

АННОТАЦИЯ

диссертационной работы на тему:

«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКА ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ТРУДНООБОГАТИМЫХ ОКИСЛЕННЫХ ЦИНКОВЫХ РУД»

представленной на соискание степени доктора философии (PhD)

по специальности 6D070900 – «Металлургия»

РАМАЗАНОВОЙ РАЙГУЛЬ АМАНГЕЛЬДИНОВНЫ

Целью диссертационной работы является разработка технологии гидрометаллургической переработки труднообогатимых окисленных цинковых руд с целью расширения сырьевой базы гидрометаллургии цинка за счёт вовлечения в переработку окисленных минералов цинка.

Задачи исследования:

- 1) Исследование вещественного состава окисленной цинковой руды;
- 2) Определение термодинамических характеристик окисленных цинковых минералов и проведение сравнительной оценки их реакционной способности;
- 3) Проведение теоретических исследований, по термодинамической оценке процесса сернокислотного выщелачивания исследуемой руды;
- 4) Исследование кинетики сернокислотного выщелачивания цинка из окисленных цинковых минералов – каламина и смитсонита;
- 5) Проведение экспериментальных исследований по постадийному сернокислотному выщелачиванию исследуемой руды;
- 6) Разработка технологической схемы гидрометаллургической переработки окисленной цинковой руды.

Методы исследования:

К основным методам исследований и анализов, применяемых при выполнении диссертационной работы, относятся:

- комплекс современных физико-химических методов анализа сырья и продуктов его гидрометаллургической переработки: атомно-абсорбционный анализ (спектрометр PinAAcle, фирмы PerkinElmer), оптический эмиссионный анализ (спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 710 ES), термогравиметрический анализ (анализатор фирмы Mettler Toledo), рентгенофазовый анализ (рентгеновский дифрактометр X'Pert PRO производства компании PANalytical), структурный анализ (растровый электронный микроскоп JSM-6390LV производства компании «JEOL Ltd.»), ИК-спектроскопический анализ (ИК спектрометр FT-801 фирмы Simex);
- пакеты специально разработанных компьютерных программ для расчета термодинамических характеристик реакций (HSC Chemistry 5.1);
- программный пакет для статистического анализа данных, управления данными, добычи данных и их визуализации (Statistica 7.0);
- методика кинетических исследований Вольдмана-Зеликмана;

- методика термодинамических исследований академика Оспанова Х.К.;
- использование табличного процессора Excel для обработки полученных результатов.

Основные положения (доказанные научные гипотезы и другие выводы, являющиеся новыми знаниями), выносимые на защиту:

На защиту диссертационной работы выносятся следующие положения:

- 1) результаты термодинамических характеристик окисленных минералов цинка и ряды возрастания их реакционной способности;
- 2) результаты кинетических зависимостей сернокислотного выщелачивания цинка из каламина и смитсонита;
- 3) технология гидрометаллургической переработки окисленной цинковой руды с использованием сернокислотного четырехстадийного противоточного выщелачивания.

Описание основных результатов исследования:

Проведен анализ современного состояния и перспектив развития гидрометаллургии цинка и установлено, что в Казахстане и других странах мира открыт целый ряд месторождений богатых окисленных цинковых руд с промышленными запасами цинка. Однако, совсем небольшая часть этих месторождений вовлекается в переработку, что приводит к сокращению сырьевой базы цинковых производств. Определено, что достаточно большое количество окисленных цинковых минералов содержит $52,15 \div 80,30$ % масс. цинка, что сопоставимо с его содержанием в основном минерале, используемом в металлургии цинка - сфалерите. Еще больше окисленных цинковых минералов содержат более 20-ти % масс. цинка. Для дальнейшего развития сырьевой базы цинка вовлечение в переработку окисленного цинкового сырья делает его привлекательным с точки зрения удешевления гидрометаллургии цинка.

При исследовании вещественного состава исследуемой руды установлено, что содержание цинка в ней составляет 21,07 % масс. Различные фракции данной руды характеризуются содержанием цинка на уровне $22,23 \pm 2,15$ % масс. По результатам спектрального и химического анализов определено, что элементный состав исходной руды представлен, главным образом, цинком (21,07 % масс.), кремнезёмом (20,70 % масс.) и кальцием (13,30 % масс.). Углерод, железо и сера присутствуют в руде в незначительных количествах ($0,97 \div 3,27$ % масс.).

