

ISSN 2091-5527

№ 4/2025

O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал

Композиционные материалы

Xulosa. Parmalash shlamlarini optimal utilizatsiya qilish ularning tarkibiga kiruvchi tog' jinslarining xususiyatlarini tahlil qilmasdan amalga oshirib bo'lmaydi. G'ovaklik, o'tkazuvchanlik, mineralogik va kimyoviy tarkibni aniqlash qayta ishlashning eng oqilona usullarini - mexanik, fizik-kimyoviy yoki termik usullarni tanlash imkonini

beradi. Bunday yondashuv chiqindilar hajmini kamaytirish, foydali komponentlarni ajratib olish va atrof-muhitga salbiy ta'sirni minimallashtirishni ta'minlaydi. Ushbu jarayonda Respublikamiz sharoitida cho'llanish, ekologiyaga zarar keltirish va yerlarni sho'rlashtirish kabi holatlarni oldini olish uchun tavsiyalar tayyorlanmoqda.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Абдуллаев Г.С., Евсеева Г.Б. Литолого-фациальные особенности, геологическое строение и перспективы нефтегазоносности юрской терригенной формации в северо-западной части Чарджоуской ступени. «Узбекской журнал нефти и газа». -2014.-№1. С. 17-22.
 2. Абзалов А.П., Маликов М.Р., Омонбоев З.О. Результаты анализа геолого-геофизических данных юрских отложений площади Тахтакаир (Устюртский регион) // Геология и минеральные ресурсы. – Ташкент, 2021. – №1. – С. 38–42.
 3. Муртазаев А.М и др. «Управление проектом строительства скважин как потенциал энергосбережения» «Прогрессивные технологии и процессы» Курск 2014 г. 82-87 стр.
- Хожиев Б.И., Перспективы юрских терригенных отложений Кандымского поднятия на обнаружение литологических залежей нефти и газа. Т: «Узбекской журнал нефти и газа» -2017. -№1. С. 20-26.

ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОБОЖОННОГО ЦИНКОВОГО КОНЦЕНТРАТА В СЛАБО-ВОССТАНАВЛИВАЮЩЕЙ ГАЗОВОЙ СРЕДЕ

Бердияров Б.Т., Исмаилов Ж.Б., Очилдиев К.Т., Мухаметджанова Ш.А., Боймурзаева Ж.И.

Аннотация. В статье рассмотрен процесс переработки цинкового огарка в атмосфере слабовосстановительных газов с целью восстановления цинка. Проведен термодинамический анализ реакций восстановления водородом, определены значения ΔH , ΔG и ΔS для основных реакций и построена диаграмма Эллингема. Установлено, что лимитирующей является реакция восстановления феррита цинка ($ZnFe_2O_4 \rightarrow ZnO + Fe_3O_4$), начинающаяся при температуре около 575 °С. Оптимальная температура процесса определяется с учётом кинетики реакций и констант равновесия, рассчитанных на основе энергии Гиббса. В условиях слабовосстановительной атмосферы восстановление оксида цинка и оксидов железа(II) до металлического состояния не происходит. Процесс обеспечивает переход цинка из ферритного состояния в оксид цинка, который затем извлекается выщелачиванием, а оксиды железа формируют магнетит.

Ключевые слова: цинк, феррит, силикат, инертный газ, оксид, водород, термодинамика, обжиг, огарок, выщелачивания, кек, гидрометаллургия, восстановления, магнетит, закон Гесса, энергия Гиббса.

Введение. Металлический цинк широко применяется в металлургической, химической и лёгкой промышленности. Его производство по традиционной технологии включает обжиг, выщелачивание, очистку и электролитическое разделение [1,2]. В процессе обжига образуются оксид цинка, гематит, ферриты и силикаты цинка, количество которых определяется содержанием железа и кремния в концентрате.

Образующиеся ферриты и силикаты цинка практически не растворяются при выщелачивании, что приводит к потерям цинка с кеком и снижению энерго- и ресурсной эффективности процесса. Для извлечения цинка, а также Cd и Pb, применяют восстановительный обжиг при 1100–1200 °С, однако высокая энергоёмкость, жёсткие требования к пылеулавливанию и низкая скорость восстановления обуславливают

необходимость разработки альтернативных технологий [3].

