

Восточно-Казахстанский технический университет  
имени Д. Серикбаева

УДК 669.053.4

На правах рукописи

**РАМАЗАНОВА РАЙГУЛЬ АМАНГЕЛЬДИНОВНА**

**Физико-химические исследования и разработка гидрометаллургической  
технологии переработки труднообогатимых окисленных цинковых руд**

6D070900 – Metallurgia

Диссертация на соискание степени  
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:  
к.х.н., ассоц. профессор  
Серая Н.В.  
НАО «ВКТУ им. Д.Серикбаева»,  
Казахстан

д.т.н., профессор, старший научный  
сотрудник, заведующий кафедрой  
Мамяченков С.В.  
УрФУ им. первого Президента  
России Б.Н. Ельцина,  
Россия

Республика Казахстан  
Усть-Каменогорск, 2023

## СОДЕРЖАНИЕ

|   |    |
|---|----|
| <b>НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ</b> .....   | 4  |
| <b>ОПРЕДЕЛЕНИЯ</b> .....  | 5  |
| <b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ</b> .....   | 6  |
| <b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....   | 7  |
| <b>1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ ЦИНКА</b> .....  | 15 |
| 1.1 Минерально-сырьевая база цинка и обогащение цинковых руд ....   | 16 |
| 1.1.1 Минерально-сырьевая база цинка .....  | 16 |
| 1.1.2 Обогащение цинковых руд .....   | 21 |
| 1.2 Технология пирометаллургической переработки цинксодержащего минерального сырья .....  | 24 |
| 1.3 Технология гидрометаллургической переработки сульфидного цинксодержащего минерального сырья .....                                   | 28 |
| 1.3.1 Окислительный обжиг цинковых концентратов с получением цинковых огарков .....   | 28 |
| 1.3.2 Сернокислотное выщелачивание цинковых огарков .....   | 29 |
| 1.4 Технология гидрометаллургической переработки окисленного цинксодержащего минерального сырья .....                                   | 32 |
| 1.4.1 Известные методы гидрометаллургической переработки окисленного цинкового минерального сырья различных месторождений               | 33 |
| 1.4.2 Результаты поисковых исследований по сернокислотному выщелачиванию окисленной цинковой руды месторождения Шаймерден .....         | 37 |
| Выводы по разделу 1 и постановка задач исследований .....   | 39 |
| <b>2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ОКИСЛЕННОЙ ЦИНКОВОЙ РУДЫ</b> .....  | 42 |
| 2.1 Исследование гранулометрического состава исходной руды .....  | 42 |
| 2.2 Исследование химического состава исходной руды .....  | 43 |
| 2.3 Исследование минералогического состава исходной руды .....  | 44 |
| 2.3.1 Результаты рентгенофазового анализа руды .....  | 44 |
| 2.3.2 Результаты анализа руды методом растровой электронной микроскопии .....   | 44 |
| 2.3.3 Результаты иммерсионного анализа руды .....   | 48 |
| 2.4 Результаты термогравиметрического анализа исходной руды .....   | 52 |
| Выводы по разделу 2 .....   | 53 |
| <b>3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКИСЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ ЦИНКА И СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ИХ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ</b> ..... | 56 |
| 3.1 Определение термодинамических характеристик окисленных минералов цинка .....  | 56 |
| 3.2 Сравнительная оценка реакционной способности окисленных минералов цинка .....   | 61 |
| Выводы по разделу 3 .....   | 62 |

|   |            |
|---|------------|
| <b>4 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ ПРОЦЕССА СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКИСЛЕННОЙ ЦИНКОВОЙ РУДЫ .....</b> | <b>63</b>  |
| 4.1 Термодинамическая вероятность взаимодействия минералов окисленной цинковой руды с серной кислотой .....                           | 63         |
| 4.2 Диаграммы E-pH систем, характерные для процессов, протекающих на поверхности раздела фаз при выщелачивании цинковой руды .....    | 67         |
| Выводы по разделу 4 .....   | 75         |
| <b>5 ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЦИНКА ИЗ ОКИСЛЕННЫХ ЦИНКОВЫХ МИНЕРАЛОВ .....</b>                             | <b>76</b>  |
| 5.1 Изучение кинетики сернокислотного выщелачивания цинка из каламина .....   | 76         |
| 5.2 Исследование кинетики сернокислотного выщелачивания цинка из смитсонита .....   | 82         |
| Выводы по разделу 5 .....   | 86         |
| <b>6 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКИСЛЕННОЙ ЦИНКОВОЙ РУДЫ .....</b>                         | <b>87</b>  |
| 6.1 Изучение процесса одностадийного сернокислотного выщелачивания руды .....   | 87         |
| 6.1.1 Определение влияния концентрации серной кислоты .....   | 89         |
| 6.1.2 Определение влияния продолжительности выщелачивания .....   | 92         |
| 6.1.3 Определение влияния температуры выщелачивания .....   | 94         |
| 6.2 Разработка способа четырехстадийного прямоточного сернокислотного выщелачивания руды .....  | 97         |
| 6.3 Разработка способа четырехстадийного противоточного сернокислотного выщелачивания руды .....                                      | 102        |
| 6.4 Сравнительный технико-экономический анализ переработки окисленной цинковой руды .....   | 108        |
| Выводы по разделу 6 .....   | 110        |
| <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>   | <b>111</b> |
| <b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....</b>   | <b>116</b> |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ А – Патентные исследования.....</b>   | <b>124</b> |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Свидетельство о государственной регистрации....</b>   | <b>129</b> |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ В – Акт внедрения в учебный процесс.....</b>  | <b>130</b> |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ Г – Акт об использовании результатов НИР.....</b>   | <b>131</b> |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ Д – Патент на изобретение Российской Федерации....</b>  | <b>132</b> |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ Е – Патент Республики Казахстан на полезную модель</b>  | <b>133</b> |

## **НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ**

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:  
Правила присуждения ученых степеней, утвержденных приказом МОН РК от 31 марта 2011 года № 127.

ГОСТ 7.32-2001 – Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСО РК 5.04.034-2011 – Государственный общеобязательный стандарт образования Республики Казахстан. Послевузовское образование. Докторантура. Основные положения.

ГОСТ 7.12-93 – Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.

СТ РК ГОСТ Р 15.011-2005 – Патентные исследования.

ГОСТ 4204-77 – Реактивы. Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 – Вода дистиллированная.

## ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяются следующие термины с соответствующими определениями:

*выщелачивание* – гидрометаллургическая операция, основанная на переводе в раствор одного или нескольких компонентов из твердого вещества;

*гидрометаллургия* – совокупность металлургических процессов, протекающих в водных растворах. Извлечение металлов из руд, концентратов, отходов различных производств с использованием водных растворов химических реагентов (выщелачивание) с последующим выделением металлов из растворов (цементация, сорбция, экстракция, электролиз и др.);

*измельчение* – тонкое дробление (-1 мм) твёрдого материала; основные аппараты – мельницы;

*кек* – нерастворимый остаток после выщелачивания, либо осадок после фильтрации (10÷20 % масс. влаги);

*обезвоживание пульпы* – отделение воды от твёрдых компонентов пульпы путём фильтрования, декантации и др;

*осаждение* - гидрометаллургическая операция, основанная на выделении одного или нескольких компонентов раствора в твердый осадок;

*флотация* – процесс разделения мелких твёрдых частиц (руды), основанный на различии их смачиваемости водой. Широко применяется пенная флотация при обогащении с осуществлением избирательного или коллективного прилипания частиц минерала к пузырькам воздуха с выносом в пену – концентрат; соответственно различают селективную и коллективную флотацию.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

|                  |   |
|------------------|---|
| ВКТУ             | – НАО «Восточно-Казахстанский технический университет имени Д. Серикбаева»            |
| ЦП «VERITAS»     | – Центр превосходства «VERITAS»   |
| ВНИИцветмет      | – Восточный научно-исследовательский горно-металлургический институт цветных металлов |
| ТОО              | – Товарищество с ограниченной ответственностью  |
| УК МК            | – Усть-Каменогорский металлургический комплекс  |
| РМК              | – Риддерский металлургический комплекс  |
| г                | – грамм (единица массы)   |
| дм <sup>3</sup>  | – дециметр кубический (единица объема)  |
| М                | – моль (единица измерения концентрации)   |
| мин              | – минута (единица времени)  |
| мм               | – миллиметр (единица длины)   |
| с                | – секунда (единица времени)   |
| т                | – тонна (единица массы)   |
| ч                | – час (единица времени)   |
| m                | – масса   |
| pH               | – водородный показатель   |
| T                | – абсолютная температура, К   |
| t                | – температура, °С   |
| τ                | – продолжительность   |
| E <sub>каж</sub> | – кажущаяся энергия активации, кДж/моль   |

## ВВЕДЕНИЕ

**Оценка современного состояния решаемой научной или научно-технологической проблемы (задачи).** 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 серноокислотного 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.

Однако, до настоящего времени остаются недостаточно изученными вопросы кинетики и термодинамики серноокислотного вскрытия различного окисленного цинкового сырья. Исследование термодинамических характеристик окисленных минералов цинка позволит рассмотреть возможность вовлечения в переработку новых видов минерального сырья, а изучение кинетических закономерностей серноокислотного вскрытия окисленных цинковых минералов будет способствовать усовершенствованию и повышению экономической эффективности действующих технологических режимов гидрометаллургии цинка.

На сегодняшний день, на Риддерском металлургическом комплексе ТОО Казцинк (г. Риддер, Восточно-Казахстанская область) окисленная цинковая руда вовлекается в вельц-процесс, где основным сырьём является сфалеритовый концентрат, полученный из местных руд. Извлекаемый в данном процессе вельц-оксид цинка подвергается серноокислотному выщелачиванию в рамках традиционной технологии.

В мире известно ограниченное число переработчиков окисленного цинкодержащего рудного сырья гидрометаллургическим и пирометаллургическим способами. К ним относятся: 1) фирма «Электролайтик зинк компани оф Остролазия» (Австралия) [1]; 2) фирма «Броккен-Хилл» (Австралия) [1]; 3) завод Панте-Носса (Италия) [1]; 4) Владикавказский цинковый завод «Электроцинк»

(Россия) [2]; 5) Алмалыкский цинковый завод (Узбекистан) [2]; 6) Беловский цинковый завод (Россия) [2]; 7) Ачисайский полиметаллический комбинат (Казахстан) [2]; 8) цинковый завод в Польше [2]. Известно [2] также о проведении исследований в Болгарии по выбору наиболее экономически выгодной схемы переработки окисленной цинковой руды месторождения Едроксово.

Австралийской фирмой «Электролайтик зинк компани оф Остролазия» разработана технология переработки силикатной окисленной цинковой руды без использования сульфидного цинкового концентрата. Эта технология была первоначально проверена в лабораторном и полупромышленном масштабах для переработки виллемитовой ( $Zn_2[SiO_4]$ ) руды из Белтона (Южная Австралия) на цинкэлектролитном заводе в г. Рисдон [1], которая также была применена для переработки окисленных цинковых руд месторождения Меи-Сот (Таиланд), состоящих из смеси смитсонита  $[ZnCO_3]$  и каламина  $[Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O]$  в известняке и песчанике. Данная руда содержит, в % масс.: Zn – 18,4÷30,0,  $SiO_2$  – 30,7÷48,8, CaO – 3,7÷8,4, FeO – 3,9÷6,0. Извлечение цинка в раствор при выщелачивании по данной технологии было увеличено до 98 % и зависит от значения pH.

Фирмой «Броккен-Хилл» (Австралия) предложена технология выщелачивания силикатных окисленных цинковых руд, основанная на переводе ценных металлов руды (находящихся в ней в виде оксидов или растворимых силикатов) в полностью гидратированные растворимые сульфаты [1]. Особенность предложенной технологии состоит в том, что общее количество воды в системе переработки не должно превышать стехиометрически необходимого количества, определяемого основной реакцией процесса в соответствии с переводом цинка и других ценных составляющих руды в полностью гидратированные сульфаты.

На заводе Панте-Носса (Италия) [1, 2] для переработки используют кремнесодержащий цинковый концентрат. На этом заводе использована схема «обратного» выщелачивания, в соответствии с которой процесс проводится при средней кислотности пульпы 0,05 г/л серной кислоты и температуре 60 °С. Извлечение цинка в раствор составляет ~90 %.

Авторами [2] Полтаевой А., Мягковой А. в лабораторных условиях проверены различные варианты гидрометаллургической переработки иранской окисленной руды, содержащей 50,0÷56,8 % масс. цинка, применительно к существующим схемам цинкового производства. Показано, что независимо от метода переработки указанной руды при одностадийном выщелачивании извлечение цинка из руды в раствор составляет 80,0÷84,4 %. Выход кека от загруженной руды составляет 50,0÷55,0 % при содержании цинка в кеке 16,2÷20,9 % масс.

Ачисайский полиметаллический комбинат (Казахстан) работает на окисленной цинковой руде. Переработка руды, содержащей 15,5 % масс. цинка и 5,0 % масс. оксида кремния, ведётся вельцеванием. Извлечение цинка в вельцокись составляет 85,33 %, а потери цинка с клинкером – 9,69 % [2, с.21].



Среди зарубежных предприятий также редко встречаются заводы, работающие на окисленной цинковой руде. Так, в Болгарии для переработки окисленной цинковой руды месторождения Едроксова, содержащей 38 % масс. цинка, 8 % масс. оксида кремния, измельченной до крупности –5 мм используют наиболее экономически выгодную технологию с подшихтовкой окисленной руды к цинковому концентрату с дальнейшей переработкой по технологической схеме сернокислотного выщелачивания. В данной схеме переработки руды, по сравнению с вельцеванием, при меньших затратах достигается более высокое извлечение цинка [2, с.25].

Известны способы переработки окисленных цинковых руд пирометаллургическими способами.

Польша обладает значительными запасами окисленных цинковых руд, содержащих 6,84 % масс. цинка. По мнению польских металлургов, наиболее целесообразно подвергать эти руды вельцеванию [3]. Польский завод перерабатывал шихту вельцевания, состоящую на 55÷60 % из окисленной цинковой руды. Извлечение цинка в готовую вельц-окись составляет 82÷85 % [2, с.34].

Сульфидизирующий обжиг руды в атмосфере перегретого водяного пара применяется в качестве способа переработки окисленной цинковой руды [4]. Недостатком этого способа является разубоживание исходной руды по ценным компонентам из-за использования в качестве сульфидизатора некондиционных пиритных концентратов.

Известен способ переработки оксидной цинксодержащей руды, включающий электроплавку руды в присутствии кокса, с одновременным получением в электропечи карбида кальция, ферросилиция и цинксодержащих возгонов при отношении  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  в шихте, равном 1,8-3,2 [5]. Недостатками этого способа являются образование отвального клинкера (56-61 % от массы шихты) и большой расход кокса (45-55 % от массы руды), 15-30 % углерода которого теряется с клинкером.

Переработка оксидной необогатимой цинк-свинцовосодержащей руды, включающая электроплавку необогатимых цинк-свинец-содержащих руд и в качестве восстановителя используемый смесь кокса и длиннопламенного газового некоксуемого угля представлена в работе [6]. Способ обеспечивает извлечение железа и кремния в ферросплав- ферросилиций марки ФС45 и увеличение степени извлечения Zn, Pb в возгоны. Недостатками этого способа являются большой расход электроэнергии, восстановителя кокса и газового некоксуемого угля соответственно 13-21% и 29-37% от массы руды.

Одним из наиболее распространенных способов является извлечение цинка и свинца из окисленных свинцово-цинковых руд с получением сульфидных концентратов цинка и свинца; их переработка известными обжигово-гидрометаллургическими способами позволяет количественно извлекать цинк и свинец из руды и материалов [7, с.319-323; 8]. Недостатками этих способов являются низкая степень сквозного извлечения цинка (70 %), общая степень извлечения цинка из руды составляет 80-85 %, а также образование

промпродуктов: цинкового и свинцового кеков, переработка которых требует дополнительных затрат и отдельных аппаратурных схем.

А также решением проблем переработки окисленных цинковых руд в последние годы занимались авторы работ [9, 10], которые предложили относительно менее дорогие и более выгодные способы комплексной переработки данного сырья.

В работе [9] предложен способ, позволяющий увеличить совокупное использование окисленной руды Шаймерденского месторождения с 35,6 до 89,6 % за счет комплексной переработки, заключающейся в одновременном получении из руды ферросплава, карбида кальция и возгонов цинка в термической рудно-дуговой электропечи, с содержанием цинка до 66-67 % в цинковых возгонах.

Авторами работы [10] рассмотрен способ комплексной электротермической переработки бедных окисленных руд Ачисайского месторождения, при котором происходит извлечение не только Zn (степень извлечения цинка при возгонке при электроплавке составляет 97-99 %), Pb Cd, но и Fe, Si, Ca, что значительно повышает степень использования сырья.

Кроме того существуют способы переработки окисленных цинковых руд гидрометаллургическими способами.

Известен способ гидрометаллургического получения цинка, включающий выщелачивание цинксодержащих материалов оксидом кальция в присутствии хлорида аммония [11] и способ гидрометаллургического получения оксида цинка с выщелачиванием цинксодержащего материала раствором едкого натра [12]. Эти способы позволяют извлекать цинк из силикатных цинксодержащих материалов. Однако при содержании силиката в исходном материале более 10% (мас.) в пересчете на окись кремния и высокой доли трудно вскрываемых соединений цинка они не позволяют достичь высокого извлечения цинка (более 90%) и чистоты получаемого оксида цинка не менее 98,5% (мас.) по содержанию оксида.

Обработка сульфидных, окисленных или смешанных цинк-свинец-содержащих руд с использованием хлорида аммония с получением растворов хлоридов и извлечением из них цинка представлена в способе [13]. Недостатком этого способа является использование при обработке большого количества хлорида аммония и высокотемпературного режима.

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

**Основание и исходные данные для разработки темы.** Основанием для разработки темы стали результаты поисковых исследований изучения серноокислотного выщелачивания цинка из окисленной цинксодержащей руды месторождения Шаймерден, которые показали, что при серноокислотном выщелачивании возможно извлечение цинка из руды в раствор порядка 93,5 % в следующем режиме: крупность руды –2,5 мм, продолжительность и температура

выщелачивания 4 ч и  $70 \div 95$  °С, удельный расход серной кислоты на выщелачивание  $0,637 \div 0,655$  г на 1 г руды [14]. Предложенная технология сернокислотного выщелачивания окисленной цинковой руды требует доработки и усовершенствования, в связи с тем, что указанный режим характеризуется недостаточной производительностью, высокими энергозатратами и большим расходом серной кислоты и это является основанием для проведения дальнейших исследований в разработке эффективной технологии переработки окисленной цинковой руды.

