переработке концентрата с извлечением всех компонентов его состава.

5. Проведены кинетические исследования процесса азотнокислотного выщелачивания свинцово-цинковых концентратов Кони Мансур и Бале при широком варьировании значений температуры, концентрации кислоты и времени выщелачивания. Установлено, что на скорость выщелачивания свинцово-цинкового концентрата положительно влияют все указанные параметры реакции и оптимальными значениями данных параметров являются: а) для концентрата Кони Мансур - температура реакционной зоны 55-65°C, концентрация кислоты 1,5-3,0М и время 70-90 мин; б) для концентрата Бале - температура реакционной зоны 65°C, концентрация кислоты в пределах 1,5-3,0М и время реакции 60 минут. Показано, что частное влияние параметров реакции на степень извлечения свинца составляет для: концентрата Кони Мансур - температуры 42,8%, концентрации кислоты 31,9% и времени выщелачивания 15,5%; концентрата Бале – 39,4, 27,9 и 25,7%, соответственно, их взаимное влияние незначительное и составляет в пределах 9,3 и 6,7%, соответственно.
6. Установлено, что на зёрнах размерами меньше 53 мкм обоих исследованных концентратов реакция азотнокислотного выщелачивания при температурах 45-65°C протекает по механизму сокращающегося ядра частиц во внешнекинетической области с энергией активации 46,8 кДж/моль для концентрата Кони Мансур и 36,2 кДж/моль для концентрата Бале, причём выщелачивание концентрата Бале протекает при сравнительно низком энергетическом уровне. При температурах 25-45°C реакция выщелачивания концентратов лимитируется диффузионным переносом веществ с энергиями активации 12,4 и 12,7 кДж/моль, соответственно.
7. Предложена комплексная безотходная гидрометаллургическая технология переработки свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур, отличающаяся тем, что выщелачивание концентрата осуществляется при оптимальных кинетических параметрах процесса в двухступенчатом реакторе, разделённом мембранным фильтром для выделения продуктов выщелачивания от не растворившихся частиц концентрата. Газообразные вещества, состоящие из смеси H_2S , NO_2 и NO , подвергаются мембранному разделению, H_2S используется в производствах серосодержащих веществ, а NO_2 и NO нейтрализуются перекисью водорода H_2O_2 с образованием HNO_3 , сульфатсодержащие вещества продуктов выщелачивания концентрата осаждаются $Ba(NO_3)_2$ с образованием $BaSO_4$, выделяемого в твёрдом осадке, раствор нитратных солей подвергается электроосаждению металлов на одноимённых металлических катодах электролизёров согласно принципу уменьшения величины их электродного потенциала в следующей последовательности: Cu, Pb, Fe, Zn, Al. Образующаяся при переработке нитрозных газов и электроосаждение металлов HNO_3

возвращается в реактор выщелачивания концентрата, а выделившийся на анодах кислород O_2 используется по его назначению.

8. Проведены исследования плазмохимических реакций получения соединений электротехнических металлов Zn, Cd, Sn, Al, Ca в потоке атомарного водорода с использованием водорода, полученного газификацией угля Фан-Ягнобского месторождения. Установлено, что формирование тонких плёнок Zn, Cd, Sn осуществляется гетерогенной химической реакцией атомов H_2 с хлоридами металлов путём улетучивания и осаждения их моногидридов. Образование AlH_3 эффективнее провести при оптимальных количествах палладиевого катализатора до 2% в смеси с $AlCl_3$, гидрид алюминия является источником активного водорода для получения магнитных порошков кобальта, при непрерывной плазмохимической обработке атомами H_2 смеси гидрида кальция и глинозёма CaH_2 оказывает каталитическое действие в восстановлении Al_2O_3 и получении высокодисперсных порошков алюминия, атомы H_2 играют существенную роль в прохождении химической реакции между $CaCl_2$ и кристаллической серой с образованием сульфида кальция CaS .