При восстановительном обжиге расчёты реакций восстановления водородом по закону Гесса проведены в стандартных условиях. Селективный анализ позволил определить значения реакций в эндотермических и стандартных условиях, их свободную энергию и возможность протекания. Определена температура начала восстановления феррита цинка, а также температуры, необходимые для протекания реакций, и получены результаты термодинамического анализа.

Материал и методы. В настоящее время предложены новые пиро- и гидрометаллургические способы переработки кеков образованный при выщелачивания цинка, т. е. восстановления цинка [4]. Углубленный анализ цинкового концентрата этих

разработанных технологий привел к ряду исследований по последующему. Химический состав цинкового концентрата, %: Zn-47.69, Fe-4.46, S-28.83, SiO₂-4.2, Pb-4.6, Cu-0.87.

Цинкового огарка, полученный в результате обжига цинкового концентрата, обжигали в инертной слабовосстанавливающей среде.

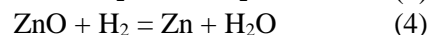
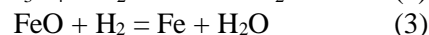
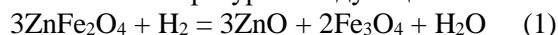
В качестве инертной восстанавливающей среды использовались энергетические газы Ангреновского угольного разреза. Средний химический состав энергетических газов, %: CO — 4.6, CO₂ – 22.1, H₂ – 19.2, CH₄ – 3.0, H₂S – 0.5, N₂ – 50.1, O₂ – 0.5, C_nH_m — 0.2. Восстановительный обжиг проводили в специальной лабораторной печи «Кипящий слой» [1,3].

Поскольку процесс восстановления в атмосфере газов со слабыми восстановительными свойствами огарков цинкового производства протекает в сложных реакционных условиях, анализ основных химических реакций, которые могут протекать в процессе, облегчает заключение исследования. В смеси газов со слабой восстановительной средой в качестве основных восстановителей выступают газы водород (H₂), окись углерода (CO) и метан (CH₄), поэтому были изучены все окислительно-восстановительные реакции, протекающие в ходе общего восстановительного процесса разделяя на 3 класса [4].

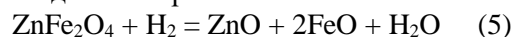
В этом исследовании были представлены процессы восстановления с участием только водорода.

Благодаря высокой доле водорода в слабовосстановительной газовой смеси число его столкновений с компонентами огарка велико, поэтому реакции восстановления

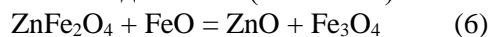
оксидов водородом относятся к 1 классу. Основные реакции оксидов цинка с водородом при высоких температурах следующие:



Остальные реакции являются промежуточными и протекают на стадиях механизма в зависимости от формирования продуктов. Например, при образовании оксида цинка (ZnO) и магнетита (Fe₃O₄) в реакции (1) высокий окислительный потенциал Fe₂O₃ в шпинели феррита цинка способствует притягиванию водорода. [4]. В результате оксид трехвалентного железа восстанавливается из водорода в оксид двухвалентного железа (FeO), принимая один электрон:



На второй стадии механизма процесса образующиеся на первой стадии молекулы FeO вытесняют оксид цинка из соседних молекул феррита цинка и соединяются с Fe₂O₃ с образованием оксида железа (магнетита):



Полученные результаты. Стандартные термодинамические значения веществ для анализа восстановления цинкового огарка водородом взяты из справочников. На их основе рассчитаны реакции восстановления по закону Гесса в стандартных условиях (табл. 1). Расчёты показали, что реакция 2 протекает самопроизвольно в экзотермических и стандартных условиях (требуется лишь указать энергию активации), тогда как реакции 1, 3 и 4 имеют положительные значения свободной энергии и не протекают самостоятельно в стандартных условиях, требуя повышенных температур для осуществления.