**Обоснование необходимости проведения данной научно-исследовательской работы.** Отсутствие экономически выгодной и экологической безопасной технологии переработки окисленной цинковой руды, которая дает возможность вовлечения в переработку новых видов минерального сырья, обуславливает необходимость проведения данной научно-исследовательской работы.

**Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них.** В ходе проведения научно-исследовательской работы проведен аналитический обзор литературы и патентных исследований. Результаты обзора показали, что несмотря на широкую изученность вопроса переработки труднообогатимых окисленных цинковых руд способов, обеспечивающих изучение кинетических закономерностей и термодинамики сернокислотного вскрытия различного окисленного цинкового сырья на сегодняшний день не предложено.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о востребованности результатов, полученных в ходе научно-исследовательской работы по разработке способа переработки окисленных цинковых руд, обеспечивающей высокое извлечение цинка из руды в сульфатный раствор.

**Сведения о метрологическом обеспечении диссертации.** При выполнении исследовательской работы использовались соответствующие нормативно-методические материалы и гостированные приборы.

Достоверность результатов исследования обеспечивалась систематической поверкой приборов и оборудования.

Научно-исследовательские работы выполнялись в центре превосходства «VERITAS» некоммерческого акционерного общества «Восточно-Казахстанский Технический Университет им. Д. Серикбаева», аккредитованном в системе аккредитации Республики Казахстан на соответствие требованиям ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий» № KZ.T.07.1710 от 10 марта 2016 года. и в лаборатории гидрометаллургии Института «Материаловедения и металлургии» Уральского Федерального университета им. первого президента России Б.Н.Ельцина (г. Екатеринбург, Россия).

**Актуальность темы.** В настоящее время основным источником получения цинка являются сульфидные цинковые руды. Однако, быстрое истощение сульфидных цинковых руд и не хватка запасов в месторождениях этих руд является мировой экономической проблемой.

Растущие потребности в цинке различных его потребителей заставляют вовлекать в производство всё более сложные и труднообогатимые руды, в том числе окисленные. В большинстве случаев извлечение окисленных минералов цинка из окисленных руд является технологической проблемой. Между тем они представляют собой крупный сырьевой источник для получения цинка, свинца, меди и др. цветных металлов.

Кроме того, со стороны развитых и развивающихся стран возобновился потребительский спрос и коммерческий интерес на металлический цинк, для получения которого требуется вовлечение в переработку имеющих экономическое значение окисленных цинковых руд. Принимая во внимание проблему истощения сульфидных руд цинка переработка окисленного цинкового сырья является актуальной задачей.

**Новизна темы** 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.

**Связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами.** Результаты исследований, приведенные в диссертационной работе, связаны с научно-исследовательской работой, проводимой по теме «Разработка технологии переработки окисленных цинковых руд с низким содержанием основного ценного компонента на основе современных гидрометаллургических и обогатительных процессов» №ГР 0112РК01665.

**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.

**Объект исследования** – труднообогатимая окисленная цинковая руда месторождения «Шаймерден».

**Предмет исследования** – вещественный состав труднообогатимой окисленной цинковой руды; физико-химические исследования термодина-

мических характеристик окисленных минералов цинка; исследования, по термодинамической оценке, процесса сернокислотного выщелачивания исследуемой руды; физико-химические исследования кинетики сернокислотного выщелачивания цинка из окисленных цинковых минералов; процесс прямоточного сернокислотного выщелачивания руды; процесс противоточного сернокислотного выщелачивания руды.

**Задачи исследования, их место в выполнении научно-исследовательской работы в целом.**

В первом разделе проведен аналитический обзор современных способов переработки труднообогатимых окисленных цинковых руд, и выбор направления исследований. По результатам, полученным в первом разделе 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. Данную проблему (задачу) предлагается решить 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.

Анализ физико-химических свойств труднообогатимой окисленной цинковой руды проведен во втором разделе. Полученные данные использованы в третьем и четвертом разделах при определении термодинамических характеристик окисленных минералов цинка и исследовании термодинамических закономерностей процесса сернокислотного выщелачивания окисленной цинковой руды. Кроме того, полученные данные использованы при исследовании кинетики сернокислотного выщелачивания цинка из окисленных цинковых минералов исследуемой руды (пятый раздел), необходимых для установления основных факторов, влияющих на процесс, при выборе и обосновании параметров выщелачивания окисленной цинковой руды, и изучении постадийного выщелачивания для последующего проведения четырехстадийного противоточного сернокислотного выщелачивания.

На основе проведенных исследований разработана технологическая схема гидрометаллургической переработки окисленной цинковой руды (шестой раздел), которая является одним из основных результатов исследовательской работы в целом. Произведены расчеты экономических показателей технологии по переработке окисленной цинковой руды и проведена сравнительная оценка с базовой технологией.

**Методологическая база.** 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 Оспанова Х.К.;

- использование табличного процессора Excel для обработки полученных результатов.

**Положения, выносимые на защиту:**

- результаты термодинамических характеристик окисленных минералов цинка и ряды возрастания их реакционной способности;

- результаты кинетических зависимостей сернокислотного выщелачивания цинка из каламина и смитсонита;

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

# 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ ЦИНКА

В рамках работы над диссертацией выполнен литературный обзор, включающий источники [1-97]. Результаты данного обзора позволили установить следующее.

Мировое потребление цинка сегодня неуклонно растёт и в 2021 году составило порядка 14,08 млн тонн. На Лондонской бирже цветных металлов цена цинка в 2022 г находится на уровне 2906 доллара США за одну тонну [15].

Основным способом производства цинка является гидрометаллургический способ. Сульфидные цинковые концентраты подвергают окислительному обжигу с получением огарка, который выщелачивают сернокислыми растворами; получаемый раствор сульфата цинка очищают от примесей различными методами (осаждением их цинковой пылью, окислением железа и др.), а затем подвергают электролизу в ваннах, футерованных свинцом или винипластом [16, 17].

Сдерживающими мировое потребление цинка факторами являются практически полная ограниченность сырьевой базы цинка сульфидными рудами и высокая цена.

Около 20 % получаемого цинка тратится на создание цинковых сплавов. В них самый значимый легирующий компонент – это медь, применяемый для создания медноцинкового сплава - латуни [16, с.11]. Широко применяется цинк для процедуры цинкования стали, создания цинковых полуфабрикатов, а также образования цинковых соединений.

Около трети цинкового проката занимают цинковые листы, которые необходимы для изготовления химических источников тока, оцинкованных предметов посуды. Больше половины изготовленных цинковых листов используется в строительной отрасли, в качестве кровельных материалов, для создания водосточных труб. На строительную отрасль приходится 65 % этого материала.

Но самой востребованной отраслью применения цинка является покрытие металлических конструкций в целях предотвращения коррозии. На это тратится почти 50 % добытого цинка. Цинковый слой отлично защищает металл от действия воздуха, морской воды, грунтовых вод, и даже от слабощелочных растворов.

Широкое применение оцинкованная сталь нашла в автомобильной промышленности. На такое покрытие лучше ложится краска, долгое время не разрушается. На автомобильных предприятиях из оцинкованных полос и листов создают днища, топливные баки, крышки багажников, кожухи на колеса, и прочее.

Чистый металлический цинк используется для восстановления благородных металлов, добываемых подземным выщелачиванием (золото, серебро). Кроме того, цинк используется для извлечения серебра, золота (и других металлов) из черного свинца в виде интерметаллидов цинка с серебром и золотом (так называемой «серебристой пены»), обрабатываемых затем обычными методами аффинажа.

Очень важна роль цинка в цинк-воздушных аккумуляторах, которые отличаются весьма высокой удельной энергоёмкостью. Они перспективны для пуска двигателей (свинцовый аккумулятор – 55 Вт·ч/кг, цинк-воздух – 220÷300 Вт·ч/кг) и для электромобилей (пробег до 900 км).

Пластины цинка широко используются в полиграфии, в частности, для печати иллюстраций в многотиражных изданиях. Для этого с XIX века применяется цинкография – изготовление клише на цинковой пластине при помощи вытравливания кислотой рисунка в ней.

Оксид цинка широко используется в медицине как антисептическое и противовоспалительное средство. Также окись цинка используется для производства краски - цинковых белил.

Сплавы цинка с алюминием и магнием (ЦАМ, ЗАМАК) благодаря сравнительно высоким механическим и очень высоким литейным качествам очень широко используются в машиностроении для точного литья [17].

## **1.1 Минерально-сырьевая база цинка и обогащение цинковых руд**

### **1.1.1 Минерально-сырьевая база цинка**

Учитывая непрерывно растущее мировое потребление цинка ранее нами [18-20] изучалось современное состояние и перспективы развития гидрометаллургии цинка. Данная работа была продолжена, а её результаты представлены ниже.

При переработке традиционного цинксодержащего рудного сырья – сульфидных цинковых руд, извлечение цинка из руды в цинковый концентрат обычно составляет 70,0÷85,0 % [21].

По данным авторов [17, с.53] извлечение цинка из цинковых сульфидных концентратов (после их окислительного обжига) в раствор сульфата цинка со стадии выщелачивания огарка превышает 90,0 %. Поэтому при современном уровне развития горно-металлургических цинковых производств величина максимально возможного сквозного извлечения цинка из руды в раствор сульфата цинка является низкой и составляет менее 85,0 %.

Растущие потребности в цинке различных его потребителей заставляют вовлекать в производство всё более сложные и труднообогатимые руды, в том числе окисленные. В большинстве случаев извлечение окисленных минералов цинка из окисленных руд является технологической проблемой. Между тем они представляют собой крупный сырьевой источник для получения цинка, свинца, меди и других цветных металлов. Значительная часть полиметаллических руд месторождений Бурятии (Озерное, Холодненское, Назаровское), в которых сосредоточено 45,7 % запасов цинка и до 25 % запаса свинца Российской Федерации, труднообогатима вследствие тонкой вкрапленности, тесного взаимного прорастания рудных и нерудных минералов и окисленности приповерхностной части рудных тел. Так, запасы руд уникального по содержанию цветных металлов месторождения Доватка (4,2 % масс. Zn, 7,1 % масс. Pb) не разрабатываются из-за отсутствия эффективной технологии [22].



В настоящее время основными и практически единственными минералами цинка, используемыми для получения данного металла, являются  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации сфалерита, а также марматит (таблица 1), несмотря на то что сегодня известно более 60-ти минералов цинка [23].

Быстрое истощение сульфидных цинковых руд требует вовлечение в переработку имеющих экономическое значение окисленных цинковых руд, содержащих такие окисленные минералы цинка, как гемиморфит (каламин), смитсонит, виллемит, гидроцинкит и другие [24-26].

Таблица 1 – Некоторые известные минералы цинка

| № п/п   | Название минерала [источник] | Формула минерала  | Содержание Zn в минерале, % масс. | Содержание ценных компонентов, % масс. |
|---|------------------------------|---|-----------------------------------|--|
| <b>СУЛЬФИДНЫЕ МИНЕРАЛЫ ЦИНКА</b>                          |                              |   |                                   |  |
| 1   | Сфалерит [16,17,27]          | $\alpha$ -ZnS   | 67,10                             | –                                      |
| 2   | Вюрцит [28]                  | $\beta$ -ZnS  | 67,00                             | –                                      |
| 3   | Марматит [16,17]             | $mZnS \cdot nFeS$   | 60,00                             | –                                      |
| <b>ЧАСТИЧНО ОКИСЛЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ ЦИНКА</b>                 |                              |   |                                   |  |
| <i>Сульфатные минералы цинка</i>                          |                              |   |                                   |  |
| 4   | Госларит [17, 29]            | $Zn[SO_4] \cdot 7H_2O$  | 40,40*                            | –                                      |
| 5   | Цинкалюминит [29]            | $(Zn, Al)_9(SO_4)_2(OH)_{18} \cdot nH_2O$                         | до 54,00* без H <sub>2</sub> O    | Al – до 32,80* без H <sub>2</sub> O    |
| 6   | Цинковудвардит [29]          | $Zn_{1-x}Al_x(OH)_2(SO_4)_{x/2} \cdot nH_2O$<br>( $x=0.32-0.50$ ) | 37,19* без H <sub>2</sub> O       | Al - 10,73*                            |
| 7   | Цинкозит [17]                | ZnSO <sub>4</sub>   | 40,37*                            | –                                      |
| 8   | Цинкхалькантит [30]          | $(Zn, Mn)SO_4 \cdot 5H_2O$  | 25,70*                            | Mn - 22,82*                            |
| <b>ОКИСЛЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ ЦИНКА</b>                          |                              |   |                                   |  |
| <i>Карбонатные минералы цинка</i>                         |                              |   |                                   |  |
| 9   | Смитсонит [16,17,27]         | ZnCO <sub>3</sub>   | 52,15                             | –                                      |
| 10  | Гидроцинкит [27,28]          | $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  | 59,30                             | –                                      |
| 11  | Аурихальцит [27, 29]         | $(Zn, Cu)_5(CO_3)_2(OH)_6$  | 59,41*                            | Cu - 58,85*                            |
| 12  | Цинкروزазит [29]             | $Zn_2^{2+}(CO_3)(OH)_2$   | 58,03*                            | –                                      |
| 13  | Монгеймит [30]               | $(Zn, Fe)CO_3$  | 27,30                             | –                                      |
| <i>Безводные и гидратированные окисные минералы цинка</i> |                              |   |                                   |  |
| 14  | Цинкит [17,27]               | ZnO   | 80,30                             | –                                      |
| 15  | Ганит [27, 30]               | $Zn(Al_2O_4)$   | 35,52*                            | Al – 29,51*                            |
| 16  | Франклинит [27, 30]          | ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                  | 26,90*                            | –                                      |
| 17  | Яфсоанит [30]                | $Ca_3Te_2Zn_3O_{12}$  | 25,56*                            | 33,55*                                 |
| 18  | Адамин [27, 30]              | $Zn_2AsO_4(OH)$   | 56,78                             | –                                      |
| 19  | Деклуазит [30]               | $PbZn_2VO_4OH$  | 27,80*                            | Pb – 44,23*, V - 10,68*                |
| 20  | Сендеклуазит [29]            | $(PbZn_2AsO_4OH)$   | 26,40*                            | Pb – 41,98*                            |
| 21  | Цинкалстибит [29]            | $Zn_2AlSb(OH)_{12}$   | 26,90*                            | Sb – 25,21*                            |
| 22  | Цинкгартреллит [29]          | $PbZn_2(AsO_4)_2(H_2O, OH)_2$                                     | 22,60*                            | Pb – 35,99*                            |
| 23  | Цинколивениит [29]           | $CuZnAsO_4(OH)$   | 22,80*                            | Cu – 23,32*, As - 26,36*               |
| 24  | Цинкоспирофит [29]           | Zn <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> O <sub>8</sub>                    | 20,28*                            | –                                      |
| 25  | Цинкохромит [29]             | ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                  | 27,89*                            | Cr – 44,6*                             |

Продолжение таблицы 1

| № п/п  | Название минерала, [источник] | Формула минерала                                 | Содержание Zn в минерале, % масс. | Содержание ценных компонентов, % масс. |
|--|-------------------------------|--|-----------------------------------|--|
| 26   | Легрендит [30]                | $Zn_2(AsO_4)_2 \cdot 3H_2O$                      | 33,60*                            | –                                      |
| 27   | Мореснетит [29]               | $4SiO_2 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 3ZnO \cdot 9H_2O$   | 28,38* без $H_2O$                 | Al – 15,72* без $H_2O$                 |
| <b>Безводные и гидратированные силикатные минералы цинка</b> |                               |  |                                   |  |
| 28   | Виллемит [17,27]              | $Zn_2[SiO_4]$                                    | 59,13                             | –                                      |
| 29   | Каламин [16,17,27]            | $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O$                 | 54,67                             | –                                      |
| 30   | Сокоцит [29]                  | $Zn_3(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$             | 38,90* без $H_2O$                 | –                                      |
| 31   | Сауконит [29]                 | $(Na_{0,3}Zn_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ | 33,70*                            | –                                      |
| 32   | Гентгельвин [29]              | $Zn_4(BeSiO_4)_3S$                               | 43,70*                            | Be – 4,4*                              |
| 33   | Цинксилит (сокоцит) [29]      | $Zn_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$               | 34,03*                            | –                                      |
| 34   | Ларсенит [29]                 | $(Pb, Zn)SiO_4$                                  | 45,20                             | –                                      |
| 35   | Троостит [30]                 | $(Zn, Mn)_2SiO_4$                                | 58,56*                            | Mn – 54,45*                            |
| <b>Фосфорсодержащие минералы цинка</b>                       |                               |  |                                   |  |
| 36   | Цинколибетенит [29]           | $CuZnPO_4OH$                                     | 27,02*                            | Cu – 26,4*, P – 12,88*                 |
| 37   | Тарбуттит [30]                | $Zn_2(PO_4)(OH)$                                 | 53,72*                            | P – 12,80*                             |
| 38   | Гепейт [30]                   | $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                       | 42,67*                            | P – 13,56*                             |
| Примечание * - Теоретическое значение.                       |                               |  |                                   |  |

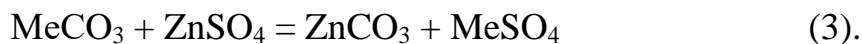
Окисление сфалерита происходит по схемам [31]:



или



В условиях же карбонатной среды сульфат цинка взаимодействует с карбонатами и образуется смитсонит:



Кроме смитсонита в зоне окисления полиметаллических руд образуются каламин  $Zn_4(OH)_2(Si_2O_7) \cdot H_2O$ , гидроцинкит  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ , адамин  $Zn_2(OH)[AsO_4]$  и другие.