По теме диссертационного исследования автором опубликованы следующие работы:

а) статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации:

1. Норматов, И.Ш. Получение сульфидов кальция иницированием водорода твёрдофазной реакции хлорида кальция с элементом серой / И.Ш. Норматов, **З.Х. Гайбуллаева**, У. Мирсаидов // Неорганические материалы. -1992. -Т.28. -№5. -С.122-132.
2. Норматов, И.Ш. О плазмохимическом способе получения гидрида кальция и возможности исследования этого процесса для восстановления оксида алюминия / И.Ш. Норматов, **З.Х. Гайбуллаева**, У. Мирсаидов // Журнал прикладной химии. -1992. -Т.65. -С.98-106.
3. Норматов, И.Ш. Получение и исследование гидрида алюминия в водородной плазме // И.Ш. Норматов, **З.Х. Гайбуллаева**, У. Мирсаидов // Доклады АН РТ. -1993. -Т.36. -№8. -С.46-51.
4. Норматов, И.Ш. Плазмохимическая обработка отработанного цинкового поглотителя и получение оксида цинка // И.Ш. Норматов, **З.Х. Гайбуллаева**, У. Мирсаидов // Доклады АН РТ. -1999. -Т.42. -№2. -С.59-63.
5. Норматов, И.Ш. Иницирование твёрдофазной химической реакции получения гидрида кальция атомами водорода в присутствии гидрида алюминия / И.Ш. Норматов, **З.Х. Гайбуллаева**, У. Мирсаидов // Журнал прикладной химии. -1995. -Т.68. -№6. -С.212-218.
6. **Гайбуллаева, З.Х.** Подготовка химиков-металлургов в Таджикском техническом университете / **З.Х. Гайбуллаева** // Цветная металлургия. Спецвыпуск. -2003. -С.85-87.

7. **Гайбуллаева, З.Х.** Изучение способов выщелачивания свинца из галенитсодержащих концентратов // З.Х. Гайбуллаева, Г.Т. Насимов, Р.Г. Шукуров, М.М. Саидов // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. -2004. -№2(6). -С.66-69.
8. **Гайбуллаева, З.Х.** Кинетика процесса получения хлорида свинца из PbS хлористым натрием // З.Х. Гайбуллаева, М.М. Саидов, Г.Т. Насимов, Р.Г. Шукуров, З.С. Усманова // Доклады АН РТ. -2004. -Т.47. -№1-2. -С.47-51.
9. **Гайбуллаева, З.Х.** Изучение физико-химических свойств малоэнергоёмкого способа выщелачивания сульфидов свинца и цинка / З.Х. Гайбуллаева, Г.Т. Насимов // Вестник Таджикского национального университета. -2014. -№1/1(126). -С.130-137.
10. **Гайбуллаева, З.Х.** Изучение кинетики выщелачивания свинца из концентратов месторождения Кони Мансур / З.Х. Гайбуллаева, Г.Т. Насимов // Вестник Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими. -2015. -№2(30). -С.47-53.
11. **Гайбуллаева, З.Х.** Воздействие температуры на кинетику выщелачивания полиметаллических сульфидных концентратов месторождения Кони Мансур / З.Х. Гайбуллаева, Г.Т. Насимов // Вестник Таджикского технического университета. Серия Инженерные исследования. -2016. -№2(34). -С.50-57.
12. **Гайбуллаева, З.Х.** Изучение физико-химических свойств галенитсодержащих концентратов месторождения Кони Мансур Таджикистана / З.Х. Гайбуллаева, Г.Т. Насимов // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. -2017. -№1/1. -С.195-199.
13. **Гайбуллаева, З.Х.** Полнофакториальное планирование процесса гидрометаллургического извлечения свинца из галенитсодержащего концентрата Бале (Турция) / З.Х. Гайбуллаева // Известия АН РТ. -2018. -№4. -С.111-120.
14. Nasimov, G. Chemical, morphological, and kinetic study of lead extraction from the Koni Mansur polymetallic deposit / G. Nasimov, **Z. Gaibullaeva**, H. Ay, F. Smirnova // Hydrometallurgy. -2019. -V.183. -P.159-165.
15. **Гайбуллаева, З.Х.** Результаты полнофакториального дизайна гидрометаллургического процесса извлечения свинца из галенитсодержащих концентратов Кони Мансур (Таджикистан) / З.Х. Гайбуллаева, Г.Т. Насимов // Доклады АН РТ. -2019. -№5-6. -С.325-332.
16. **Гайбуллаева, З.Х.** Кинетика и технология переработки галенитсодержащего концентрата Кони Мансур / З.Х. Гайбуллаева, Г.Т. Насимов, А. Шарифов // Известия вузов. Цветная металлургия. -2020. -№5. -С. 59-71.