Таблица 1

Значения реакций водорода-термического восстановления в стандартных условиях (25 °С)

№	Химические реакции	ΔH _{реак} , кДж	ΔG _{реак} , кДж	ΔS _{реак} , Дж/К
1	ZnFe ₂ O ₄ + H ₂ = ZnO + 2FeO + H ₂ O	58,783	10,593	70,044
2	Fe ₃ O ₄ + H ₂ = 3FeO + H ₂ O	-222,397	-256,887	153,054
3	FeO + H ₂ = Fe + H ₂ O	43,403	8,633	24,604
4	ZnO + H ₂ = Zn + H ₂ O	122,023	77,833	56,194

Термодинамические анализы проводились с учётом зависимости изобарно-изотермических потенциалов (свободной энергии Гиббса) от температуры. Изменение свободной энергии Гиббса (ΔG_{реак}) обычно рассчитывается по следующей формуле:

$$\Delta G_{\text{реак}} = \Delta H_{\text{реак}} - \Delta S_{\text{реак}} T \quad (a)$$

Где: ΔH_{реак} – энтальпия соответствующей химической реакции, кДж/моль;

ΔS_{реак} – энтропия соответствующей химической реакции, Дж/(моль·К);

T – абсолютная температура системы, К.

Используя термодинамические значения при стандартных условиях, приведенные в табл. 2, общие формулы температурной зависимости изменения энергии Гиббса для всех водородотермических химических реакций записываются следующим образом:

- | | |
|------------------------------------------|---------------------------------------|
| 1. $ZnFe_2O_4 + H_2 = ZnO + 2FeO + H_2O$ | $\Delta G_1^T = 58,783 - 0,070044T$ |
| 2. $Fe_3O_4 + H_2 = 3FeO + H_2O$ | $\Delta G_2^T = -222,397 - 0,153054T$ |
| 3. $FeO + H_2 = Fe + H_2O$ | $\Delta G_3^T = 43,403 - 0,024604T$ |
| 4. $ZnO + H_2 = Zn + H_2O$ | $\Delta G_4^T = 122,023 - 0,056194T$ |

На основе термодинамического анализа всех реакций восстановления, приведённых в таблице 1, была построена диаграмма Эллингема (рис. 1).

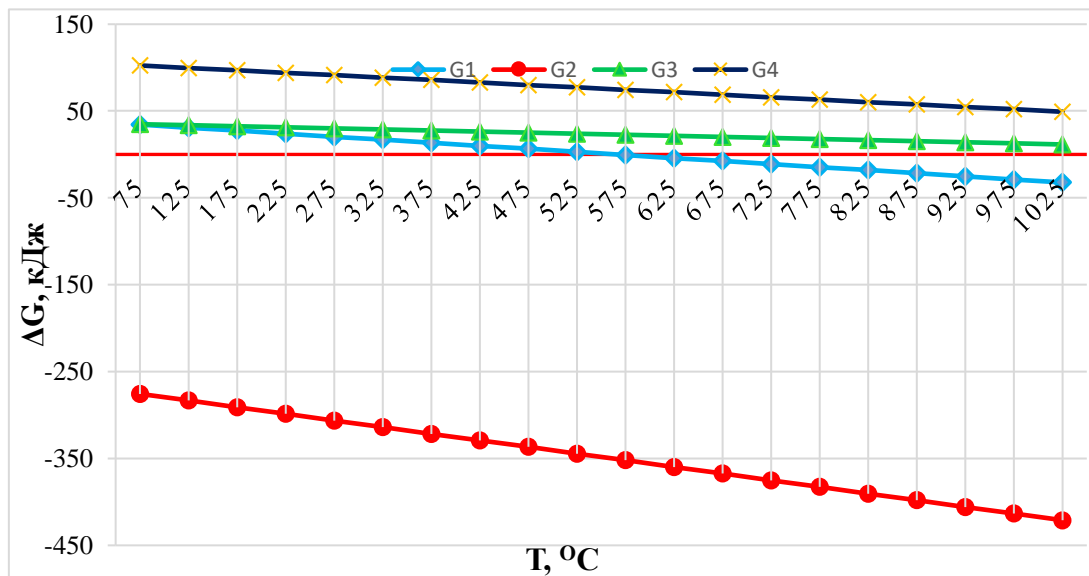


Рисунок 1. Общая диаграмма Эллингема водородотермических реакций, протекающих в системе оксид – водород