Окисленные цинковые минералы не требуют затрат на окисление сырья, традиционно проводимого в гидрометаллургии цинка. Такие минералы представляется возможным вовлекать в переработку на стадии вельцевания цинксодержащих кеков или непосредственно на операциях серноокислотного выщелачивания огарка после окисления сфалерита либо вельц-окиси. Таким образом, вовлечение в переработку окисленного цинкового сырья делает его привлекательным с точки зрения удешевления гидрометаллургии цинка.

Вместе с тем, отсутствие для ряда окисленных минералов цинка (таблица 1) их основных термодинамических характеристик и сведений об их реакционной способности по отношению к серной кислоте не позволяют отдать предпочтение каким-либо из этих минералов. Поэтому в дальнейшей работе изучались, как эти термодинамические характеристики, так и условия сернокислотного вскрытия данных минералов, т. е. кинетика их взаимодействия с серной кислотой.

Месторождения окисленных цинковых минералов встречается в большом количестве на всех континентах земного шара, в том числе в Казахстане, России и других странах. Однако, в настоящее время лишь малая часть этих месторождений обрабатывается.

Так, смитсонит (таблица 1) встречается в СНГ в следующих месторождениях и рудопроявлениях: Джайрем и Турлинское (хребет Каратау, Южный Казахстан), Чагирский рудник (Алтай), Алданский щит (Якутия), Коргеретабский щелочной массив (Тува), Дальнегорск (Приморский край), Люпикко (Карелия) [32]. В дальнем зарубежье месторождения смитсонита известны в Австрии (Bleiberg, Carinthia), Австралии (Broken Hill, New South Wales), Бельгии (Moresnet), Вьетнаме (Trang da, Tonkin), Германии (Altenberg, Aachen, North Rhine-Westphalia), Греции (Laurium), Замбии (Kabwe), Италии (Iglesias, Sardinia), Мексике (Santa Eulalia, Chihuahua, Choix, Sinaloa), Намибии (Tsumeb), Польше (Tarnowitz и Beuthen), США (штат Арканзас), Колорадо (Leadville, Lake Co.), Миссури (Joplin district, Jasper Co.), Пенсильвания (Friedensville, Lehigh Co.), Франции (Chessy, Lyon, Rhoone) [32]. Однако, согласно [1] из перечисленных месторождений и рудопроявлений цинка в доступной нам литературе имеются сведения о переработке лишь руды месторождения «Броккен-Хилл» (Австралия).

Каламин (таблица 1) так же встречается на всех континентах [32]. В России каламин встречается в Восточном Забайкалье (Акатуйское, Ильдиканское, Кличкинское, Тайнинское). В других странах месторождения каламина известны в Англии (Caldbeck Fells, Cumbria), Германии (Freiberg and Altenberg, Saxony), Иране (Tchah Kuh, Esfahan), Италии на о. Сардиния (Sa Duchessa mine, Orida district), Мексике (Santa Eulalia, Chihuahua), Румынии (Rezbanya), Словакии (Schemnitz), США (штаты Аризона, Колорадо, Монтана, Нью-Джерси и Юта). Вместе с тем, согласно [33] из перечисленных месторождений цинка в доступной нам литературе имеются сведения о переработке лишь руды месторождения «Нью-Джерси» (США)».

Как видно из данных, представленных в таблице 1, одиннадцать окисленных минералов цинка (с номерами 5, 9-12, 14, 18, 28, 29, 35, 37) характеризуются содержанием цинка  $52,15 \div 80,30$  % масс., что сопоставимо с его содержанием в традиционно используемых в гидрометаллургии цинка сульфидных минералов №1-№3 (таблица 1), равным  $60,00 \div 67,10$  % масс. Поэтому приведённые окисленные минералы цинка с его содержанием  $52,15 \div 80,30$  % масс. наряду с традиционно используемыми сульфидными минералами цинка так же представляют практический интерес для их переработки в гидрометаллургии цинка.

Цинковые руды по степени их окисления классифицируются на сульфидные, смешанные и окисленные [28]. Критерием для отнесения руд к тому или иному типу служит содержание цинка в оксидной форме (таблица 2).

К примеру, месторождение смешанных цинковых руд Доватка (Россия, Бурятия) на 40 % масс. окислено [22]. Согласно патенту на изобретение встречаются окисленные цинковые руды, степень окисления которых составляет до 80 % масс. [4]. На месторождении Брокен-Хилл (Северная Родезия) верхние части рудных тел до глубины 40÷50 м являются окисленными [34]. Месторождения Миргалимсай и Ачисай (Турлан), находящиеся на территории Казахстана имеют полностью окисленные верхние части рудных тел до глубины соответственно 50 м и 200÷250 м [35]. К окисленным цинковым рудам Казахстана относятся также руды месторождений Шаймерден, Шалкия и Жайрем [36].

Таким образом, в сульфидных рудах практически всегда встречаются зоны окисления, либо указанные руды со временем полностью окисляются.

Таблица 2 – Типы свинцово-цинковых руд [28]

| № | Тип руд    | Содержание оксида цинка (цинка), % масс. |
|---|------------|--|
| 1 | Сульфидный | ≤10 (≤ 8,02)                             |
| 2 | Смешанный  | 11÷50 (8,8÷40,1)                         |
| 3 | Окисленный | >50 (>40,1)                              |

Известны полностью окисленные цинковые руды с повышенным содержанием цинка – 11,22÷47,70 % масс. (примеры 1-9, таблица 3). Однако, вовлечению в гидрометаллургию цинка подобных окисленных цинковых руд в настоящее время не уделяется достаточного внимания, особенно с учётом непрерывного истощения сегодня сульфидных цинковых руд. Поэтому в настоящее время основным сырьевым источником цинка являются сульфидные (сфалеритовые) руды, требующие их флотационного обогащения и последующего окислительного обжига сфалеритового концентрата, а также вельцевания кеков со стадии сернокислотного выщелачивания окисленного цинкового сырья.

Таблица 3 – Примеры окисленных цинковых руд с повышенным содержанием цинка

| № п/п | Месторождения           | Содержание Zn в руде, % масс. | Источник |
|-------|-------------------------|-------------------------------|----------|
| 1     | Панте-Носса (Италия)    | 47,70                         | [2]      |
| 2     | Едроксова (Болгария)    | 38,00                         | [2]      |
| 3     | Scorpion Zinc (Намибия) | 25,00±15,00                   | [37]     |
| 4     | Белтон (Австралия)      | до 25,00                      | [1]      |
| 5     | Шаймерден (Казахстан)   | 24,00±3,00                    | [36]     |
| 6     | Меи-Сот (Таиланд)       | 24,20±5,80                    | [1]      |
| 7     | Брокен Хилл (Родезия)   | до 24,00                      | [1]      |
| 8     | Ачисай (Казахстан)      | 15,50                         | [2]      |
| 9     | Mehdiabad (Иран)        | 11,22                         | [38]     |

Свинцово-цинковые руды классифицируются по суммарным запасам в них свинца и цинка, в млн тонн: бедные – менее 0,5, среднее – 0,5÷2,0, богатые 2,0÷10,0, уникальные – свыше 10 [39].

Обычные содержания цинка и свинца в свинцово-цинковых рудах составляет соответственно 2÷4 % масс. и 1÷2 % масс., то есть массовое соотношение цинка и свинца в рудах обычно составляет 2:1 [39].

По содержанию основных компонентов свинцово-цинковые руды подразделяются на бедные, рядовые и богатые, в которых суммарное содержание цинка и свинца составляет соответственно 2÷4 % масс., 4÷7 % масс. и более 7 % масс. [39].

Встречаются цинксодержащие руды с содержанием цинка на уровне первых десятков % масс. (таблица 3), имеющиеся в различных странах; как видно из данных, представленных в таблице 3, на разных континентах земного шара существует немало месторождений цинковых руд с содержанием цинка на уровне 11÷48 % масс.

### 1.1.2 Обогащение цинковых руд

Минералы цинка встречаются в сульфидных цинковых рудах, которые можно разделить на свинцово-цинковые, медно-цинковые и свинцово-медно-цинковые (полиметаллические) [40].

К типу свинцово-цинковых относятся рудные месторождения Северного Кавказа, Салаирское, Текелийское и группа месторождений Дальнего Востока. Свинцово-цинковые руды содержат в основном минералы сфалерит ( $ZnS$ ), галенит ( $PbS$ ), марказит ( $FeS_2$ ), пирит ( $FeS_2$ ), церуссит ( $PbCO_3$ ). Часто им сопутствует барит ( $BaSO_4$ ).

Медно-цинковые руды наиболее ярко представлены в Уральских месторождениях: Сибайском, Учалинском, Гайском и др. Подобные руды находятся в Николаевском (Восточный Казахстан) и Урупском (Северный Кавказ) месторождениях. Главными рудными минералами в них являются халькопирит ( $CuFeS_2$ ) и сфалерит. Основную массу вмещающей породы составляют сульфиды железа. Характерная особенность этих руд – тонкое взаимное прораствание медных и цинковых минералов, значительно осложняющее селективную флотацию.

Полиметаллические (свинцово-медно-цинковые) руды находятся в Восточном Казахстане (месторождения Риддер-Сокольное, Тишинское, Малеевское, Белоусовское, Березовское), в Южном Казахстане месторождения Миргалымсай и Ачисай, в ряде других месторождений России и стран СНГ. Вещественный состав полиметаллических руд чрезвычайно разнообразен. Свинец, медь и цинк представлены в них соответственно минералами галенитом, халькопиритом и сфалеритом.

Около 75÷80 % масс. свинцово-цинковых руд являются сульфидными [40], что указывает на достаточно большие объёмы окисленных цинксодержащих руд. Из-за низкого содержания цинка в сульфидных рудах (как правило, до 10÷15 % масс.) они предварительно обогащаются с получением одноименного концентрата с содержанием цинка не менее 40 % масс. [41]. Обычно верхние горизонты

сульфидных руд содержат окисленные минералы цинка, такие как, смитсонит, каламин, цинкит и др.

#### *Обогащение сульфидных цинковых руд*

Современные методы флотационного обогащения сульфидных руд, применяемые для получения цинковых (сфалеритовых) концентратов достаточно эффективны для получения цинковых концентратов с содержанием цинка 49÷55 % масс. (таблица 4). С применением флотации в настоящее время перерабатывают более 90 % руд цветных металлов [42]. Вместе с тем, указанные схемы являются весьма дорогостоящими, что, в конечном итоге, повышает себестоимость цинка.

Таблица 4 – Содержание цинка и примесей в сульфидных цинковых концентратах, % масс. [43]

| Zn    | Cu        | Pb       | Co    | Cd   | Fe  | S     | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO     |
|-------|-----------|----------|-------|------|-----|-------|------------------|--------------------------------|---------|
| 49÷55 | 0,15÷1,03 | 1,1÷1,55 | 0,018 | 0,23 | 3,4 | 30÷32 | 3,2÷4,2          | 0,20÷0,25                      | 0,4÷1,5 |

Флотационные свойства сфалерита изучены достаточно подробно в работах [42, 44-48]. Флотируемость минералов цинка, как установлено многочисленными исследованиями, зависит от вещественного состава руды и элементов, которые могут входить в виде изоморфных примесей в кристаллическую решетку цинковых минералов. Эти примеси оказывают влияние на характер взаимодействия, например, сфалерита с активаторами, собирателями, вспенивателями и депрессорами.

Так, при прямой флотации сфалерита в качестве активаторов применяются соли тяжелых металлов, в частности, медный купорос, а в качестве собирателя данного минерала на отечественных и зарубежных обогатительных фабриках используются ксантогенат, аэрофлот и трансформаторные масла. Вспенивателями в процессе прямой флотации сфалерита являются метилизобутилкарбинол, сосновое масло, реже доуфрос и керосин. В качестве депрессоров в данном процессе могут быть использованы смесь цинкового купороса и сернистого натрия, а также цианид.

#### *Обогащение окисленных цинковых руд*

Окисленные цинковые руды, в отличие от сульфидных, содержат окисленные цинковые минералы 5, 9-12, 14, 18, 28, 29, 35, 37 (таблица 3) и характеризуются содержанием цинка 52,15÷80,30 % масс. Такие руды не являются большой редкостью (таблица 3). В то же время, окисленные руды относятся к числу труднообогатимого и плохо флотируемого минерального сырья из-за высокого содержания ценных минералов, смешанных с алюмосиликатами и глинистым материалом.

С увеличением степени окисления руд ухудшается их обогатимость. Причиной плохой обогатимости окисленных руд являются: 1) возрастающая слож-

ность минерального состава руд; 2) окисление поверхности, активация и взаимноактивация имеющихся сульфидов; 3) многообразие и худшая флотуемость (по сравнению с сульфидами) окисленных минералов; 4) тесная связь окисленных минералов цветных металлов с минералами пустой породы и между собой; 5) резкое возрастание в рудах содержания охристо-глинистых шламов, растворимых солей и непостоянства вещественного состава руд [40, 44, с.96].

Промышленное значение окисленных цинксодержащих руд в настоящее время невелико, т. к. вовлечению их в переработку не уделяется достаточного внимания, несмотря на то что объёмы окисленных цинксодержащих руд весьма значительны. Данное обстоятельство ограничивает сырьевую базу производства цинка. Часто сульфидные руды имеют зоны окисления (как правило, в приповерхностных горизонтах рудных тел). Однако существуют и самостоятельные месторождения практически полностью окисленных цинксодержащих руд (таблица 3).

С целью повышения флотуемости окисленных цинковых минералов их перед обогащением подвергают различным способам сульфидизации. В результате сульфидизации окисленные цинковые минералы покрываются тонким слоем сульфида цинка, что позволяет методом флотации выделить эти цинковые минералы в окисленные концентраты цинка. В качестве собирателя в процессе флотации окисленных цинковых минералов могут быть использованы высшие ксантогенаты или катионные собиратели.

В настоящее время разработаны и используются в обогатительных производствах два метода получения цинковых концентратов из окисленных цинковых руд - метод Андреевой-Девиса и метод Рея [40].

По первому методу окисленные минералы цинка сульфидизируют при температуре  $40\div 60$  °С в течение  $20\div 25$  мин, активируются медным купоросом и флотуруются сульфгидрильным собирателем. По второму методу окисленные минералы цинка флотуруются высшими первичными аминами после предварительной сульфидизации без подогрева пульпы. Применение метода Андреевой-Девиса позволяет получить приемлемые технологические показатели при обогащении руд с крупной вкрапленностью смитсонита. Например, на обогатительной фабрике Ризо (Италия) был получен окисленный цинковый концентрат с содержанием  $35\div 37$  % масс. цинка при его извлечении из исходной руды  $70\div 75$  %. При обогащении руд с низким содержанием смитсонита в карбонатных породах применение метода Андреевой-Девиса позволяет получить продукт флотации с содержанием цинка всего  $12\div 20$  % масс.

Метод Рея, в отличие от метода Андреевой-Девиса, не требует подогрева пульпы при сульфидизации сернистым натрием перед флотацией. По этой причине он является основным при извлечении окисленных минералов цинка, представленных каламином и смитсонитом, на фабриках Галлети, Буггеру, Сартори, Монт-Агруксо, Сон-Джиованни и Мацуа [1]. Однако метод Рея малоэффективен при флотации окисленных минералов цинка в случае содержания в руде растворимых солей и шламов.

Более подробно процессы обогащения окисленных цинковых руд приведены в работе [49].

## 1.2 Технология пирометаллургической переработки цинкосодержащего минерального сырья

В настоящее время применяются два способа производства цинка из его рудных концентратов: пирометаллургический (сухой, дистилляционный) и гидроэлектро-металлургический (мокрый). Для обоих способов первая операция переработки цинкового концентрата является одинаковой – это окислительный обжиг с получением, так называемого, огарка, т. е. смеси оксидов цинка и сопровождающих его металлов, а также сернистого газа, идущего на производство серной кислоты [50, 51].

Исторически первым способом получения цинка был пирометаллургический.

На пироцинковых заводах обжиг цинкового концентрата не доводят до конца и оставляют около 10 % масс. сульфидной серы в концентрате для того, чтобы дальше произвести агломерацию (кускование) огарка в агломерационных машинах.

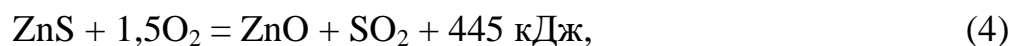
На рисунке 1 приведена схема дистилляционного пироцинкового процесса [50].



Рисунок 1 – Схема пирометаллургического способа получения цинка

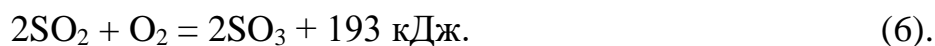
В ходе окислительного обжига происходит окисление сульфида цинка кислородом воздуха [52]:



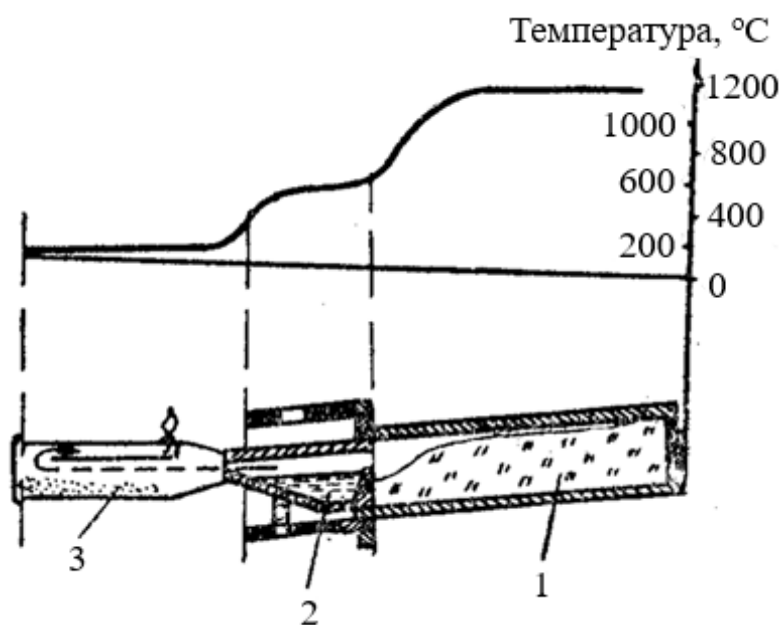


Первая реакция наиболее интенсивно протекает при температуре свыше 800 °С, вторая – при 600÷700 °С.