Результаты рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии исследуемой руды подтверждают наличие в данной руде силиката цинка – каламина с учетом высокого содержания в этой руде цинка ($13,59 \div 47,91$ %), кремния ($11,05 \div 18,70$ %) и кислорода ($37,85 \div 47,10$ %). По результатам иммерсионного анализа исходной руды установлено, что основными цинксодержащими минералами данной руды являются каламин и смитсонит. При этом содержание каламина (24,60 %) преобладает над содержанием смитсонита (11,42 %), сфалерит присутствует в исходной руде в незначительном количестве – 2,65 %.

Рассчитаны значения $\Delta_f \bar{G}^\circ$ средней атомной энергии Гиббса образования для большего числа окисленных цинковых минералов. Определены энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ_T$ химической реакции сфалерита (ZnS), смитсонита (ZnCO₃) и каламина (Zn₄(Si₂O₇)(OH)₂·H₂O) с серной кислотой: сфалерит – 13,27 кДж/моль, смитсонит – 75,46 кДж/моль, каламин – 154,07 кДж/моль. Установлен ряд изменения стандартных значений энергий Гиббса $\Delta_r G^\circ_T$: ZnS > ZnCO₃ > Zn₄(Si₂O₇)(OH)₂·H₂O, который подтверждает реакционную способность изученных минералов.

На основании анализа полученных термодинамических расчётов установлено, что вовлечение в переработку окисленных цинковых минералов с промышленно-приемлемым содержанием цинка, таких как гидроцинкит (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆), цинкروزит (Zn₂(CO₃)(OH)₂), смитсонит (ZnCO₃), каламин (Zn₄(Si₂O₇)(OH)₂·H₂O), адамин (Zn₂AsO₄(OH)), виллемит (Zn₂(SiO₄)), позволит повысить экономическую эффективность переработки окисленных цинковых руд.

По диаграммам Пурбэ выявлено существование новых малорастворимых фаз-продуктов реакций, которые способны экранировать поверхность растворяющихся частиц, вызывая внутридиффузионные затруднения. Для системы Zn-S-H₂O определена область устойчивости катионов цинка при температуре 25 °С, которая ограничена значением pH 5,4-5,5, а при температуре 60 °С процессы гидратообразования начинаются в более кислой области (pH 4,7-4,8). Для системы Zn-Si-S-H₂O установлено, что при повышении pH наблюдается следующая последовательность перехода: SiO₂ → HSiO₃⁻ → Si(OH)₃⁻ → SiO₃OH³⁻. Определено, что смещение pH в нейтральную область (pH 4-8) приводит к формированию золей кремневой кислоты. Адсорбция их на поверхности растворяющихся частиц приводит к образованию малопроницаемой пленки, то есть к внутридиффузионному торможению выщелачивания.

При исследовании кинетики сернокислотного выщелачивания цинка из каламина и смитсонита рассчитаны значения $E_{\text{каж.}}$, равные 3,075 кДж/моль и 2,633 кДж/моль соответственно. Найденные значения подтверждают, что реакции растворения каламина и смитсонита в серной кислоте протекают в диффузионной области. Можно предположить, что эти реакции лимитируются скоростью диффузии молекул кислоты к реакционной поверхности через слой образующихся продуктов реакции - растворимого сульфата цинка и углекислого газа.

Доказана возможность повышения степени извлечения цинка из каламина и смитсонита путём обновления реакционной поверхности этих минералов в процессе выщелачивания из них цинка, за счёт проведения постадийного процесса выщелачивания, которое приведет к интенсивному удалению с реакционной поверхности продуктов реакции.

Установлено, что способ сернокислотного четырехстадийного прямого выщелачивания богатой окисленной цинковой руды по сравнению с классической переработкой сульфидных цинковых руд позволяет повысить

сквозное извлечение цинка из руды в сульфатный раствор с ~75,00 до 94,65 %, с содержанием цинка 40-45 г/дм³ в целевом сульфатном растворе.

Разработана технологическая схема 4-х стадийного противоточного выщелачивания окисленной цинковой руды, которая позволяет извлекать цинк из руды в сульфатный раствор ~95,00 %, с содержанием цинка 61,55 г/дм³ в целевом сульфатном растворе. При этом не требуется проведение дорогостоящих процессов обогащения руды с получением цинкового концентрата и окислительного обжига концентрата.

Обоснование новизны и важности полученных результатов:

Новизна заключается в разработке технологии переработки окисленных цинковых руд путём расширения сырьевой базы цинковых гидрометаллургических производств, повышения их экономической эффективности и экологической безопасности.