Установлено, что в системе оксид–водород лимитирующей является реакция восстановления оксида цинка водородом, по которой определяется оптимальная температура процесса. Однако, поскольку исследование было направлено на восстановление феррита цинка в атмосфере слабовосстанавливающих газов, восстановление оксида цинка и оксидов железа(II) до металлического состояния не рассматривалось. В этих условиях восстановление феррита цинка и магнетита соответствует режиму слабого восстановления. Из диаграммы Эллингема следует, что с учётом эндотермических эффектов лимитирующей реакцией является восстановление феррита цинка водородом, начинающееся при температуре около 575 °С. При данной температуре вероятность восстановления магнетита водородом высока.

Для выбора оптимальной температуры процесса необходимо учитывать кинетические характеристики реакций, определяя константы равновесия на основе значений энергии Гиббса.

Зависимость константы равновесия реакции (K_M) от температуры и энергии Гиббса определяли по следующей формуле:

$$\Delta G = -RT \ln K_M \quad (6)$$

Где: R - универсальная газовая постоянная, $R = 8,31696 \cdot 10^{-3}$ кДж/(град·моль);

K_M – константа равновесия соответствующей химической реакции.

Чтобы определить константу равновесия из математического выражения, разделив обе части уравнения на произведение RT с отрицательным знаком, а затем логарифмировали следующее математическое выражение:

$$K_M = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (c)$$

Эллингема для всех химических реакций, протекающих при переработке оксидов цинкового огарка в присутствии газообразного водорода, как показано на рисунке 2.

Из графика, представленного на рисунке 2, следует, что при температуре 575 °С лимитирующей стадией является восстановление феррита цинка, при котором в системе устанавливается химическое равновесие. При повышении температуры до 1025 °С константа равновесия достигает высокого значения ($K_M = 1,003$), в результате чего реакция сдвигается вправо, в сторону образования продуктов.

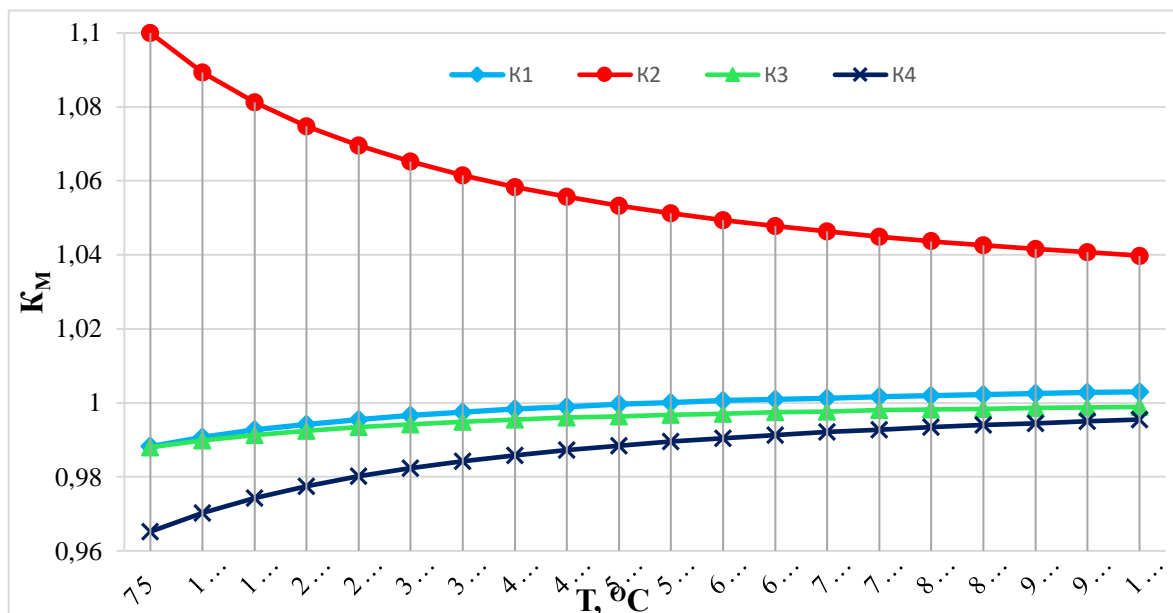


Рисунок 2. Изменения константы равновесия водородо-термических реакций восстановления в зависимости от температуры