В окислительной среде образовавшийся  $\text{SO}_2$  окисляется до  $\text{SO}_3$ :



Восстановление цинка производят в керамических ретортах при 1100÷1200 °С. На рисунке 2 показана схема установки для дистилляции цинка. Реторты из обожжённой глины диаметром 250÷370 мм и длиной 1700÷1900 мм с толщиной стенок 25÷30 мм вмазываются в печь, как показано на рисунке 2.

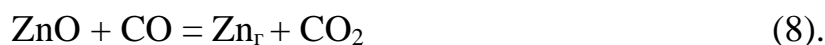


1 – реторта; 2 – конденсатор; 3 – алонж

Рисунок 2 – Схема установки для дистилляционного получения цинка

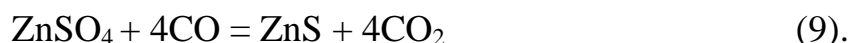
Такие реторты в количестве до 1000 штук располагают в 3÷4 (до 8) горизонтальных ряда. Печь отапливается генератором газов; температура в топке около 1500 °С. К ретортам приставляют глиняные конденсаторы и металлические алонжи, показанные на рисунке 2. Пунктирами показаны вертикальные стенки печи, разделяющие области температур, поддерживаемых в реторте, конденсаторе и алонже. Выделяющаяся из последнего окись углерода горит небольшим пламенем. Реторта вмещает до 100 кг шихты и даёт около 30 кг цинка в сутки.

Реакции восстановления:



Продолжительность операции – около суток. Обслуживание реторт трудоёмкое, ручное. В ретортах имеется много швов, через которые пары цинка уходят в печь и в атмосферу. Ретортные печи всегда окружены белым дымом окиси цинка. Примеси концентрата и золя угля восстановителя переходят в металлический цинк.

Образование сульфата цинка недопустимо, т. к. в восстановительной атмосфере процесса дистилляции он вновь будет переходить в трудновосстановимый ZnS:



При обжиге концентратов, направляемых на дистилляцию, необходимо также, как можно полнее, удалить некоторые сопутствующие элементы. Достаточно полно при обжиге возгоняются таллий, селен, теллур, германий и индий. Для увеличения полноты отгонки свинца, кадмия, мышьяка, сурьмы и некоторых рассеянных элементов в виде летучих хлоридов в шихту обжига иногда вводят хлористые соли [51, 53].

Расход угля на восстановление шихты и обогрев реторт составляет обычно ~3 т на 1 т получаемого цинка. Поэтому цинковые дистилляционные заводы располагают в районах добычи угля, а не рядом с производством концентратов [52].

На лучших предприятиях расходуют на каждую тонну цинка ориентировочно 2,0÷2,5 реторты и 6÷10 конденсаторов [52].

Прямой выход годного цинка составляет около 75 %. Общее извлечение цинка при дистилляции (с учётом возврата в шихту всех оборотных промпродуктов) в лучшем случае не превышает 89÷92 % (т. е., в среднем, 90,5 %). Примерное распределение цинка по продуктам, % масс.: черновой цинк 82,8; раймовка 6,3; пусьера 4,8; глина от подмазки конденсаторов 4,8; обломки конденсаторов 1,1; потери с газами 1,1; обломки реторт 0,7. Выход раймовки составляет 30 % от загруженного агломерата и в ней содержится до 14 % масс. цинка, из которых половина цинка окисленного, а остальное в виде сульфида цинка [54]. Черновой цинк, полученный любым из способов дистилляции, содержит до 3÷4 % масс. примесей, в том числе до 3 % масс. свинца и 0,3 % масс. железа [53, с.196].

Более новым процессом является дистилляция в вертикальных ретортах; в шихту вводится необожженный цинковый концентрат, сбрикетированный с углём. Реторта складывается из карборундовых плит на карборундовом цементе. Цинк получается хотя и чище, чем в горизонтальных ретортах, но все же требует рафинирования.

Рафинирование цинка для очистки от свинца и железа осуществляется ликвацией, а для получения очень чистых сортов – ректификацией в колоннах. Можно получить металл, содержащий 99,994 % масс. Zn, 0,002 % масс. Pb, 0,0025 % масс. Fe и 0,0015 % масс. Cd с извлечением 96 % цинка. Дистилляция жидкого цинка под

вакуумом (остаточное давление 1,0 мм Hg) при 525 °С позволяет получить металл чистотой 99,9998 % масс. Испарение в атмосфере азота даёт цинка 99,99999 % масс [50]. Извлечение цинка из чернового цинка в цинк рафинированный составляет 95÷96 % [53] (т.е., в среднем 95,5 %). Таким образом, пирометаллургический способ получения товарного цинка из минерального цинксодержащего сырья обеспечивает извлечение цинка на уровне 86,4 % ( $0,905 \cdot 0,955 = 0,864$ ).

Достоинствами пирометаллургической схемы получения цинка являются её малостадийность, возможность перерабатывать низкокачественное сырьё с высоким содержанием железа, мышьяка, сурьмы и кремнезёма.

Общими недостатками пирометаллургического процесса являются: 1) периодичность процесса; 2) большой расход кокса; 3) большой расход электроэнергии при использовании электропечей; 4) большая продолжительность; 5) недостаточное использование тепла; 6) большой расход керамики, приводящей к тому, что объём керамического производства одинаков или больше цинкового; 7) низкое извлечение цинка; 8) низкое извлечение металлов-спутников; 9) невысокая чистота цинка; 10) трудности механизации операции и большая потребность в рабочей силе, преимущественно высококвалифицированной; 11) вредные условия труда; 12) необходимость рафинирования дистиллированного цинка и трудоёмкость ручного обслуживания реторт [52].

Для технологии вельцевания авторами [5,6; 55-60] в последние десятилетия предложено несколько представляющих практически интерес усовершенствований данной технологии. В частности, рекомендованы: 1) шихта для вельцевания [55]; 2) шихта для вельцевания цинк-, свинец- и оловосодержащих материалов [56]; 3) способ переработки железозинксодержащих материалов [57]; 4) шихта для вельцевания цинксодержащих материалов [58]; 5) физико-химические основы и комплексная хлоридная технология переработки цинк-олигонитовых руд Жайремского месторождения [59]; 6) способ переработки оксидной цинксодержащей руды [5]; 7) способ переработки оксидной необогатимой цинк-свинецсодержащей руды [6]; 8) разработка теоретических основ и технологии получения ферросплавов из труднообогатимых руд и техногенного сырья с извлечением цветных металлов [60].

Решением проблем переработки окисленных цинковых руд в последние годы занимались авторы работ [9, 10], которые предложили способ комплексной переработки данного сырья.

В работе [9] предложен способ, позволяющий увеличить совокупное использование окисленной руды Шаймерденского месторождения с 35,6 до 89,6 % за счет комплексной переработки, заключающейся в одновременном получении из руды ферросплава, карбида кальция и возгонов цинка в термической рудно-дуговой электропечи, с содержанием цинка до 66-67 % в цинковых возгонах.

Авторами работы [10] рассмотрен способ комплексной электротермической переработки бедных окисленных руд Ачисайского месторождения, при котором происходит извлечение не только Zn (степень извлечения цинка при возгонке при электроплавке составляет 97-99 %), Pb Cd, но и Fe, Si, Ca, что значительно повышает степень использования сырья.

Несмотря на предложенные усовершенствования пирометаллургии цинка, в последние десятилетия производство цинка пирометаллургическим способом неуклонно снижается. По состоянию на 2022 год мировое производство цинка пирометаллургическим способом составило всего 15 %. Основное количество цинка (85 %) в настоящее время производится гидрометаллургическим способом [61].

Поэтому гидрометаллургический способ переработки цинксодержащих рудных концентратов является в настоящее время основным. Широкое распространение гидрометаллургии при производстве цинка обусловлено её значительными преимуществами по сравнению с дистилляцией цинка. К ним относятся [52]: 1) более высокое извлечение цинка и сопутствующих элементов; 2) существенное снижение выделения диоксида серы, возможность переработки более бедных материалов; 3) более высокая комплексность использования сырья; 4) высокое качество цинка; 5) высокая механизация трудоёмких процессов.

### **1.3 Технология гидрометаллургической переработки сульфидного цинксодержащего минерального сырья**

#### **1.3.1 Окислительный обжиг цинковых концентратов с получением цинковых огарков**

Первой металлургической операцией в производстве цинка, как в пирометаллургическом, так и гидрометаллургическом методах является обжиг цинковых концентратов с целью перевода сульфидных соединений цинка в окисленные. Окислительный обжиг проводится в печах кипящего слоя [62-64]. В процессе обжига сера удаляется с печными газами в виде сернистого ангидрида, а находящийся в огарке оксид цинка, может быть, в дальнейшем выщелочен по гидрометаллургической технологии слабыми растворами серной кислоты для получения сульфатного цинкового раствора [65].

Следует отметить, что окислительный обжиг сульфидных цинковых концентратов достаточно энергоёмкий процесс, требующий использования дорогостоящего оборудования и больших затрат на его обслуживание.

При гидрометаллургическом способе получения цинка обжиг концентратов в этом производстве преследует следующие цели: 1) перевести в оксид максимальное количество сульфида цинка (огарок должен содержать минимальное количество сульфидной серы); 2) оставить в обожжённом продукте небольшое (заданное) количество сульфатной серы, обычно в пределах 3÷4 % масс., для компенсации потерь серной кислоты в процессе производства; 3) получить как можно меньше нерастворимых в серной кислоте ферритов цинка; 4) не допустить образования большого количества силикатов цинка, затрудняющих отстаивание и фильтрование растворов; 5) получить обожжённый продукт в виде тонкого порошка с большой реакционной поверхностью.

При этом необходимо также обеспечить максимальную концентрацию сернистого ангидрида в обжиговых газах и степень улавливания содержащейся в газах пыли цветных и редких металлов.

### 1.3.2 Сернокислотное выщелачивание цинковых огарков

Основное назначение операции выщелачивания цинковых огарков – растворить как можно полнее соединения цинка, содержащиеся в огарке, и получить чистые растворы для электролиза. В качестве растворителя используют раствор серной кислоты. Выбор серной кислоты как растворителя обусловлен хорошей растворимостью в ней оксида цинка, а также возможностью её регенерации для повторного использования на стадии электролитического получения металлического цинка [43, 66, 67].

Образующиеся в процессе обжига  $ZnO$  и  $ZnSO_4$  хорошо растворимы в слабых растворах серной кислоты:



Сульфид цинка в условиях, принятых в промышленности, практически не растворим и поэтому концентрируется в остатках от выщелачивания (кеках).

Силикаты ( $nZnO \cdot mSiO_2$ ), ферриты ( $xZnO \cdot yFe_2O_3$ ) и алюминаты ( $ZnO \cdot Al_2O_3$ ) цинка, которые в небольших количествах образуются в процессе окислительного обжига, малорастворимы в растворах серной кислоты. Их растворимость повышается по мере роста концентрации  $H_2SO_4$  и температуры раствора.

В производственных условиях для выщелачивания цинковых огарков используют различные схемы: одно-, двух- и трехстадийные. Наибольшее распространение на заводах получила схема с непрерывным двухстадийным противоточным выщелачиванием (рисунок 3).

Согласно этой схеме, обожжённый цинковый концентрат и пыль из циклонов печей кипящего слоя непрерывно разгружаются в желоб, куда одновременно поступает слив кислых сгустителей и некоторая часть отработанного электролита. Обычно содержание в таком растворе свободной серной кислоты составляет  $50 \div 60$  г/л.

Полученную в результате пульпу с отношением Ж : Т = 10 : 12 направляют в цикл грубой классификации для отделения на барабанных ситах комков крупнее  $2 \div 3$  мм. Крупную фракцию после измельчения направляют в цикл окислительного обжига.

Пульпу после выделения из неё крупных частиц, направляют в цикл тонкой классификации. На отечественных заводах классификацию проводят в две стадии. На первой нейтральной стадии из пульпы выделяют песковую фракцию (частицы размерами  $0,15$  мм). Этот продукт выщелачивают в аппаратах с механическим перемешиванием отработанным электролитом при остаточной кислотности  $20 \div 60$  г/л. После выщелачивания пульпу снова классифицируют. Пески второй кислой классификации мало отличаются по составу от цинковых кеков, поэтому их совместно с кеками направляют на вельцевание.

Продукт, полученный в результате второй стадии используют в кислой или нейтральной ветви выщелачивания.

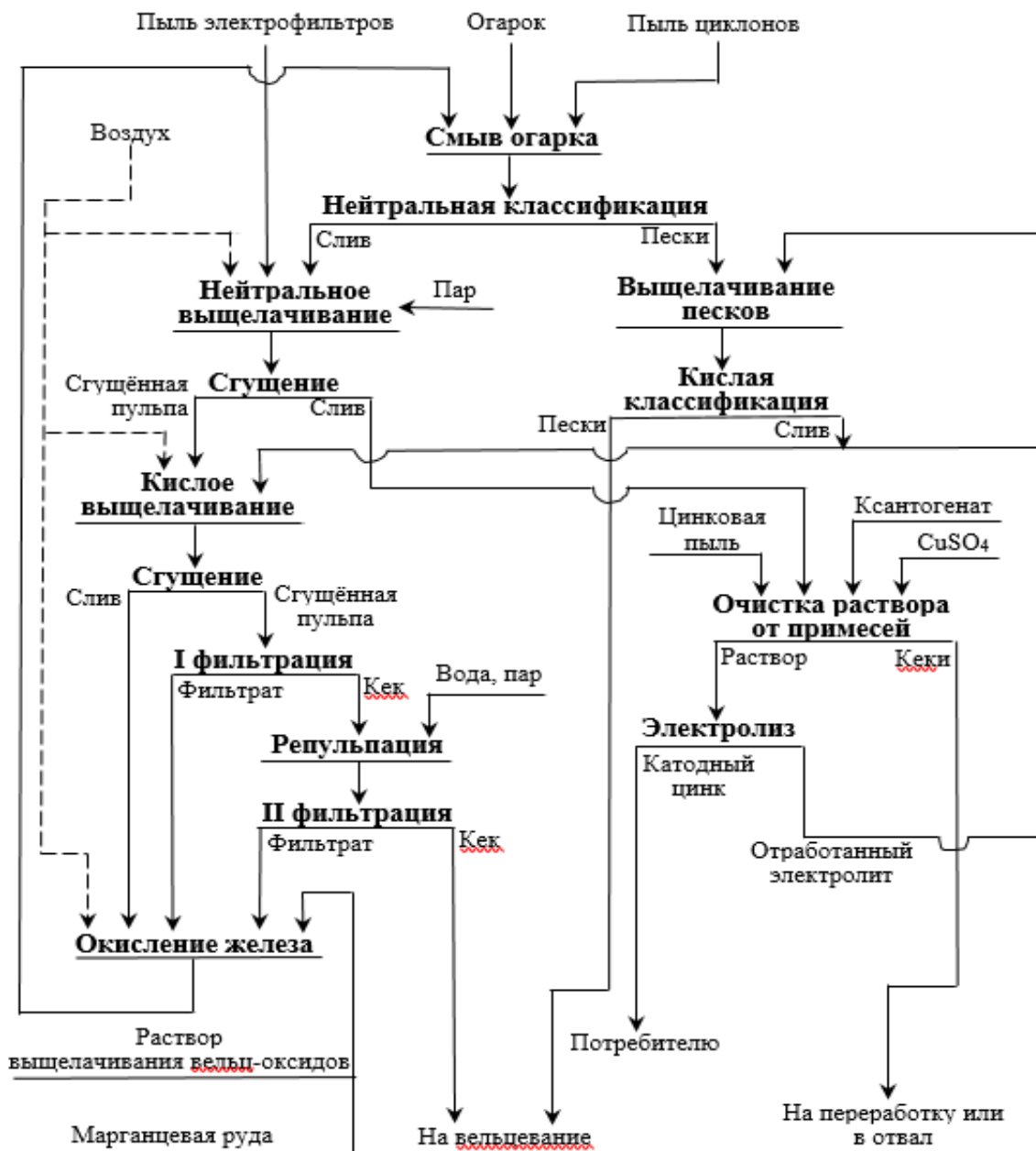


Рисунок 3 – Схема двухстадийного непрерывного противоточного выщелачивания обожженных цинковых концентратов [43]

На отечественных заводах для классификации используют, в основном, конусные классификаторы.

Другой продукт первой стадии, содержащий не более 5÷10 % частиц крупностью более 0,15 мм, направляют на первую стадию выщелачивания.

Основная задача первой (нейтральной) стадии выщелачивания состоит в получении растворов с заданным содержанием в них цинка (120÷170 г/л), очищенного от гидролизующихся примесей. Процесс выщелачивания проводят обычно в серии последовательно соединенных агитаторов с пневматическим перемешиванием (пачуков) таким образом, чтобы на заключительной стадии свободная серная кислоты в пульпе практически полностью нейтрализовалась и

pH раствора было равно  $5,2 \div 5,4$ . При этих значениях pH раствора наиболее успешно, как было показано ранее, протекают процессы гидролитической очистки от примесей, а также разделения твёрдой и жидкой фаз. Последнее осуществляют в сгустителях с добавкой поверхностно активных веществ - флокуляторов, которые резко повышают скорости разделения фаз. В настоящее время в качестве флокулянта используют полиакриламид.

Верхний слой сгустителей нейтральной ветви направляют на очистку от меди, кадмия, кобальта и других примесей. Сгущённую нейтральную пульпу с отношением Ж:Т = 2,0:3,1, содержащую 25÷30 % масс. цинка в твёрдом, направляют на вторую (кислую) стадию выщелачивания. Основное назначение кислой стадии выщелачивания заключается в максимальном извлечении кислоторастворимого цинка в раствор, при минимальном извлечении примесей, а также в частичном выводе из процесса некоторых примесей (Fe, As, Sb, SiO<sub>2</sub>) и глубоком окислении мышьяка и железа, оставшихся в растворе. Последнее необходимо для того, чтобы подготовить их для удаления на стадии нейтрального выщелачивания.

Кислое выщелачивание проводят следующим образом. Сгущённый продукт нейтральных сгустителей с отношением Ж:Т = 3:4 перекачивают в серию пневматических агитаторов кислого цикла. В первый агитатор кислого выщелачивания подают отработанный электролит, содержащий обычно 40 г/л цинка и 120÷160 г/л серной кислоты, а также слив кислой классификации. В последнем агитаторе концентрация серной кислоты снижается до 0,5÷1,0 г/л, а отношение Ж:Т достигается 10÷12.