Были получены новые научные результаты:

- определены основные термодинамические характеристики окисленных минералов цинка и ряды возрастания их реакционной способности для обоснованного вовлечения этих минералов в гидрометаллургическую переработку;

- установлены кинетические зависимости сернокислотного выщелачивания цинка из каламина и смитсонита для расчета величины «кажущейся» энергии активации реакции этих минералов с серной кислотой и выявления лимитирующей стадии указанных реакций;

- разработана технология гидрометаллургической переработки окисленной цинковой руды с использованием сернокислотного четырехстадийного противоточного выщелачивания.

Разработанная гидрометаллургическая технология переработки окисленных цинковых руд может быть применена на предприятиях, специализирующихся на выпуске цинка, и имеющих проблему с запасами перерабатываемого сырья. При непосредственном вовлечении цинксодержащей окисленной руды в гидрометаллургическую переработку можно рассматривать ее как сырьё для переработки, минуя обогащение на стадиях сернокислотного выщелачивания огарка, полученного из сульфидного цинкового концентрата, и/или вельц-окси. Использование указанного сырья не требует затрат на его обогащение, а также на окислительный обжиг и проведение вельц-процесса доизвлечения цинка из кеков сернокислотного выщелачивания огарка в гидрометаллургии цинка.

В целом, научная новизна исследований, подтверждается патентом на изобретение Российской Федерации «Способ переработки окисленной цинковой руды» RU2767385, опубликованном 17.03.2022 Бюл. № 8 и патентом Республики Казахстан на полезную модель «Способ переработки окисленной цинковой руды» № 2062, опубликованном 15.03.2017 Бюл. № 8.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам.

На сегодняшний день несмотря на растущий спрос на цинковую

продукцию, её потребление сдерживается, как ограниченностью минерально-сырьевой базы цинка, так и высокой стоимостью цинка. В гидрометаллургии цинка сырьевая база ограничена практически одним минералом – сульфидом цинка (сфалеритом). Но промышленный интерес могут представлять и другие минералы цинка в случае выявления у них высокой реакционной способности и повышенного содержания ценного компонента. К таким минералам цинка можно отнести некоторые окисленные минералы – силикат цинка (каламин), карбонат цинка (смитсонит) и другие.

В Казахстане и других странах мира открыт целый ряд месторождений богатых окисленных цинковых руд с промышленными запасами цинка. Но незначительная часть этих месторождений вовлекается в переработку, что сокращает сырьевую базу цинковых производств. Причём, в отдельных из этих месторождений содержание цинка в руде сопоставимо с его содержанием в сфалеритовых концентратах, потребляемых гидрометаллургией цинка. Это обстоятельство позволяет говорить о целесообразности использования богатых окисленных цинковых руд без их дорогостоящего обогащения. Непосредственно в гидрометаллургии цинка на стадии сернокислотного выщелачивания, т. е. минуя энергоёмкую стадию окислительного обжига сырья. Таким образом, вовлечение в переработку окисленного цинкового сырья делает его привлекательным с точки зрения удешевления гидрометаллургии цинка.

Несмотря на наличие существенной базы разработок, посвященных изучению проблемы переработки окисленных цинковых руд, на сегодняшний день экономически-эффективной технологии не предложено, которая дает возможность вовлечения в переработку окисленных цинковых минералов с промышленно-приемлемым содержанием цинка.

В данной работе проведен анализ технологий переработки труднообогатимых окисленных цинковых руд и установлена проблема проведения дорогостоящего обогащения минерального сырья, сопряжённого со значительными потерями цинка с хвостами обогащения, а также применения (энергоёмких процессов) дорогостоящих окислительного обжига исходного концентрата и вельц-процесса переработки кеков. В данной работе предлагается решить эту проблему за счет переработки окисленных цинковых руд по следующей схеме: сернокислотное выщелачивание окисленной цинковой руды в четырехстадийном противоточном режиме. По этой схеме не требуется проведения обогащения руды и вельц-процесса переработки кеков для доизвлечения цинка.

Разработанная технологическая схема переработки окисленной цинковой руды гидрометаллургическим способом позволит улучшить экологическую безопасность производства, и создаст условия для вовлечения в переработку окисленных цинковых минералов с промышленно-приемлемым содержанием цинка.

Научно-исследовательская работа соответствует приоритетному направлению развития науки РК «Рациональное использование природных, в том числе водных ресурсов, геология, переработка, новые материалы и

технологии, безопасные изделия и конструкции». В 2022 году Рамазанова Р.А. получила поддержку от государства для дальнейшего развития и продолжения научно-исследовательской работы в виде грантового финансирования на проведение исследований молодых ученых по проекту «Жас ғалым» по теме АР14972774 «Разработка новой перспективной гидрометаллургической технологии переработки окисленных цинковых руд».