Преимущество восстановления газообразным водородом по сравнению с другими восстановительными газами обусловлено малыми размерами молекул водорода, что обеспечивает их эффективную диффузию в поры материала.

Заключение. Процесс восстановления цинкового огарка в слабовосстановительной газовой среде протекает в сложных реакционных условиях. Химические реакции (1)–(4) были классифицированы и проанализированы, что позволило сделать обобщённые выводы по исследованию. Установлено, что лимитирующей водородотермической реакцией в системе оксид–водород является восстановление оксида цинка водородом, по которой определяется оптимальная температура процесса. Однако, в

условиях слабовосстановительной атмосферы восстановление оксида цинка и оксидов железа(II) до металлического состояния не предполагается. Начало восстановления феррита цинка соответствует температуре около 575 °С, при которой вероятность восстановления магнетита водородом высока. Константы равновесия реакций были определены на основе значений энергии Гиббса с целью учёта кинетических характеристик процесса. В результате слабовосстановительного водородного восстановления цинк переходит из ферритного состояния ($ZnFe_2O_4$) в оксид цинка (ZnO), а оксиды железа — в магнетит (Fe_3O_4), после чего образованный оксид цинка извлекается методом выщелачивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. B.T. Berdiyarov, S.T. Matkarimov, Sh.A. Mukhametdzhanova, S.K. Nosirkhodjaev, J.B. Ismoilov., K.T. Ochildiev, U.A. Akramov, H.I. Choriev, F.B. Toxtamurodov. Development of technology for reducing ferrites and zinc silicates when ringing zinc concentrates in roast furnaces // *Kompozitsion materiallar*, № 2, 2024. P. 92-96.
2. B.T. Berdiyarov, A.S. Xasanov, J.B. Ismailov, «Investigation of solid-phase reactions occurring during the firing of charge components» // *Technical science and innovation: Vol. 3/2021: ISSN: 2181-0400*. P.130-136.
3. Shoira Mukhamedzhanova, Oybek Nuraliyev, Zhonibek Ismailov, Bekzod Karimzhonov, and Qakhramon Ochildiev Improvement of the Technology of Copper Production by Involving in the Processing of Industrial Waste JSC “Almalyk MMC” in Uzbekistan // “INTERAGROMASH 2022” Global Precision Ag Innovation 2022, vol. 2, 2023. P. 2193-2199.
4. Исмаилов Ж.Б., Бердияров Б. Т., Очилдиев К. Т., Султонов Х. Ш., Нуралиев О. У. «Возможности совершенствования технологии обжига цинковых концентратов» // *Universum: технические науки*. – Москва, 2024. – № 11(128), часть 3. – С. 37-40.