Пульпа из последнего агитатора кислого цикла поступает на сгущение; в сгустителях происходит её отстаивание, а также дальнейшее растворение оксида цинка, нейтрализация кислоты до pH = 4,0÷4,5, гидролиз и осаждение примесей. Сгущённый продукт направляют на рамные фильтры, где его фильтруют и промывают. Кек фильтров репульпируют в горячей воде и повторно фильтруют на дисковых фильтрах. Кек дисковых фильтров сушат и подвергают вельцеванию с целью отгонки цинка, свинца, кадмия и редких элементов.

Процесс вельцевания кеков является экономически весьма затратным, т. к. он требует большого расхода кокса, применение дорогостоящего оборудования и затрат на обслуживание данного оборудования.

Фильтраты рамных и дисковых фильтров объединяют со сливом кислых сгустителей и направляют на смыв и репульпацию огарка печей кипящего слоя. В некоторых случаях раствор перед смывом подвергают окислению марганцевой рудой для перевода двухвалентного железа в трехвалентное. Эту операцию осуществляют в специальном чане-агитаторе. В других случаях железо окисляется в первом агитаторе нейтрального выщелачивания [43, с.217].

В таблице приведено содержание цинка и примесей в продуктах переработки цинковых концентратов по непрерывной двухстадийной схеме выщелачивания [43, с.219]. Как следует из данных таблицы 5, растворы после нейтрального выщелачивания содержат в своём составе ряд примесей (Cu, Cd, Co), в количествах, которые не позволяют эффективно извлекать цинк из растворов на стадии электролиза. Поэтому растворы подвергают очистке от примесей.

Таблица 5 – Содержание цинка и примесей в продуктах переработки цинковых концентратов по непрерывной двухстадийной схеме выщелачивания

| № п/п | Продукт                           | Содержание цинка и примесей |      |     |      |      |        |        |                  |       |      |
|-------|-----------------------------------|-----------------------------|------|-----|------|------|--------|--------|------------------|-------|------|
|       |                                   | Zn                          | Cd   | Cu  | Pb   | Fe   | As     | Sb     | SiO <sub>2</sub> | Co    | S    |
|       | Концентрат, % масс.:              |                             |      |     |      |      |        |        |                  |       |      |
| 1     | цинковый                          | 50,0                        | 0,16 | 1,3 | 0,50 | 8,0  | 0,0800 | 0,0050 | 3,0              | 0,002 | 33,0 |
| 2     | обожженный                        | 58,0                        | 0,14 | 1,4 | 0,50 | 9,6  | –      | –      | 3,3              | 0,002 | 0,9  |
| 3     | Пески (кислые), % масс.           | 10,7                        | –    | –   | –    | –    | –      | –      | –                | –     | –    |
| 4     | Цинковый кек, % масс.             | 24,0                        | 0,23 | 2,0 | 1,34 | 24,7 | –      | –      | –                | –     | –    |
|       | Раствор после выщелачивания, г/л: |                             |      |     |      |      |        |        |                  |       |      |
| 5     | кислого                           | 140,0                       | –    | –   | –    | 1,5  | 0,7000 | 0,3000 | 2,0              | 0,007 | –    |
| 6     | нейтрального                      | 143,0                       | 0,30 | 1,5 | –    | 0,1  | 0,0005 | 0,0003 | –                | 0,007 | –    |

Содержание цинка в клинкере после вельц-переработки кеков со стадии выщелачивания огарка составляет ~1 % масс. [68], что свидетельствует о гидрометаллургическом извлечении цинка из исходного цинкового концентрата в раствор сульфата цинка ~90 % (при 50 %-ном по массе выходе клинкера), принимая, что содержание цинка в сфалеритовом концентрате составляет 50 % масс. [43].

Электролитический способ получения цинка применяемый в гидрометаллургии цинка позволяет получать металл высокой чистоты, содержащий не менее 99,99 % цинка [53, с.287].

#### 1.4 Технология гидрометаллургической переработки окисленного цинксодержащего минерального сырья

В настоящее время основное количество цинка производится гидрометаллургическим способом. Пирометаллургия цинка в последние десятилетия используется для получения цинка всё меньше и меньше, уступая гидрометаллургии цинка по его чистоте и извлечению из сырья в металл.

Непрерывно растущее мировое потребление цинка требует вовлекать в переработку новые источники минерального цинксодержащего сырья, в том числе:

- 1) окисленные цинксодержащие концентраты (каламиновые, смитсонитовые и др., а также коллективные каламин-смитсонитовые и др.) с содержанием цинка в таких концентратах на уровне 40 % масс. и более; данные концентраты целесообразно получать из окисленных цинковых руд с содержанием цинка менее 10 % масс;
- 2) богатые окисленные цинковые руды с содержанием цинка первые десятки массовых процентов.

Переработка окисленных цинксодержащих концентратов с содержанием цинка 40 % масс. и более позволяет удешевить гидрометаллургию цинка, т. к. переработка такого сырья не требует проведения его окислительного обжига в печах кипящего слоя.

Что касается переработки в гидрометаллургии богатых окисленных цинковых



руд с содержанием цинка первые десятки массовых процентов, то на наш взгляд:

1) такие руды, содержащие на уровне 10÷20 % масс. цинка, целесообразно использовать минуя их обогащение на стадии вельцевания кека после сернокислотного выщелачивания цинкового огарка, полученного из сульфидного цинкового концентрата (использование указанных руд совместно с кеками выщелачивания цинкового огарка может рассматриваться как способ существенного обогащения этих руд в процессе получения вельц-окси);

2) данные руды, содержащие на уровне 20÷30 % масс. цинка и более, целесообразно перерабатывать минуя их обогащение на стадиях сернокислотного выщелачивания огарка, полученного из сульфидного цинкового концентрата, и/или вельц-окси (т. е. 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);

3) такие руды, содержащие на уровне 20÷30 % масс. цинка и более, можно рассматривать как сырьё для его переработки без сульфидных цинковых концентратов (т. е. использование указанных окисленных цинковых руд позволит отказаться от его обогащения, а также от окислительного обжига сырья и от дорогостоящего вельц-процесса доизвлечения цинка из кеков сернокислотного выщелачивания сырья при условии достижения промышленно-приемлемого содержания цинка в данных кеках).

Кроме того, при непосредственном вовлечении цинксодержащей окисленной руды в гидрометаллургическую переработку (минуя стадию её обогащения с получением цинкового концентрата) отсутствуют затраты на получения этого концентрата и потери цинка с хвостами обогащения [26].

#### 1.4.1 Известные методы гидрометаллургической переработки окисленного цинкового минерального сырья различных месторождений

Схемы выщелачивания окисленных цинковых руд и концентратов так же, как схемы выщелачивания цинковых огарков, отличаются разнообразием, что связано с различием химического и минералогического составов выщелачиваемых руд и концентратов [37].

Среди окисленных цинковых руд большое распространение имеют силикатные руды [37], гидрометаллургическая переработка которых требует решения проблем разделения пульп, возникающих из-за образования при выщелачивании коллоидного осадка кремнезёма.

Для решения данной проблемы могут быть использованы и используются флокулянты (например, полиакриламид).

В мире известно ограниченное число переработчиков окисленного цинксодержащего рудного сырья гидрометаллургическим и пирометаллургическим способами. К ним относятся: 1) фирма «Электролайтик зинк компани оф Остролазия» (Австралия) [1]; 2) фирма «Броккен-Хилл» (Австралия) [1]; 3) завод Панте-Носса (Италия) [1]; 4) Владикавказский цинковый завод «Электроцинк» (Россия) [2]; 5) Алмалыкский цинковый завод (Узбекистан) [2]; 6)

Беловский цинковый завод (Россия) [2]; 7) Ачисайский полиметаллический комбинат (Казахстан) [2]; 8) цинковый завод в Польше [2]. Известно [2] также о проведении исследований в Болгарии по выбору наиболее экономически выгодной схемы переработки окисленной цинковой руды месторождения Едроксово.

Австралийской фирмой «Электролайтик зинк компани оф Остролазия» разработана технология переработки силикатной окисленной цинковой руды без использования сульфидного цинкового концентрата. Эта технология, называемая «Электролайтик зинк», была первоначально проверена в лабораторном и полупромышленном масштабах для переработки виллемитовой ( $Zn_2[SiO_4]$ ) руды из Белтона (Южная Австралия) (таблица 3, пункт № 4) на цинкэлектролитном заводе в г. Рисдон [1].

В результате успешных полупромышленных испытаний было принято решение о применении опытно-промышленной технологии «Электролайтик зинк» также для переработки окисленных цинковых руд месторождения Мен-Сот (Таиланд) (таблица 3, пункт № 6), состоящих из смеси смитсонита [ $ZnCO_3$ ] и каламина [ $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$ ] в известняке и песчанике. Данная руда содержит, в % масс.: Zn –  $18,4 \div 30,0$ ,  $SiO_2$  –  $30,7 \div 48,8$ , CaO –  $3,7 \div 8,4$ , FeO –  $3,9 \div 6,0$ .

Технологическая схема процесса «Электролайтик зинк» включает следующие основные операции: измельчение и сернокислотное выщелачивание руды с получением раствора сульфата цинка, нейтрализация полученной пульпы и отделение раствора от кека, очистка растворов от примесей и электролиз цинка из очищенного раствора. Измельченную руду выщелачивают отработанным электролитом, подкреплённым серной кислотой, для перевода цинка в раствор. Содержащиеся в руде силикаты также растворяются с образованием коллоидных кремниевых кислот, причём благодаря кислым условиям выщелачивания предотвращается полимеризация кремнекислот.

Выщелачивание проводится непрерывно в трёх последовательно работающих баках с перемешиванием.

Кислотность пульпы в первом баке составляет 150 г/л серной кислоты, содержание цинка – 50 г/л. Кислотность верхнего слива последнего бака для выщелачивания изменяется в пределах  $pH=1,8 \div 2,0$ . Общая продолжительность процесса выщелачивания составляет 4,5 ч.

Извлечение цинка в раствор при выщелачивании изменяется от 90 до 98 % и в значительной степени зависит от значения pH в последнем баке. При pH 2 извлечение цинка составляет 96 % при продолжительности выщелачивания 4 ч. При увеличении pH до 2,5 и такой же продолжительности выщелачивания извлечение составило 94 %. Типичный состав раствора от выщелачивания, в г/л: Zn – 110,0;  $SiO_2$  – 15,0; Fe – 0,62. По окончании выщелачивания пульпу быстро нейтрализуют для осаждения кремнезёма с образованием легкофильтруемой пульпы.

По данным [1] при проведении опытно-промышленных испытаний изучено влияние размера частиц руды на процессы её выщелачивания и фильтрования полученной пульпы. Установлено, что оптимальная крупность руды составляет –0,074 мм. При исследовании влияния качества руды на расход серной кислоты

установлено, что при ухудшении качества руды расход серной кислоты значительно возрастает. Например, при выщелачивании руды, содержащей 20 % масс. цинка, расход кислоты составляет 0,63 кг на 1 кг цинка в руде, а при выщелачивании руды с 30 % масс. цинка расход кислоты равен 0,36 кг на 1 кг цинка в руде.

В полупромышленном масштабе для фильтрования пульпы опробованы несколько типов вакуумных фильтров и фильтров, работающих под давлением. Основные испытания проведены с использованием горизонтального ленточного вакуумного фильтра, вращающегося барабанного вакуумного фильтра, пластинчатого фильтра под давлением, стандартного вакуумного пластинчатого фильтра и вакуумного фильтра лоткового типа. Полученный при переработке окисленных цинковых руд раствор очищали гидролитическим и цементационным методами, затем подвергали электролизу с получением цинка [1, с.92].

Фирмой «Броккен-Хилл» (Австралия) предложена технология выщелачивания силикатных окисленных цинковых руд (таблица 3, пункт № 7), основанная на переводе ценных металлов руды (находящихся в ней в виде оксидов или растворимых силикатов) в полностью гидратированные растворимые сульфаты [1].

Особенность предложенной технологии состоит в том, что общее количество воды в системе переработки не должно превышать стехиометрически необходимого количества, определяемого основной реакцией процесса в соответствии с переводом цинка и других ценных составляющих руды в полностью гидратированные сульфаты.

Схема переработки включает выщелачивание руды предварительно приготовленным раствором серной кислоты, разбавление пульпы выщелачивания водой, фильтрование пульпы выщелачивания.

Процесс осуществляется следующим образом. Серную кислоту и воду перемешивают (количество их определяется строго стехиометрией основной реакции процесса), к полученному раствору добавляют измельченную руду (–0,246 мм). Значительная часть содержащегося в руде цинка выщелачивается очень быстро – в течение 1-ой мин. При выдерживании пульпы выщелачивания при нормальной температуре в течение 24-х часов извлечение цинка в раствор несколько повышается, однако при этом в раствор переходят также железо и магний. После этого пульпу выщелачивания разбавляют водой, количество которой определяется необходимостью перевода растворимых сульфатов металлов в раствор и получением концентрации цинка, сравнимой с концентрацией его в растворах стандартного гидрометаллургического цикла. Пульпу фильтруют, значительная часть кремния присутствует в кеке в виде хорошо фильтруемых соединений.

Разработанная технология обладает следующими основными преимуществами: простотой, высокой скоростью реакции, получением легкофильтруемого осадка, сравнительно простым сочетанием с гидрометаллургической схемой производства цинка, использованием стандартного гидрометаллургического оборудования и минимальными капитальными затратами.

На заводе Панте-Носса (Италия) [1, 2] для переработки используют кремнесодержащий цинковый концентрат (таблица 3, пункт № 1; таблица 6). На этом

заводе использована схема «обратного» выщелачивания, в соответствии с которой процесс проводится при средней кислотности пульпы 0,05 г/л серной кислоты и температуре 60 °С. Извлечение цинка в раствор составляет ~90 %. Полученная пульпа хорошо отстаивается в сгустителе, верхний слив которого после фильтрования и очистки от примесей направляют на электролитическое получение цинка.

Таблица 6 – Состав цинкового концентрата [1]

| Элемент или соединение       | Содержание, % масс. | Элемент или соединение | Содержание, % масс. |
|------------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| Цинк:                        |                     | Магний:                |                     |
| общий                        | 47,70               | общий                  | 0,95                |
| растворимый в серной кислоте | 45,45               | растворимый            | 0,59                |
| растворимый в воде           | 0,25                | Кремнезем:             |                     |
| Сера:                        |                     | общий                  | 8,40                |
| общая                        | 3,90                | растворимый            | 7,55                |
| сульфатная                   | 3,84                | Нерастворимый остаток  | 11,50               |
| сульфидная                   | 0,06                | Марганец растворимый   | 0,32                |
| Оксид железа                 | 6,80                | Медь растворимая       | 0,17                |
| Оксид алюминия               | 3,40                | Кадмий растворимый     | 0,16                |
| Кальций                      | 4,94                | Фтор                   | 0,0005              |

Полтаевой А., Мягковой А. [2] в лабораторных условиях проверены различные варианты гидрометаллургической переработки иранской окисленной руды, содержащей 50,0÷56,8 % масс. цинка, применительно к существующим схемам цинкового производства. Показано, что независимо от метода переработки указанной руды при одностадийном выщелачивании извлечение цинка из руды в раствор составляет 80,0÷84,4 %. Выход кека от загруженной руды составляет 50,0÷55,0 % при содержании цинка в кеке 16,2÷20,9 % масс., что, по нашему мнению, требует проведения дорогостоящего вельцевания и является недостатком приведённого гидрометаллургического процесса.

Указанную иранскую окисленную цинковую руду среди предприятий бывшего СССР в небольшом количестве перерабатывали, в частности, завод «Электроцинк» (г. Владикавказ, Россия) и Алмалыкский цинковый завод (г. Алмалык, Узбекистан). Так, на заводе «Электроцинк» данную руду дробят и после грохочения фракцию –3 мм направляют на классификацию и выщелачивание. Выщелачивание протекает в основном при высокой кислотности раствора (20÷50 г/л серной кислоты) и заканчивается в кислой ветви при кислотности 1÷3 г/л. Кеки от выщелачивания иранской окисленной руды поступают на вельцевание.

Приведённая иранская руда использована также на Беловском цинковом заводе (Россия) совместно с концентратами и другим сырьём, поступающим на агломерацию [2, с.36].

Ачисайский полиметаллический комбинат (Казахстан) работает на окисленной цинковой руде. Переработка руды, содержащей 15,5 % масс. цинка (таблица 3,

пункт № 8) и 5,0 % масс. оксида кремния, ведётся вельцеванием. Извлечение цинка в вельцоокись составляет 85,33 %, а потери цинка с клинкером – 9,69 % [2].

Среди зарубежных предприятий также редко встречаются заводы, работающие на окисленной цинковой руде.

Так, в Болгарии с окисленной цинковой рудой месторождения Едроксова, содержащей 38 % масс. цинка (таблица 3, пункт № 2), 8 % масс. оксида кремния, проведены исследования по выбору наиболее экономически выгодной схемы переработки руды, измельчённой до крупности –5 мм. На основании проведённых исследований принята технология, заключающаяся в подшихтовке окисленной руды к цинковому концентрату с дальнейшей переработкой по технологической схеме сернокислотного выщелачивания. В данной схеме переработки руды, по сравнению с вельцеванием, при меньших затратах достигается более высокое извлечение цинка [2, с.29].

Польша обладает значительными запасами окисленных цинковых руд, содержащих 6,84 % масс. цинка. По мнению польских металлургов, наиболее целесообразно подвергать эти руды вельцеванию [3]. Польский завод перерабатывал шихту вельцевания, состоящую на 55÷60 % из окисленной цинковой руды. Извлечение цинка в готовую вельц-окись составляет 82÷85 % [2, с.48].

В австралийском патенте № 224195 от 31.08.59 г., упомянутым в работе [2], приведён гидрометаллургический способ извлечения цинка из цинковых окисленных руд, содержащих растворимые силикаты. Способ заключается в выщелачивании руды при температуре 90 °С водным раствором серной кислоты.