б) изобретения:

17. Авторское свидетельство №4538630 СССР. Способ получения сульфида кальция / **З.Х. Гайбуллаева**, И.Ш. Норматов, У. Мирсаидов. -02.05.1992.

18. Авторское свидетельство №332569 СССР. Способ получения мелкодисперсных магнитных порошков кобальта / **З.Х. Гайбуллаева**, И.Ш. Норматов, У. Мирсаидов. -02.05.1992.
19. Положительное решение заявки №4539400/16 СССР. Способ получения сульфида никеля / **З.Х. Гайбуллаева**, И.Ш. Норматов, У. Мирсаидов. - 02.06.1992.
20. Положительное решение заявки №434884/26 СССР. Способ получения сульфидов редкоземельных элементов / **З.Х. Гайбуллаева**, И.Ш. Норматов, У. Мирсаидов. 02.06.1992.
21. Патент Республики Таджикистан № TJ 863. Способ извлечения свинца из полиметаллических сульфидных концентратов / **З.Х. Гайбуллаева**, Г.Т. Насимов. -19.01.2017.
22. Патент Республики Таджикистан № TJ 974. Способ газификации угля для производства тепла и химических веществ / **З.Х. Гайбуллаева**, А. Шарифов, Ф. Хамроев [и др.]. -19.06.2018.
23. Патент Республики Таджикистан № TJ 1051. Способ газификации угля / **З.Х. Гайбуллаева**, А. Шарифов, Ф. Хамроев [и др.]. -16.05.2019.
24. Патент Республики Таджикистан № TJ 1052. Способ получения гидридов металлов / **З.Х. Гайбуллаева**, Г.Т. Насимов, А. Шарифов. -05.08.2019.
25. Патент Республики Таджикистан № TJ 1068. Способ переработки галенитсодержащего концентрата водяным газом / **З.Х. Гайбуллаева**, Г.Т. Насимов, А. Шарифов. -20.08.2019.
26. Положительное решение Евразийского патента по заявке №201900081/26. Способ газификации угля для производства тепла и химических веществ / **З.Х. Гайбуллаева**, А. Шарифов Ф. Хамроев [и др.]. -21.08.2019.
27. Патент Республики Таджикистан № 1101. Способ азотнокислотного выщелачивания галенитсодержащего концентрата / **З.Х. Гайбуллаева**, Г.Т. Насимов, А. Шарифов. - Патентный вестник. Бюллетень №161, 2020.
28. Патент Республики Таджикистан № 1098. Способ азотнокислотного выщелачивания галенитсодержащего концентрата / **З.Х. Гайбуллаева**, Г.Т. Насимов, А. Шарифов. – Патентный вестник. Бюллетень №161, 2020.
29. Положительное решение Евразийского патента №202000109/25. Способ получения гидридов металлов. - 08.04.2020.
30. Положительное решение Евразийского патента по заявке № 202000192. Способ газификации угля водяным газом / **З.Х. Гайбуллаева**, Г.Т. Насимов, А. Шарифов. -22.04.2020.