Мардонакулов Ш.Ў., Каримов К.А., Турахужаева Ш.Н. Аллюминий–кремний қотишмаларини суюклантириш режимига кўра металл йўқотилишини аниқлашнинг математик модели	122
Panjiyev A.X., Xolliyeva Sh.O., Ziyayev R., Shodmonov B. Sirka kislotali monoetanolammoniy va karbamidammiakli selitra eritmalarining xossalari o'rganish	124
To'rayeva G.S., Todjiyev J.N., Navruzov F.M., Tuliyeu B.A., Turabov N.T. Qo'rg'oshin(II) ionini aniqlash uchun spektroskopik usullarini tanlashning nazariy asoslari va spektrofotometriya usulining qo'llanilishi	127
Mamurov E.T., Sarimsakov O.Sh. Linter mashinalari uchun resurstejamkor kolosnik konstruksiyasi	130
Ахмедов О.Р., Абдурахманов Ж.А., Шомуротов Ш.А., Тураев А.С. Синтез и свойства <i>n</i> -гуанидиний хитозана	133
Murtazoyev A.M., Xikmatova D.X., Bozorova Z.X. Parmalash qorishmalarining chiqindilaridan foydalanish	136
Бердияров Б.Т., Исмаилов Ж.Б., Очилдиев К.Т., Мухаметджанова Ш.А., Боймурзаева Ж.И. Восстановления обожонного цинкового концентрата в слабо-восстанавливающей газовой среде	139
6. Проблемные обзоры	
Бегентаев М.М., Кульдеев Е.И., Нурпеисова М.Б., Бек А., Низамова А.Т. Исследование и использование золошлаковых отходов в качестве вторичного сырья	143
Абед Н.С., Маматов Б.А., Исломов Ш.А., Улмасов Т.У., Негматов С.С., Ибодуллаев Т.Н., Туляганова В.С., Бозорбоев Ш.А. Исследование закономерностей влияния внешних факторов на физико-механические и виброакустические характеристики композиционных полимерных материалов ...	148
Абед Ф.Ж. Перспективы использования полимерных пленок в фармации	152
Хусанов Н.А. Тоғ-кон саноати курилмалари деталлари юзасига композицион металл кукунлари ёрдамида электроконтакт усули билан қоплама қоплаш технологияси	156
Hojiyev Sh.T., Xolikulov D.B., Xaydaraliyev X.R., Javliyev S.S., Movlanov A.S. Sulfidli rux boyitmasini piroluzit yordamida kislotali muhitda oksidlash yo'li bilan tanlab eritish jarayonining kinetikasini tadqiq etish..	158
Raxmonova X.Q., Sultonov Sh.A. Paxta moyidagi rang beruvchi pigmentlarining o'zgarishiga gil kukunlarini tarkibining ta'siri	161
Turakhujaeva Sh.N., Sharipov K.A., Mardonakulov Sh.U., Turakhujaeva A.N. The effect of the addition of silicon and manganese on the properties of aluminum-magnesium alloy: an overview for a comparative analysis	163
Мирсагатова М.А., Абдумавлянова М.К., Содикова М.Р. Исследования газового конденсата месторождений Узбекистана, проблемы класификации и кодирования в соответствии с ТН ВЭД	165
Усманкулов О.Н. Исследование осаждения платины в виде комплексного соединения	169
Qurbonov A.R., Yusupov F.M., Raximov X.Yu. Gaz quvurlari uchun mahalliy xomashyo asosidagi korroziyaga qarshi materiallarning fizik-kimyoviy va ekspluatasion xususiyatlarini o'rganish	175
Dustqobilov E.N. Tabiiy gazni nordon komponentlar va oltingugurtli birikmalardan absorbtsiyasi tozalashda qo'llaniladigan qurilmalarning asosiy turlari	178
Qurbonov A.R., Yusupov F.M., Raximov Kh.Yu. Korroziya jarayonining tezligi va xarakterini belgilovchi asosiy omillarning ta'sirini o'rganish	184
Turonov M.Z. Qattiq qotishmali perosimon parmaning kesib ishlash jarayonida radial tebranishlarini tadqiqotlash	187
Xalikulov U.M., Parmonov G'M. Volfram keklar tarkibidan kalsiy nitrat (Ca(NO ₃) ₂) mineral o'g'iti olish texnologiyasini ishlab chiqish	190
Omonov Z.J. Ishchi qismi takomillashtirilgan arrali jinni jin samaradorligiga va mahsulot sifatiga ta'sirining tadqiqoti	193
Qurbonov A.R., Yusupov F.M., Raximov X.Yu. Mahalliy xomashyolar asosida korroziyaga qarshi materiallarning turli faktorlarga ta'sirini o'rganish	198
Баракаев Н.Р., Шукуров Ю.У. Замонавий куриштиш усулларининг таҳлили ва сублиматция усули билан куриштишнинг афзалликлари	201