#### 1.4.2 Результаты поисковых исследований по сернокислотному выщелачиванию окисленной цинковой руды месторождения Шаймерден

Как следует из результатов приведённого выше обзора литературы в настоящее время в мире известно достаточно большое число месторождений богатой окисленной цинковой руды. Однако, лишь малая часть таких месторождений (таблица 3) вовлекаются в гидрометаллургическую переработку, что ограничивает развитие сырьевой базы цинковых производств.

Для дальнейшего развития сырьевой базы цинка на следующем этапе исследований авторами данной работы объектом экспериментов выбрана окисленная цинковая руда месторождения Шаймерден (таблица 3, пункт № 5). В указанной работе в качестве исходного материала нами использованы экспериментальные результаты [14].

В работе [14] проведены поисковые исследования с целью изучения возможности сернокислотного выщелачивания цинка из окисленной цинксодержащей руды месторождения Шаймерден (таблица 3, пункт № 5). В частности, в данной работе приведены результаты поисковых экспериментов по прямому сернокислотному выщелачиванию окисленной цинковой руды с поддержанием кислотности на заданном уровне.

В качестве объекта исследований [14, с.43] использована руда одного из участков месторождения Шаймерден, содержащая в % масс.: Zn – 21,30; Pb – 0,55;

Cu – 0,027; Al – 3,9; Fe – 2,75; CaO – 7,4; SiO<sub>2</sub> – 30,0. Данное месторождение расположено в Костанайской области (Казахстан) и разрабатывается карьерным способом с середины 90-х годов 20-го века. Запасы цинка в указанном месторождении оцениваются в 1,26 млн т [36]. Руда данного месторождения вовлекается в вельц-процесс Риддерского металлургического комплекса ТОО Казцинк (г. Риддер, Восточно-Казахстанская область), где основным сырьём является сфалеритовый концентрат, полученный из местных руд. Извлекаемый в данном процессе вельц-оксид цинка подвергается сернокислотному выщелачиванию в рамках традиционной технологии. Однако, как следует из результатов исследований [14], непосредственное использование указанной руды на стадии её сернокислотного выщелачивания, минуя энергоёмкий вельц-процесс, представляется экономический более целесообразным.

Данный вывод вытекает из того, что авторами [14, с.51] по результатам поисковых исследований сернокислотного выщелачивания окисленной цинковой руды месторождения Шаймерден установлено следующее.

1) Проведены лабораторные исследования по агитационному выщелачиванию окисленной цинковой руды месторождения Шаймерден с содержанием цинка ~21 % масс. Изучена принципиальная возможность извлечения цинка из руды различной крупности путём прямого кислого выщелачивания с последующей оптимизацией режимных параметров процесса.

2) На основании результатов испытаний для извлечения цинка рекомендовано прямое кислое выщелачивание измельчённой до –2,5 мм руды при следующих параметрах: 1) исходное содержание серной кислоты 180 г/л (расход серной кислоты составляет 0,637÷0,655 г на 1 г руды); 2) конечное содержание серной кислоты 25÷30 г/л; 3) время выщелачивания – 4 часа; 4) температура процесса 70÷75 °С (90÷95 °С последняя 0,5 ч процесса); 5) содержание твёрдого при загрузке – 250÷300 г/л.

3) Выщелачивание при соблюдении указанных условий позволяет получать продуктивные растворы, содержащие 44÷50 г/л цинка, 2,5÷5,2 г/л железа; 4,5÷5,5 г/л алюминия; 1,4÷1,8 г/л марганца; 0,26÷0,61 г/л кремния; 0,6÷0,7 г/л кальция; 0,3÷0,4 г/л магния; 0,03÷0,04 г/л свинца; 0,12÷0,15 г/л меди; 0,10÷0,12 г/л натрия; 0,05÷0,07 г/л хлора; менее 0,015 г/л фтора; 60,0÷65,0 г/л сульфат-иона. При этом, отвальные кеки содержат в пределах 1,7÷2,0 % масс. цинка, выход кека составляет 68 % от исходной загрузки руды, а извлечение цинка в раствор – 92÷95 %, т. е., в среднем, 93,5 %.

По результатам исследований [14, с.65] авторами данной работы выбран режим сернокислотного выщелачивания, обеспечивающий извлечение цинка из руды в раствор 93,5 %. Выбранный режим выщелачивания руды предусматривает использование на выщелачивании руды крупностью –2,5 мм при продолжительности и температуре выщелачивания 4 ч и 70÷95 °С, удельном расходе серной кислоты на выщелачивание 0,637÷0,655 г на 1 г руды.

Таким образом, сернокислотное выщелачивание окисленной цинковой руды, содержащий не менее 20-ти % цинка, и представленной кислотовскрываемыми

минералами цинка обеспечивают сквозное извлечение данного металла из руды в сульфатный раствор, заметно превышающее 90 %, что не требует проведения дорогостоящего вельцевания кеков со стадии выщелачивания. Вместе с тем, сквозное извлечение цинка из сульфидной руды в сфалеритовый концентрат и далее из указанного концентрата в сульфатный раствор для современной гидрометаллургических цинковых производств находятся на уровне всего ~75 %.

Как показано ниже, предложенный в работе [14] технологический режим сернокислотного выщелачивания окисленной цинковой руды месторождения Шаймерден требует доработки. Данный вывод основан на том, что указанный режим характеризуется недостаточной производительностью, высокими энергозатратами и большим расходом серной кислоты.

Для проведения дальнейших исследований в данной диссертации проведены лабораторные испытания процесса сернокислотного выщелачивания окисленной цинковой руды месторождения Шаймерден с использованием современных физико-химических методов анализа исходного сырья и продуктов его переработки, известных методик исследований. Обработка результатов диссертационных исследований выполнена с применением табличного процессора Excell, а также программных обеспечений Statistica и HSC Hemstry.

### **Выводы по разделу 1 и постановка задач исследований**

1. Аналитический обзор показал, что мировое потребление цинка неуклонно растёт, составляя в настоящее время порядка 14,08 млн. т/год. Основными сдерживающими потреблению цинка факторами являются практически полная ограниченность его сырьевой базы лишь одним минералом цинка – сфалеритом, и достаточно высокая стоимость данного металла, составляющая 2906 долларов США за одну тонну.

2. Цинксодержащие руды классифицируются на сульфидные (на их долю приходится 75÷80 % масс. цинксодержащих руд), смешанные и окисленные. Учитывая непрерывное истощение сульфидных цинковых руд, окисленное цинксодержащее минеральное сырьё, является достаточно крупным источником для производства цинка.

3. Быстрое истощение сульфидных цинковых руд требует вовлечение в переработку имеющих экономическое значение окисленных цинковых руд, содержащих такие окисленные минералы цинка, как гемиморфит (каламин), смитсонит, виллемит, гидроцинкит и другие.

4. Достаточно большое количество окисленных цинковых минералов содержит 52,15÷80,30 % масс. цинка, что сопоставимо с его содержанием в традиционно используемом в металлургии цинка сфалерите. Еще больше окисленных цинковых минералов содержат более 20-ти % масс. цинка.

5. Флотационное обогащение цинксодержащих сульфидных руд, как основной способ получения цинковых концентратов, содержащих порядка 49÷55 % масс. цинка, является дорогостоящим процессом, связанным с большими затратами на флотореагенты, приобретение оборудования для организации этого процесса и

высокими энергетическими и эксплуатационными расходами. Сквозное извлечение цинка из сульфидной руды в раствор сульфата цинка, получаемый в гидрометаллургии из сфалеритового концентрата, составляет в среднем 85 %, а в отдельных случаях – менее 70 %, что сдерживает непрерывно растущие потребности в цинке.

Флотационное обогащение цинксодержащих окисленных руд, являющихся труднообогатимым сырьём, позволяет получать окисленный цинковый концентрат с содержанием лишь 35÷37 % масс. цинка при его извлечении из исходной руды всего 70÷75 %.

6. Гидрометаллургический способ переработки цинксодержащих рудных концентратов является в настоящее время основным. Широкое распространение гидрометаллургии при производстве цинка обусловлено её значительными преимуществами по сравнению с дистилляцией цинка. В настоящее время мировое производство цинка пирометаллургическим способом составило 15 %. Основное количество цинка (85 %) сегодня производится гидрометаллургическим способом.

7. Применяемый в гидрометаллургии цинка окислительный обжиг сульфидных цинковых концентратов с получением огарка является достаточно энергоёмким процессом, требующим использования дорогостоящего оборудования и больших затрат на его обслуживание.

Процесс вельцевания кеков со стадии сернокислотного выщелачивания огарка также является экономически весьма затратным, т. к. он требует большого расхода кокса, применение дорогостоящего оборудования и затрат на его эксплуатацию.

При переработке сфалеритового концентрата с содержанием цинка 50 % масс. клинкер после вельц-переработки кеков содержит ~1 % масс. цинка, что соответствует его гидрометаллургическому извлечению из исходного концентрата в раствор сульфата цинка ~90 % при 50 %-ном по массе выходе клинкера.

8. В гидрометаллургии цинка известны примеры переработки окисленных цинковых руд, содержащих первые десятки и более массовых процентов цинка. В данном случае не требуется проведение обогащения минерального сырья, сопряжённого со значительными потерями цинка с хвостами обогащения, а также применения дорогостоящих окислительного обжига исходного концентрата и вельц-процесса переработки кеков.

Представляют интерес проведённые ранее исследования по сернокислотному выщелачиванию окисленной цинковой руды месторождения Шаймерден, содержащей ~21 % масс. цинка. Авторами этих исследований достигнуто извлечение цинка из руды в раствор сульфата цинка 93,5 %.

Однако, такой достаточно высокий показатель обеспечивается при низкой производительности процесса выщелачивания руды, высоких энерго-затратах и повышенном расходе серной кислоты на выщелачивание руды в данном процессе, что сдерживает использование результатов этих исследований в промышленном масштабе.



9. Для повышения экономической эффективности технологии серно-кислотного выщелачивания окисленной цинковой руды месторождения Шаймерден в данной диссертационной работе требовалось провести углублённые исследования вещественного состава указанной руды, кинетики и термодинамики сернокислотного выщелачивания этой руды.

На основании аналитического обзора определено, что при разработке технологии гидрометаллургической переработки труднообогатимых окисленных цинковых руд по вышеуказанной концепции возникает ряд задач для исследования, а именно:

- Исследовать вещественный состав (физико-химические характеристики) окисленной цинковой руды;
- Определить термодинамические характеристики окисленных минералов цинка и провести сравнительную оценку их реакционной способности;
- Провести теоретические исследования по термодинамической оценке процесса сернокислотного выщелачивания исследуемой руды;
- Исследовать кинетику сернокислотного выщелачивания цинка из окисленных цинковых минералов – каламина и смитсонита;
- Провести экспериментальные исследования по постадийному сернокислотному выщелачиванию исследуемой руды;
- Разработать технологическую схему гидрометаллургической переработки окисленной цинковой руды.

## 2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ОКИСЛЕННОЙ ЦИНКОВОЙ РУДЫ

На первом этапе экспериментальных исследований изучался вещественный состав труднообогатимой окисленной цинковой руды месторождения Шаймерден [98].

Объектом исследования служила представительная партия данной руды массой 300 кг, отобранная на промышленной площадке цинкового завода РМК ТОО Казцинк. Из указанной партии руды методом квартования [99] нами отобрано 8,5 кг руды для изучения её вещественного состава.

### 2.1 Исследование гранулометрического состава исходной руды

Гранулометрический состав исходной руды определён методом ситового анализа с использованием набора сит с размерами отверстий 0,074, 0,100, 0,315, 0,630, 1,000, 2,000, 4,000, 6,000, 8,000 и 10,000 мм [100, 101]. Результаты ситового анализа исследуемой руды представлены в таблице 7 и на рисунке 4.

Таблица 7 – Ситовой анализ пробы исследуемой руды

| Класс крупности руды,<br>мм | Выход классов крупности |         | Суммарный выход классов крупности, % масс. |           |
|-----------------------------|-------------------------|---------|--|-----------|
|                             | г                       | % масс. | по плюсу                                   | по минусу |
| – 20+10                     | 1356                    | 15,95   | 0  | 100       |
| – 10+8                      | 661                     | 7,78    | 15,95                                      | 84,05     |
| – 8+6                       | 169                     | 1,99    | 23,73                                      | 76,27     |
| – 6+4                       | 761                     | 8,95    | 25,72                                      | 74,28     |
| – 4+2                       | 3999                    | 47,05   | 34,67                                      | 65,33     |
| – 2+1                       | 544                     | 6,40    | 81,72                                      | 18,28     |
| – 1+0,63                    | 290                     | 3,41    | 88,12                                      | 11,88     |
| – 0,63+0,315                | 328                     | 3,86    | 91,53                                      | 8,47      |
| – 0,315+0,1                 | 212                     | 2,49    | 95,39                                      | 4,61      |
| – 0,1+0,074                 | 90                      | 1,06    | 97,88                                      | 2,12      |
| – 0,074+0                   | 90                      | 1,06    | 98,94                                      | 1,06      |
| Итого:                      | 8500                    | 100     | 100  | 0         |

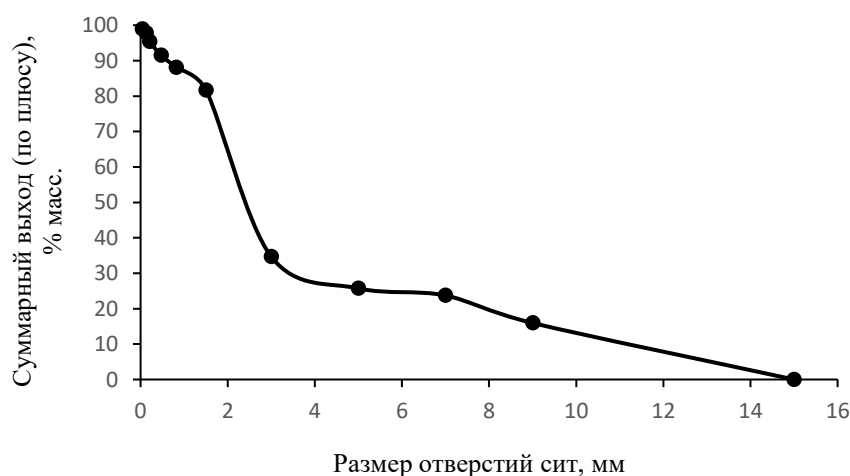


Рисунок 4 – Характеристика крупности исходной руды

Как следует из данных, представленных в таблице 7 и на рисунке 4, примерно 50 % масс. исследованной руды имеет размер частиц  $-2,5+0$  мм и ещё приблизительно 50 % масс. руды характеризуется размером частиц  $-20+2,5$  мм.

Из анализа данных, представленных в таблице 7, следует, что на долю крупного класса исследуемой руды ( $-20+1$  мм) приходится 88,12 % масс. её частиц, а на долю мелкого класса данной руды – 11,88 % масс. её частиц. Дальнейшими исследованиями установлено, что для указанных крупного и мелкого классов исследуемой руды её химический и минералогический составы заметно отличаются. Эти отличия приведены и обсуждены ниже.

## 2.2 Исследование химического состава исходной руды

Элементный состав исследуемой руды определён в химико-аналитической лаборатории филиала РГП «НЦ КПМС РК» ВНИИцветмет и в ЦП «VERITAS» ВКТУ.

Для аналитического определения содержания цинка и примесей в данной руде применяли химические и спектральный методы анализа [102-105]. Спектральный метод анализа выполнен с использованием масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой ICP-MS Agilent7500 (США).

Результаты анализа содержания цинка и примесей в руде приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Содержание цинка и примесей в исследуемой руде, % масс. [18]

| Zn    | Pb   | Cu    | Fe   | S <sub>об</sub> | S <sub>so4</sub> | SiO <sub>2</sub> | Ca    | Mg   | Al   | C <sub>об</sub> | C <sub>карб.</sub> | Mn   |
|-------|------|-------|------|-----------------|------------------|------------------|-------|------|------|-----------------|--------------------|------|
| 21,07 | 0,55 | 0,012 | 1,56 | 0,97            | 0,10             | 20,70            | 13,30 | 0,31 | 3,00 | 3,27            | 3,13               | 0,39 |

Из данных, приведённых в таблице 8, следует, что элементный состав исходной руды представлен, главным образом, цинком, кремнезёмом, кальцием. Углерод, железо, сера присутствуют в руде в незначительных количествах. Ещё в меньшей степени в руде содержатся свинец, марганец, магний и медь.

Данные о содержании цинка в различных классах крупности исходной руды представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Содержание цинка в различных фракциях исходной руды [106]

| Класс крупности руды, мм | Содержание цинка, % масс. |
|--------------------------|---------------------------|
| $- 20+10$                | 20,29                     |
| $-10+8$                  | 21,15                     |
| $- 8+6$                  | 20,08                     |
| $- 6+4$                  | 21,43                     |
| $- 4+2$                  | 24,38                     |
| $- 2+1$                  | 24,00                     |
| $- 1+0,63$               | 23,90                     |
| $- 0,63+0,315$           | 24,10                     |
| $- 0,315+0,1$            | 23,60                     |
| $- 0,1+0,074$            | 23,60                     |
| $- 0,074+0$              | 24,10                     |

Как видно из данных, приведённых в таблице 9, содержание цинка в разных фракциях руды колеблется незначительно, изменяясь на уровне  $22,23 \pm 2,15$  % масс.

В таблице 10 представлено заметное отличие указанных выше крупного и мелкого классов исходной руды по содержанию железа и, особенно, кремнезёма.

Таблица 10 – Содержание цинка и примесей в крупном и мелком классах исходной руды

| Классы крупности руды, мм | Выход, % масс. | Содержание, % масс. [106] |      |                  |
|---------------------------|----------------|---------------------------|------|------------------|
|                           |                | Zn                        | Fe   | SiO <sub>2</sub> |
| –20+1 (крупный класс)     | 88,12          | 21,86                     | 1,43 | 16,80            |
| –1+0 (мелкий класс)       | 11,88          | 22,89                     | 2,47 | 29,54            |

## 2.3 Исследование минералогического состава исходной руды

### 2.3.1 Результаты рентгенофазового анализа руды

Рентгенофазовый анализ исследуемой руды выполнен в филиале РГП «НЦ КПМС РК» ВНИИцветмет и в ЦП «VERITAS» ВКТУ.