в) статьи, опубликованные в материалах конференций, симпозиумов и форумах

31. **Гайбуллаева, З.Х.** Плазмохимическое восстановление хлорида кальция атомами водорода // **З.Х. Гайбуллаева**, И.Ш. Норматов, У. Мирсаидов / Материалы V Всесоюзной конференции «Химия гидридов». -Душанбе, 1991. -С.70-75.
32. **Гайбуллаева, З.Х.** Получение и исследование мелкодисперсных порошков кобальта / **З.Х. Гайбуллаева**, И.Ш. Норматов, У. Мирсаидов /

- Материалы I Всесоюзной конференции «Кластерные материалы». - Ижевск, 1991. -С.47-52.
33. **Гайбуллаева, З.Х.** Гидрид алюминия в процессе получения тонких металлических плёнок / З.Х. Гайбуллаева, И.Ш. Норматов, У. Мирсаидов // Материалы Всесоюзной конференции «Химия гидридов». -Новосибирск, 1993. -С.78-82.
34. **Гайбуллаева, З.Х.** Гетерогенные и твердофазные химические реакции в низкотемпературной плазме // З.Х. Гайбуллаева, И.Ш. Норматов, У. Мирсаидов // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования». -Душанбе, АН РТ, 1998. –С.117-121.
35. **Гайбуллаева, З.Х.** Термическая устойчивость и термодинамические характеристики алюмогидратов / З.Х. Гайбуллаева, А.Б. Бадалов, У. Мирсаидов // Материалы II Международной конференции «ВОМ 98». - Донецк, 1998. –С.83-90.
36. **Гайбуллаева, З.Х.** Исследование термической устойчивости комплексного соединения металлической меди / З.Х. Гайбуллаева, А.Б. Бадалов, У. Мирсаидов // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Химия и проблемы экологии». -Душанбе, 1998. –С.88-92.
37. **Гайбуллаева, З.Х.** Получение частиц алюминия в атмосфере водорода и их стабилизация органическими соединениями / З.Х. Гайбуллаева, И.Ш. Норматов // Материалы VI Международной конференции «Водородное материаловедение и химия гидридов металлов». -Кацивелли, 1999. -С.112-115.
38. **Гайбуллаева, З.Х.** Влияние микроструктуры и состояния поверхности цеолитовых носителей на каталитические свойства оксида алюминия / З.Х. Гайбуллаева, Б. Мирзоев, М.С. Саидов // Материалы III Международной научно-практической конференции молодых учёных «Химия в начале XXI века», посвящ. 80-летию академика АН РТ М.С. Осими. -Душанбе, 2000. - С.34-36.
39. **Гайбуллаева, З.Х.** Об эффективности использования тепловой и рекомбинационной энергии атомов водорода в организации твёрдофазных реакций / З.Х. Гайбуллаева, И.Ш. Норматов, Р.О. Азизов // Труды IV Минского Международного Форума по тепломассообмену. –Т.4. Тепломассообмен в химически реагирующих системах. –Минск, Республика Беларусь, 2000. -С.141-144.
40. **Gaibullaeva, Z.H.** The investigation of role atomic hydrogen obtained in high frequency plasmohemical device while producing aluminum hydride / Z.H. Gaibullaeva // Proceedings of the seventh International Symposium on advanced Materials. -Islamabad, Pakistan. -2001. -P.157-159.
41. **Gaibullaeva, Z.H.** Influence of mechanical activation on the specific surface the zeolite catalyst on vibrational mill / Z.H. Gaibullaeva // second International Symposium of Mechanical Vibration (ISMV-2000). Islamabad, Pakistan, 2000. -P.41-44.