Описание вклада докторанта в подготовку каждой публикации.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач работы, проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе полученных результатов, формулировании выводов, написании статей, патентов и тезисов докладов.

По результатам диссертационных исследований опубликовано 12 работ, из них: 5 статей в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science (показатель процентиля по CiteScore более 35%); 2 статьи в изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан и 3 работы в сборниках Международных и Республиканских научно-практических конференций. Также опубликованы 2 патента – 1 патент на изобретение Российской Федерации и 1 патент Республики Казахстан на полезную модель.

Статьи в международных рецензируемых научных журналах, входящие в базы данных Scopus и Web of Science:

- 1) Ramazanova R.A., Mamyachenkov S.V., Seraya N.V., Daumova G.K., Aubakirova R.A., Bagasharova Z.T. Research of kinetics of zinc leaching with sulfuric acid from smithsonite // *Metallurgija*, Vol. 60, Nos. 3-4, 2021, p. 407–410.
- 2) Ramazanova R.A., Samoilov V.I., Seraya N.V., Daumova G.K., Azbanbayev E.M., Aubakirova R.A. Investigation of the kinetics of sulphuric acid leaching of zinc from calamine // *Metallurgija*, Vol. 60, Nos. 1-2, 2021, p. 113-116.
- 3) Ramazanova R.A., Zhussupova A.K., Mamyachenkov S.V., Seraya N.V., Daumova G.K., Azbanbayev E.M. Thermodynamic Description of Oxidized Zinc Minerals and Comparative Analysis of Their Reactivity // *Chemical engineering transactions*. 2021, Vol. 88, pp. 1159-1164.
- 4) Ramazanova R.A., Seraya N.V., Samoilov V.I., Daumova G.K., Azbanbayev E.M. New Method of Rich Oxidized Zinc Ore Sulfuric Acid Leaching // *Metallurgist*, 2020, Vol. 64, Nos. 1-2, pp. 169-175.
- 5) Ramazanova R.A., Seraya N.V., Bykov R.A., Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S. Features of Shaimerden deposit Oxidized zinc ore leaching // *Metallurgist*. 2016, Vol. 60, Nos. 5-6, pp. 629-634.

Статьи в изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования МНиВО РК:

- 1) Рамазанова Р.А., Самойлов В.И., Быков Р.А., Серая Н.В. Исследование минералогического состава окисленной цинковой руды месторождения Шаймерден // *Вестник Национальной инженерной академии Республики Казахстан*. 2018. № 4 (70) – С. 61-67.

2) Рамазанова Р.А., Самойлов В.И., Быков Р.А., Серая Н.В. Физико-химические исследования окисленной цинковой руды месторождения Шаймерден // Труды университета. 2019. – №3 (76). – С. 164-167.

Патенты:

1) Пат. RU2767385. Способ переработки окисленной цинковой руды / Е.Ю. Ван, Р.А. Рамазанова, В.И. Самойлов, Н.В. Серая, Г.К. Даумова, Р.А. Аубакирова, Э.М. Азбанбаев; опубл. 17.03.2022, Бюл. № 8.

2) Пат. РК 2062. Способ переработки окисленной цинковой руды / Р.А. Быков, Р.А. Рамазанова, Е.Ю. Ван, Н.В. Серая, С.В. Мамяченков; опубл. 15.03.2017, Бюл. 8.

Научные труды в материалах отечественных и зарубежных международных конференций:

1) Рамазанова Р.А., Самойлов В.И., Серая Н.В., Мамяченков С.В. Способы сернокислотного выщелачивания окисленных цинковых руд различных месторождений // Materials of the XIII International scientific and practical Conference Scientific horizons – 2018. SHEFFIELD. Science and Education LTD, 2018. – С. 58-67.

2) Самойлов В.И., Рамазанова Р.А., Рыспаев Т.А. Современное состояние технологий производства цинка из минерального сырья и пути их развития // Материалы XV Международной научно-практической телеконференции «Advances in Science and Technology», Москва, 2018. – 124-130 С.

3) Рамазанова Р.А., Серая Н.В., Быков Р.А. Проблема переработки низкосортных окисленных и смешанных цинковых руд // Материалы Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии и проекты в горно-металлургическом комплексе, их научное и кадровое сопровождение» г. Алматы, КазНТУ, 2014. – С. 507-509.