В филиале РГП «НЦ КПМС РК» ВНИИцветмет анализ руды выполнен с использованием дифрактометра D8 ADVANCE (Германия). Результаты данного анализа представлены на рисунке 5.

Анализ исходной руды показал (рисунок 5), что в ней в диапазоне углов отражения от  $10^\circ$  до  $80^\circ$  обнаруживаются рефлексы следующих фаз: каламин (гемиморфит), кальцит, акерманит, кварц, сидерит, каолинит, гётит и пиролюзит.

В ЦП «VERITAS» ВКТУ анализ исследуемой руды выполнен с использованием рентгеновского дифрактометра X'Pert PRO (Нидерланды).

Результаты данного анализа показали присутствия в руде каламина и смитсонита (в сумме ~48 %), а также сфалерита (~2 %) [107].

### 2.3.2 Результаты анализа руды методом растровой электронной микроскопии

Данный анализ руды выполнен в ЦП «VERITAS» ВКТУ с использованием растрового электронного микроскопа JSM6390L производства компании JEOL (Япония); данный микроскоп оснащён системой энергодисперсионного микроанализа INCAEnergy, (OXFORD Limited, Великобритания). Полученные результаты анализа руды представлены на рисунке 6 (а-в) и в таблице 11.

На изображении поверхности исходной руды (рисунок 6, а-в) видны разнородные частицы, как индивидуальные, так и в виде конгломератов, различной геометрической формы. Следовательно, и взаимодействие данной руды с растворителями будет зависеть не только от химизма процесса, но и от размера, а также конфигурации частиц.

Данные таблицы 11 подтверждают приведённые в 2.3.1 результаты рентгенофазового анализа исследуемой руды о наличии в ней силиката цинка – каламина (участок 1: спектры 4, 6, 8 и 9; участок 2: спектры 1, 2 и 4; участок 3: спектры 3, 6 и 7). Указанные спектры, как видно из данных, представленных в таблице 11, характеризуются высоким содержанием цинка ( $13,59 \div 47,91$  %), кремния ( $11,05 \div 18,70$  %) и кислорода ( $37,85 \div 47,10$  %).

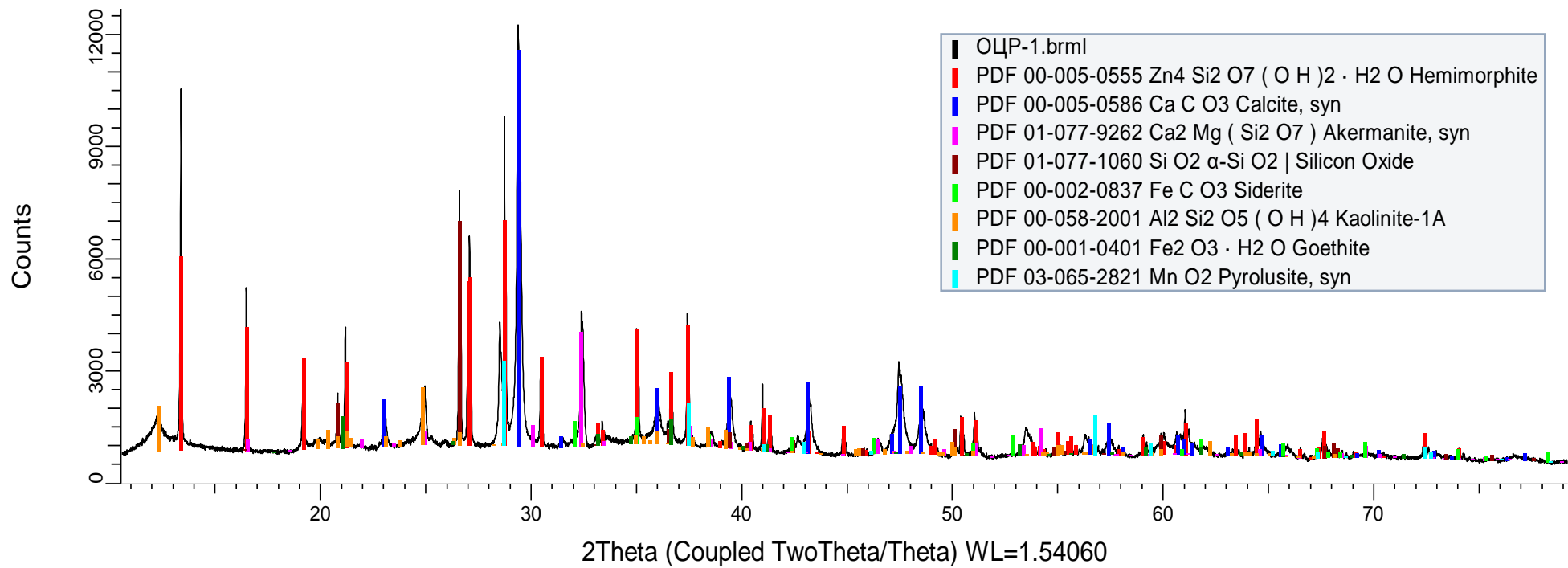


Рисунок 5 – Рентгенограмма исходной руды [18]

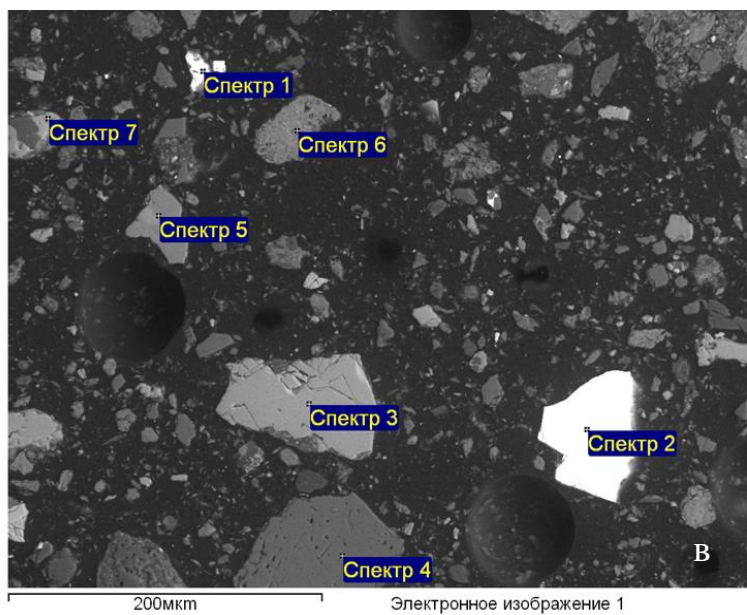
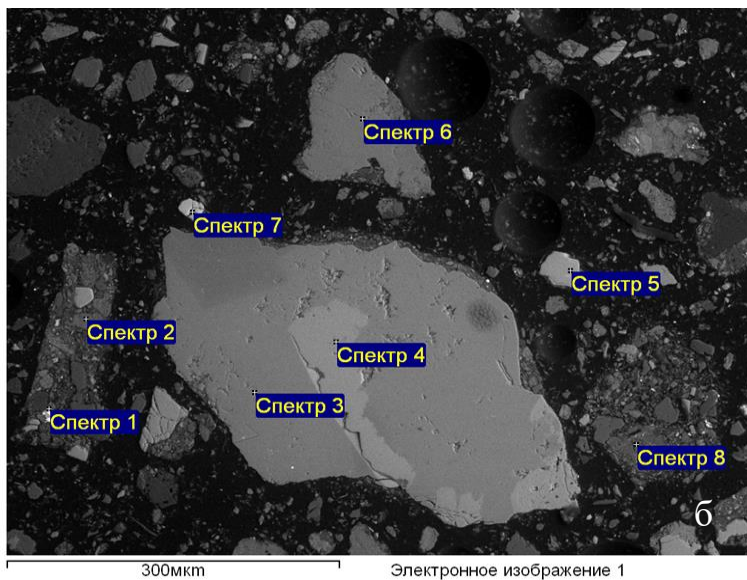
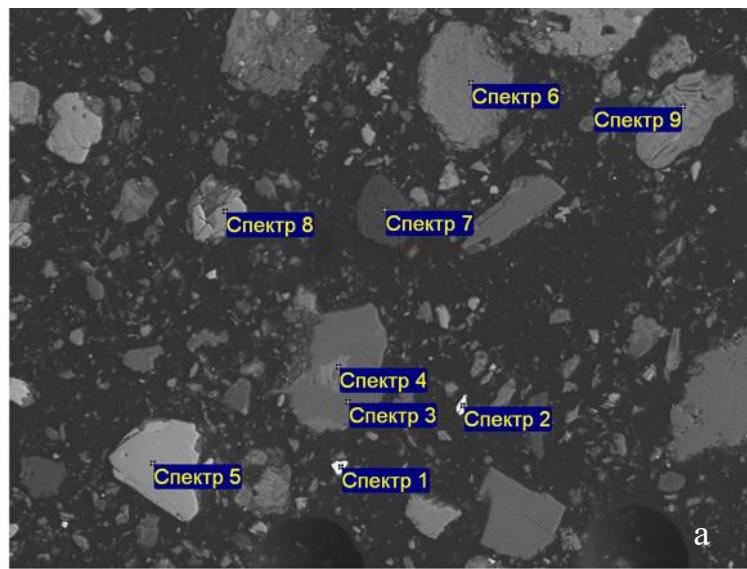


Рисунок 6 – Изображение участков 1 (а), 2 (б) и 3 (в) поверхности исследуемой руды [106]

Таблица 11 – Результаты энергодисперсионного микроанализа участков 1-3 исследуемой руды, % масс. [106]

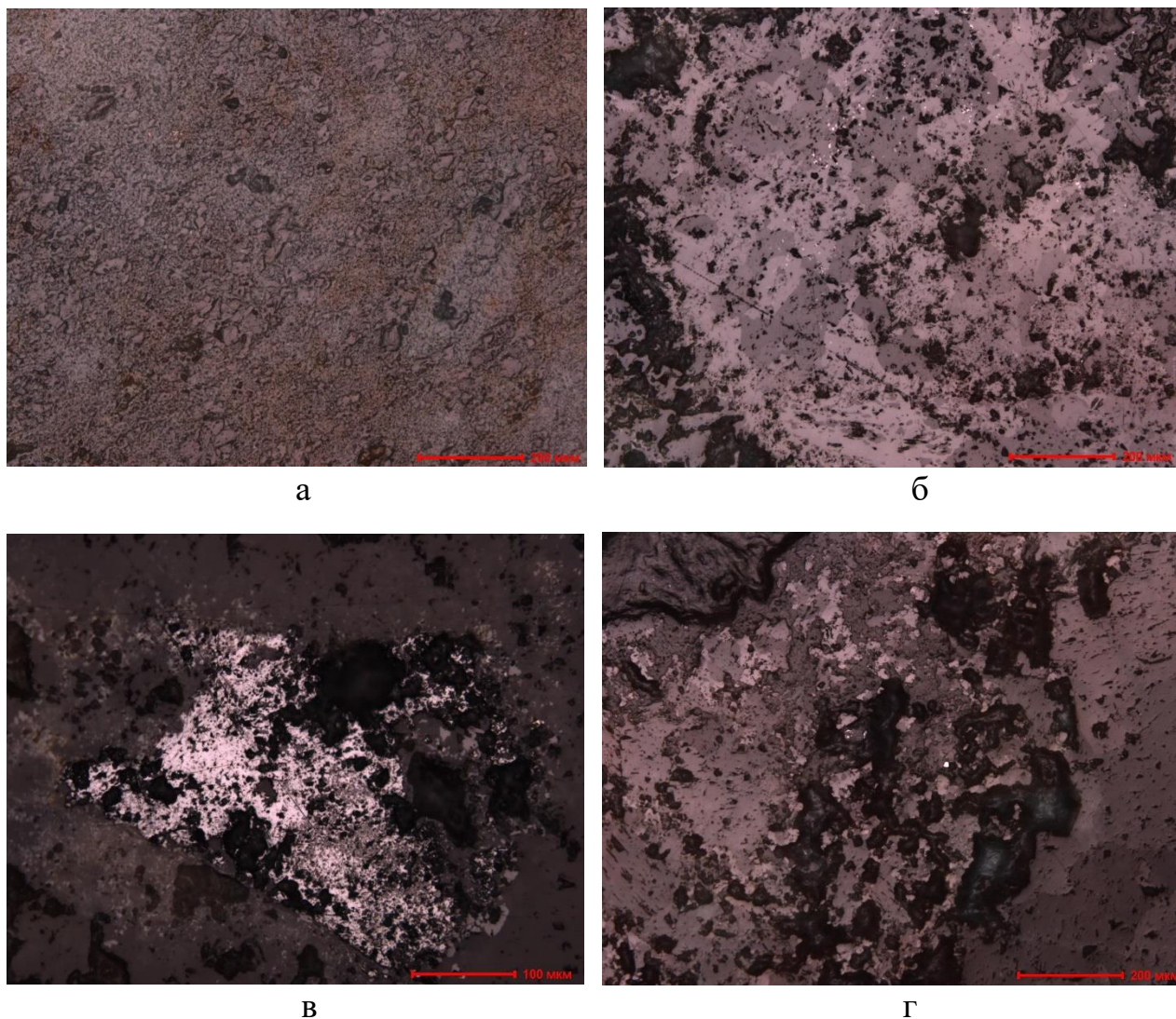
| Спектр   | O     | Mg   | Al    | Si    | P    | S     | Cl   | Ca    | Mn    | Fe    | Zn    | Pb    | Итого |
|--|-------|------|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Результаты энергодисперсионного микроанализа участка 1 исследуемой руды (рисунок 6 а)</b> |       |      |       |       |      |       |      |       |       |       |       |       |       |
| Спектр 1   | 23,20 | -    | 0,77  | 1,40  | 4,60 | -     | 2,40 | 2,00  | -     | 0,57  | 4,32  | 58,70 | 100   |
| Спектр 2   | 23,10 | -    | -     | 1,48  | 4,80 | -     | 2,80 | 3,67  | -     | 0,54  | 4,86  | 54,10 | 100   |
| Спектр 3   | 58,60 | -    | 0,82  | 1,69  | -    | 0,28  | -    | 31,90 | 2,50  | 0,88  | 3,40  | -     | 100   |
| Спектр 4   | 45,70 | -    | 4,72  | 11,90 | -    | -     | -    | 4,04  | -     | 0,95  | 32,70 | -     | 100   |
| Спектр 5   | 11,40 | -    | 0,76  | 1,38  | -    | 45,40 | -    | 0,83  | -     | 37,60 | 2,61  | -     | 100   |
| Спектр 6   | 43,80 | -    | 4,01  | 18,70 | -    | -     | -    | 1,85  | -     | 0,99  | 30,70 | -     | 100   |
| Спектр 7   | 56,20 | -    | 30,60 | 5,60  | -    | -     | -    | 1,36  | -     | 1,68  | 4,06  | -     | 100   |
| Спектр 8   | 39,90 | -    | 1,35  | 12,10 | -    | -     | -    | 0,90  | -     | 0,80  | 45,00 | -     | 100   |
| Спектр 9   | 47,10 | 0,50 | 4,46  | 17,00 | -    | -     | -    | 1,50  | -     | 2,19  | 27,30 | -     | 100   |
| Макс.  | 58,60 | 0,50 | 30,60 | 18,70 | 4,80 | 45,40 | 2,80 | 31,90 | 2,50  | 37,60 | 45,00 | 58,70 | -     |
| Мин.   | 11,40 | 0,50 | 0,76  | 1,38  | 4,60 | 0,28  | 2,40 | 0,83  | 2,50  | 0,54  | 2,61  | 54,10 | -     |
| <b>Результаты энергодисперсионного микроанализа участка 2 исследуемой руды (рисунок 6 б)</b> |       |      |       |       |      |       |      |       |       |       |       |       |       |
| Спектр 1   | 44,49 | -    | 11,05 | 12,99 | -    | 0,71  | -    | 3,23  | -     | 3,56  | 13,59 | 9,76  | 100   |
| Спектр 2   | 39,91 | -    | 5,43  | 15,12 | -    | 0,66  | -    | 1,50  | -     | 3,29  | 34,10 | -     | 100   |
| Спектр 3   | 46,20 | 0,87 | 0,77  | 1,74  | -    | -     | -    | 1,44  | 0,62  | 6,56  | 41,80 | -     | 100   |
| Спектр 4   | 38,89 | -    | 0,52  | 11,05 | -    | -     | -    | 0,43  | -     | 1,63  | 47,48 | -     | 100   |
| Спектр 5   | 13,02 | -    | 0,56  | 1,16  | -    | 44,42 | -    | 0,62  | -     | 36,44 | 3,79  | -     | 100   |
| Спектр 6   | 52,87 | 0,65 | 0,76  | 1,47  | -    | -     | -    | 6,04  | 25,12 | 4,08  | 4,49  | 4,51  | 100   |
| Спектр 7   | 12,90 | -    | 0,99  | 2,06  | -    | 26,27 | -    | 0,82  | -     | 2,69  | 54,27 | -     | 100   |
| Спектр 8   | 62,20 | -    | 1,86  | 10,50 | -    | -     | -    | 19,91 | -     | 0,85  | 4,68  | -     | 100   |
| Макс.  | 62,20 | 0,87 | 11,05 | 15,12 | -    | 44,42 | -    | 19,91 | 25,12 | 36,44 | 54,27 | 9,76  | -     |
| Мин.   | 12,90 | 0,65 | 0,52  | 1,16  | -    | 0,66  | -    | 0,43  | 0,62  | 0,85  | 3,79  | 4,51  | -     |
| <b>Результаты энергодисперсионного микроанализа участка 3 исследуемой руды (рисунок 6 в)</b> |       |      |       |       |      |       |      |       |       |       |       |       |       |
| Спектр 1   | 25,64 | -    | 0,58  | 1,31  | 6,87 | -     | 2,71 | 5,81  | -     | 0,61  | 4,02  | 52,44 | 100   |
| Спектр 2   | 24,82 | -    | 0,40  | 1,01  | -    | -     | -    | 0,85  | -     | -     | 1,75  | 71,18 | 100   |
| Спектр 3   | 37,85 | -    | 0,97  | 11,74 | -    | -     | -    | 1,09  | -     | 0,44  | 47,91 | -     | 100   |
| Спектр 4   | 56,20 | -    | 0,56  | 1,31  | -    | -     | -    | 38,40 | -     | 0,41  | 3,11  | -     | 100   |
| Спектр 5   | 47,54 | -    | 1,02  | 2,55  | -    | -     | -    | 2,35  | 0,81  | 10,84 | 34,89 | -     | 100   |
| Спектр 6   | 43,61 | 0,51 | 4,23  | 13,45 | -    | -     | -    | 1,38  | -     | 1,79  | 35,03 | -     | 100   |
| Спектр 7   | 41,82 | -    | 1,31  | 12,63 | -    | -     | -    | 1,34  | -     | 0,97  | 41,93 | -     | 100   |
| Макс.  | 56,20 | 0,51 | 4,23  | 13,45 | 6,87 | -     | 2,71 | 38,40 | 0,81  | 10,84 | 47,91 | 71,18 | -     |
| Мин.   | 24,82 | 0,51 | 0,40  | 1,01  | 6,87 | -     | 2,71 | 0,85  | 0,81  | 0,41  | 1,75  | 52,44 | -     |



### 2.3.3 Результаты иммерсионного анализа руды

Иммерсионной анализ исходной руды проведён в филиале РГП «НЦ КПМС РК» ВНИИцветмет. Определение минералов цинка и других минералов руды выполнялось в отражённом свете в полированных аншлифах руды с применением микроскопа OLYMPUS BX 51 Pol, видеокамеры SIMAGIS 2P-2C и программного обеспечения Минерал С7 компании SIAMS (Япония) для анализа изображений.