42. **Gaibullaeva, Z.H.** Producing of Magnetic Small Dyspepsia powders of cobalt by the method of assimilation of aluminum hydride in scream of low temperature plasma / Z.H. Gaibullaeva / Second regional Conference on Magnetic and superconducting Materials. -Yarmulke university, Irbid, Jordan, Amman, 2001. -P.19-25.
43. **Гайбуллаева, З.Х.** Исследование влияния тонкой плёнки металлов в снижении коррозии стали в системе оборотного водоснабжения / З.Х. Гайбуллаева, Г. Дадабаева, М.М. Саидов / Материалы Республиканской конференции «Экологические аспекты и технологии сохранности водных запасов». –Курган-Тюбе, Таджикистан, 2002. -С.53-55.
44. **Гайбуллаева, З.Х.** Перспективные направления рационального водопользования в химической и металлургической промышленности Республики Таджикистан / З.Х. Гайбуллаева, Г. Дадабаева, М.М. Саидов / Там же. - С.56-58.
45. **Гайбуллаева, З.Х.** Гидрометаллургическая переработка свинцово-серебряного концентрата Адрасманского ГОК / З.Х. Гайбуллаева, Б.М. Мирзоев, М.С. Саидов // Материалы Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы горно- металлургического комплекса Казахстана». -Караганда, Казахстан, 2003. –С.56-58.
46. **Гайбуллаева, З.Х.** Способ комплексного извлечения ценных составляющих из свинцово-серебряных концентратов / З.Х. Гайбуллаева, Р.М. Шукуров, З.М. Усманова // Сборник научных трудов «Современные технологии и материаловедение». -Магнитогорск, 2004. –С.48-52.
47. **Гайбуллаева, З.Х.** Изучение количественного состава микроэлементов в концентратах Адрасманского ГОК / З.Х. Гайбуллаева, С.М. Саидов, Г. Фаезов // Труды Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке». –Душанбе, 2004. -С.13-14.
48. **Гайбуллаева, З.Х.** Изучение растворимости хлористого свинца в растворах хлористых солей щелочных металлов / З.Х. Гайбуллаева, М.М. Саидов, З.С. Усманова, Г.Т. Насимов, Р.Г. Шукуров // Международная конференция «Достижения в области металлургии и машиностроения Республики Таджикистан». -Душанбе, 2004. -С.57-60.
49. **Гайбуллаева, З.Х.** Гидрометаллургическая переработка тяжёлых металлов из концентратов Адрасманского ГОК / З.Х. Гайбуллаева, Г.Т. Насимов // Материалы Республиканской конференции «Прогрессивные технологии разработки месторождений и переработка полезных ископаемых. Экологические аспекты развития горнорудной промышленности». -Душанбе, Министерство промышленности РТ, 2005. – С.112-113.
50. **Gaibullaeva, Z.H.** Obtaining of lead chloride from Lead Silver concentreats by hydrometallurgical method / Z.H. Gaibullaeva // Twelfth unnuual international conference on composites -nano engeeneering. - Tenerife, Canary Island, Spain, 2005. -P.67-72.
51. **Gaibullaeva, Z.H.** The research of polistage heterogeneous oxidation reaction of galenit containing concentrates / Z.H. Gaibullaeva, M.M. Saidov, G.T.

Nasimov, B.M. Mirzoev // 9th International Symposium on advanced materials. - Islamabad, Pakistan, 2005. -P.98-102.

52. **Гайбуллаева, З.Х.** Экспериментальная установка для сушки, прокаливания, обжига сульфидного сырья / З.Х. Гайбуллаева, С.Р. Бобоев, Г.Т. Насимов // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Инновация - эффективной фактор связи науки с производством». -Душанбе, 2008. -С.21-23.
53. **Гайбуллаева, З.Х.** Изучение скорости растворения сульфидов свинца и цинка в солянокислых растворах / З.Х. Гайбуллаева, Г.Т. Насимов, С.Р. Бобоев // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». -Душанбе, 2009. -С.194-197.
54. **Гайбуллаева, З.Х.** Применение линейной регрессии над данными технологического процесса / З.Х. Гайбуллаева, Г.Т. Насимов // Материалы VIII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования. -Душанбе, 2016. -С.11-13.
55. **Гайбуллаева, З.Х.** Богатые недра Таджикистана и их роль в развитии химической и металлургической отрасли Таджикистана / З.Х. Гайбуллаева // Сборник научных статей Международной научно-практической конференции «Наука и инновации в 21 веке: актуальные вопросы, достижения и тенденции развития». -Душанбе, 2017. -С.89-92.
56. **Гайбуллаева, З.Х.** Гидрометаллургический способ переработки свинцовых полиметаллических концентратов / З.Х. Гайбуллаева, Г.Т. Насимов, С. Махмадуллоева // Сборник научных статей Международной научно-практической конференции «Паём – барномаи рушди босуботи иқтисодиву иҷтимоии кишвар» = [Послание для Программы устойчивого экономического и социального развития страны]. -Худжанд, 2017. -С. 144-148.
57. **Гайбуллаева, З.Х.** Современные перспективы развития металлургической отрасли тяжёлых цветных металлов / З.Х. Гайбуллаева, Г.Т. Насимов, А. Каюмов // Сборник научных трудов Международной конференции «Школа миротворца - Лидера нации - путеводитель молодёжи сегодня и в будущем». -Душанбе, 2017. -С.29-34.
58. **Гайбуллаева, З.Х.** Геотермальность месторождения Фан-Ягноб / З.Х. Гайбуллаева, А. Сатторов, Х. Курбанов // Сборник научных трудов Республиканской научно-практической конференции «Проблемы горно-металлургической промышленности Республики Таджикистан и пути их решения». -Душанбе, 2018. -С.55-58.
59. **Гайбуллаева, З.Х.** Инновационные процессы в технологии извлечения ценных компонентов из полиметаллических руд месторождения Зарнисори Шимоли / З.Х. Гайбуллаева, С. Аммонуллозода // Сборник научных трудов Республиканской научно-практической конференции. -Душанбе, ТТУ, 2018. -С.27-30.
60. **Gaibullaeva, Z.H.** Gasification coal of the Fon-Yagnob deposit for combined production of heat and chemicals / Z.H. Gaibullaeva // International Conference on Industrial Engineering and Operations Management (10th IEOM Dubai

Conference). -Dubai, United Arab Emirates (UAE), 2020. –Электронный ресурс.

61. **Гайбуллаева, З.Х.** Кинетика реакции выщелачивания свинца и цинка из полиметаллических концентратов месторождения Кони Мансур (Таджикистан) / З.Х. Гайбуллаева, У. Мирсаидов // X Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов». - Иркутск, 2020. – С. 78-81.
62. **Гайбуллаева, З.Х.** Безотходная технология газификации угля / З.Х. Гайбуллаева, А. Шарифов, Ф.Б. Хамроев, Г.Т. Шодиев, Д. Субхонов // Там же. - С. 53-57.
63. **Гайбуллаева, З.Х.** Комбинированный способ азотнокислотного выщелачивания галенитсодержащего концентрата, утилизации попутных продуктов и электроосаждения металлов / З.Х. Гайбуллаева, Г.Т. Насимов, С. Нуриддинов // V Республиканская научно-практическая конференция студентов, магистрантов и аспирантов «Наука - основа инновационного развития». - Душанбе, 2020. – С. 349-352.
64. **Гайбуллаева, З.Х.** Состояние углепользования в Таджикистане и повышение его эффективности / З.Х. Гайбуллаева, Г.Т. Насимов А. Шарифов, Ф.Б. Хамроев, Г.Г. Шодиев // Там же. - С. 352-357.
65. **Гайбуллаева, З.Х.** Рациональные модели производства и внедрения новых энерго- и ресурсосберегающих технологий / З.Х. Гайбуллаева, Ш.Б. Курбанов, С.А. Джобиров // V Республиканская научно-практическая конференция студентов, магистрантов и аспирантов «Наука - основа инновационного развития». –Душанбе, 2020. – С. 358-361.