Результаты иммерсионного анализа исходной руды представлены на рисунке 7 и в таблице 12.



а – тонкозернистый каламин зеленовато-голубоватого цвета за счёт примеси малахита и хризоколлы; б – агрегат смитсонита серого, светло-серого цвета за счёт эффектов двуотражения; в – замещение браунита (светло-серое) пиролюзитом (белое); г – агрегат сидерита (серое, светло-серое) содержит колломорфные образования хризоколлы (голубовато-зеленоватое), включение пирита (белое).

Рисунок 7 – Аншлифы пробы руды [108]



Таблица 12 – Результаты анализа содержания минералов в исходной руде

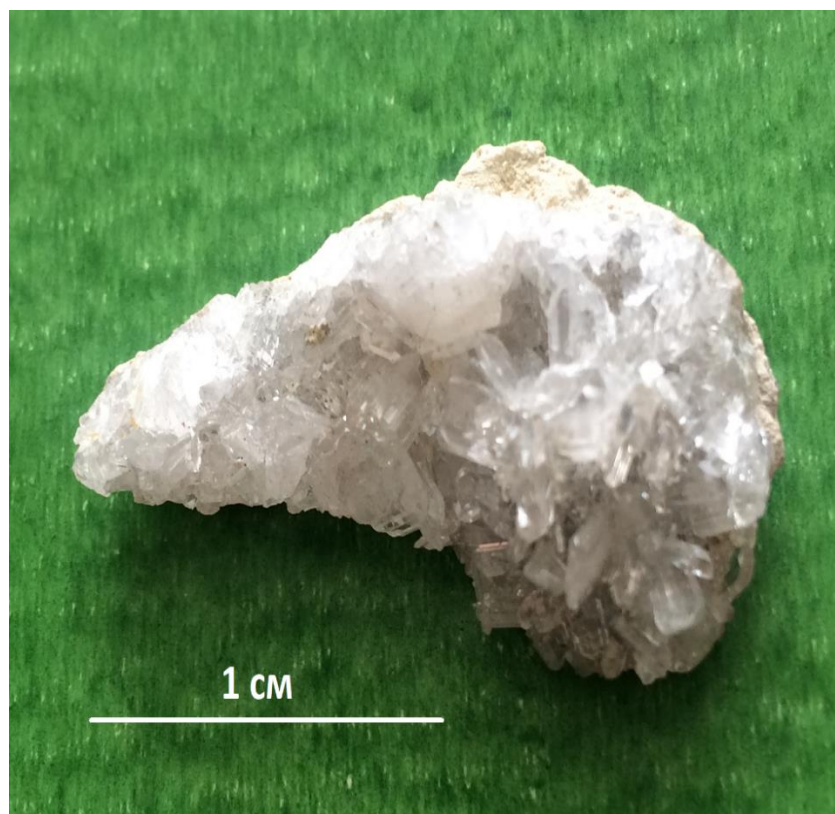
| № п/п         | Название минерала    | Формула минерала                 | Содержание минерала, % |
|---------------|----------------------|----------------------------------|------------------------|
| 1             | Каламин              | $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$ | 24,60                  |
| 2             | Смитсонит            | $ZnCO_3$                         | 11,42                  |
| 3             | Сфалерит             | $ZnS$                            | 2,65                   |
| 4             | Сидерит              | $FeCO_3$                         | 1,30                   |
| 5             | Кальцит              | $CaCO_3$                         | 15,52                  |
| 6             | Пирролюзит           | $MnO_2$                          | 0,68                   |
| 7             | Пирит                | $FeS_2$                          | единичные зёрна        |
| 8             | Каолинит             | $Al_2Si_2O_5(OH)_4$              | 14,34                  |
| 9             | Гематит              | $Fe_2O_3 \cdot H_2O$             | 1,48                   |
| 10            | Акерманит            | $Ca_2Mg[Si_2O_7]$                | 3,47                   |
| 11            | Гидратированный гипс | $CaSO_4 \cdot 2H_2O$             | 0,51                   |
| 12            | Церуссит             | $PbCO_3$                         | 0,71                   |
| 13            | Хризоколла           | $CuSiO_3 \cdot nH_2O$            | <0,20                  |
| 14            | Малахит              | $Cu_2[CO_3][OH]_2$               | <0,20                  |
| 15            | Галенит              | $PbS$                            | <0,20                  |
| 16            | Кварц                | $SiO_2$                          | 7,17                   |
| 17            | Известь              | $CaO$                            | 8,31                   |
| Всего: <92,76 |                      |                                  |                        |

Согласно полученным данным (рисунок 7), исследуемая руда состоит из рыхлого песчано-глинистого материала и твёрдых кусочков размером (0,1÷1,2) см × 2,5 см серого, зеленовато-серого, светло-серого, кремового и кремово-жёлтого цвета.

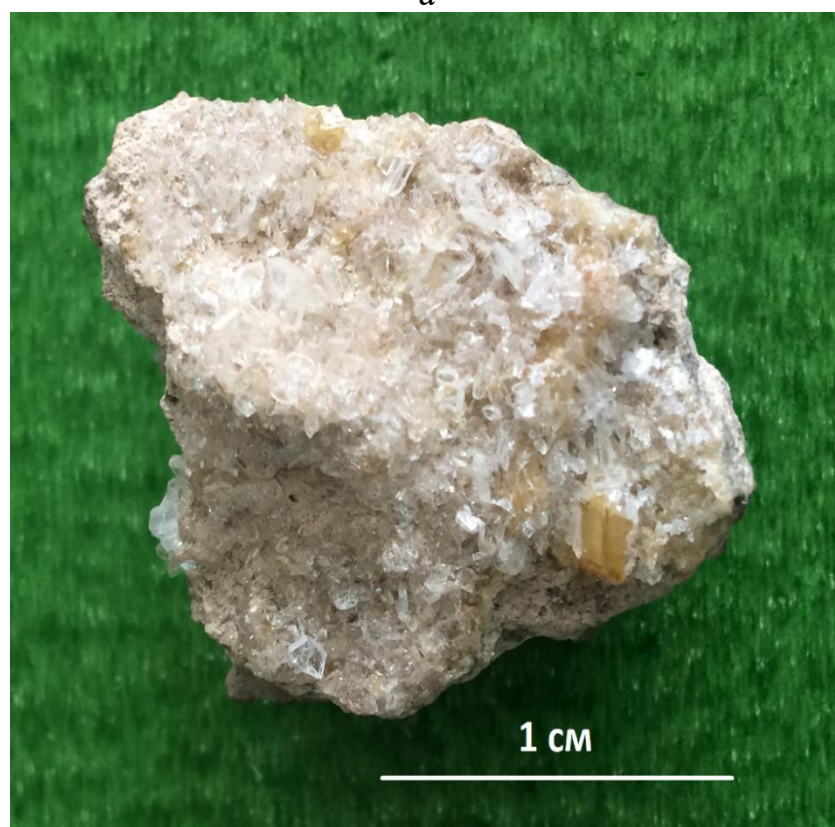
Тонкозернистый каламин имеет зеленовато-голубоватый цвет за счёт примеси малахита и хризоколлы (рисунок 7а). Смитсонит наблюдается в виде корок серого и светло-серого цветов (рисунок 7б). Вкрапленность зёрен сфалерита размером 0,002÷0,015 мм отмечена в ассоциации с пирролюзитом (рисунок 7в); скопления округлых зёрен пирролюзита 0,03÷0,05 мм встречаются в исследуемой руде на поверхности обломков (на рисунке 7в в аншлифе показано замещение браунита пирролюзитом). Включения зёрен сфалерита (светло-серое) вокруг пирролюзита в нерудной массе породы. На рисунке 7г виден агрегат сидерита (серое, светло-серое), который содержит колломорфные образования хризоколлы (голубовато-зеленоватое) и включение пирита (белое).

Согласно результатам иммерсионного анализа исходной руды (таблица 12), основными цинксодержащими минералами данной руды являются каламин и смитсонит (рисунок 8). При этом, как следует из п. 1 и п. 2 таблицы 12, содержание каламина (24,60 %) преобладает над содержанием смитсонита (11,42 %). Сфалерит присутствует в исходной руде в незначительном количестве – 2,65 % (п. 3 таблицы 12). Основными минералами пустой породы исходной руды являются кальцит, каолинит, известь и кварц, содержания которых в данной руде составляют соответственно 15,52 %, 14,34 %, 8,31 % и 7,17 %.

В таблице 13 представлено существенное отличие крупного и мелкого классов исходной руды по содержанию каламина и смитсонита.



а



б

Рисунок 8 – Внешний вид скопления кристаллов смитсонита (а) и жёлтых включений кристаллов каламина (б) в пустой породе (руда месторождения Шаймерден)

Из данных, представленных в таблице 13, видно, что содержание каламина в исходной руде составляет 24,60 %, в её мелком классе каламина присутствует значительно больше (31,82 %), а в её крупном классе каламина заметно меньше (21,24 %). Также из данных, приведённых в таблице 13, следует, что содержание смитсонита и сфалерита в исходной руде составляет соответственно 11,42 % и 2,65 %, в мелком классе исходной руды смитсонита и сфалерита присутствует заметно меньше (соответственно 7,74 % и 2,53 %), а в крупном классе исходной руды смитсонита и сфалерита заметно больше (соответственно 12,72 % и 2,78 %).

Таким образом, выделение из исходной руды её мелкого класса позволяет существенно обогатить данный класс каламином и одновременно заметно снизить содержание смитсонита и сфалерита в этом классе по сравнению с исходной рудой.

Таблица 13 – Содержание каламина и смитсонита в крупном и мелком классах исходной руды

| Классы крупности руды, мм    | Выход, % масс.        | Содержание, %          |                        |                       |
|------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|
|                              |                       | каламин                | смитсонит              | сфалерит              |
| –20+1<br>(крупный класс)     | 88,12<br>(по табл. 7) | 21,24                  | 12,72                  | 2,78                  |
| –1+0<br>(мелкий класс)       | 11,88<br>(по табл. 7) | 31,82                  | 7,74                   | 2,53                  |
| Характеристика исходной руды | 100                   | 24,60<br>(по табл. 12) | 11,42<br>(по табл. 12) | 2,65<br>(по табл. 12) |

В таблице 14 приведено содержание цинка в цинковых минералах исходной руды, в её крупном и мелком классах. Также в таблице 14 представлено распределение цинка по цинковым минералам, как для исходной руды, так и для её крупного и мелкого класса.

Таблица 14 – Содержание цинка в минералах цинка исходной руды в классах её крупности и распределение цинка по минералам цинка исходной руды в классах её крупности

| Класс крупности руды, мм     | Выход, % масс.        | Содержание Zn в минералах Zn исходной руды, % [108] |           |          |          |
|------------------------------|-----------------------|---|-----------|----------|----------|
|                              |                       | каламин   | смитсонит | сфалерит | суммарно |
| –20+1<br>(крупный класс)     | 88,12<br>(по табл. 7) | 11,59   | 6,62      | 1,86     | 20,07    |
| –1+0<br>(мелкий класс)       | 11,88<br>(по табл. 7) | 17,35   | 4,09      | 1,71     | 23,15    |
| Характеристика исходной руды | 100                   | 13,15   | 5,96      | 1,78     | 20,89    |
| –20+1<br>(крупный класс)     | 88,12<br>(по табл. 7) | 57,75   | 32,98     | 9,27     | 100      |
| –1+0<br>(мелкий класс)       | 11,88<br>(по табл. 7) | 74,95   | 17,67     | 7,38     | 100      |
| Характеристика исходной руды | 100                   | 62,95   | 28,53     | 8,52     | 100      |

Как следует из данных, представленных в таблице 14, выделение из исходной руды её мелкого класса позволяет обогатить данный класс по содержанию цинка на 2,26 % (с 20,89 % до 23,15 %). Кроме того, из данных представленных в таблице 14, следует, что при расसेве исходной руды на крупный и мелкий классы наблюдается: 1) обогащение мелкого класса этой руды каламином с 62,95 % до 74,95 % (в пересчёте на Zn); также для мелкого класса исходной руды наблюдается уменьшение содержания в нём смитсонита с 28,53 % до 17,67 % (в пересчёте на Zn), а сфалерита с 8,52 % до 7,38 % (в пересчёте на Zn); 2) снижение содержания каламина в крупном классе данной руды с 62,95 % до 57,75 % (в пересчёте на Zn); также для крупного класса исходной руды наблюдается увеличение содержания в нём смитсонита с 28,53 % до 32,98 % (в пересчёте на Zn), а сфалерита с 8,52 % до 9,27 % (в пересчёте на Zn).

## 2.4 Результаты термогравиметрического анализа исходной руды

При изучении вещественного состава исследуемой руды месторождения Шаймерден выполнен термогравиметрический анализ данной руды (рисунок 9) с целью выявления возможных тепловых эффектов этой руды при её нагревании [93].

Термогравиметрические исследования проводились на приборе синхронного термического анализа фирмы METTLER TOLEDO (Швейцария).

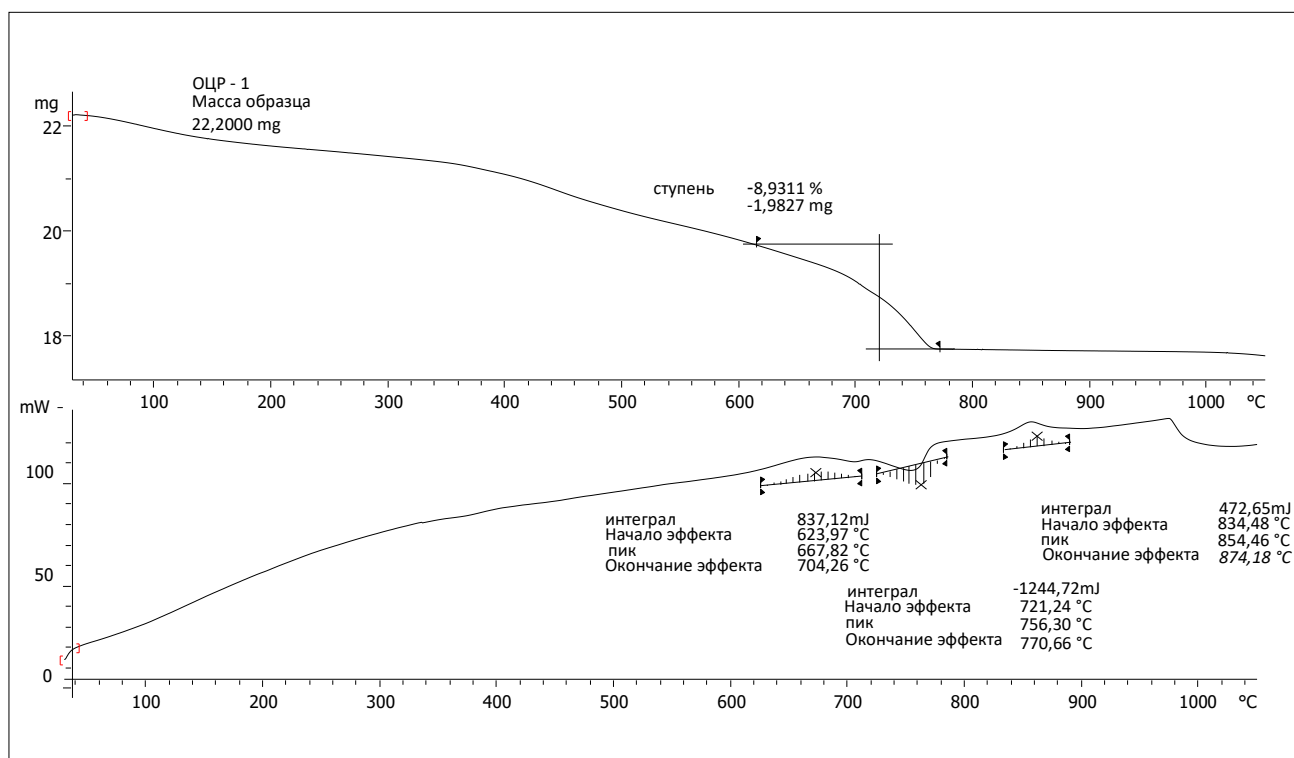


Рисунок 9 – Результаты термогравиметрического анализа исходной руды

Термогравиметрический анализ исходной руды (рисунок 9) проводили при максимальном нагреве температуры до 1050 °С со скоростью нагрева 15 °С/мин в потоке воздуха. В интервале температур от 25 °С до ~610 °С тепловых эффектов на дифференциальной температурной кривой нагревания пробы исходной руды не наблюдается. В данном интервале температур происходит лишь незначительное снижение массы анализируемой пробы, что связано с удалением из неё свободной влаги. В интервале температур 624÷704 °С и 834÷874 °С, имеются экзотермические эффекты (максимум эффектов – 668 °С и 854 °С соответственно), а в интервале температур от 721 °С до 771 °С также имеется эндотермический эффект (с максимум эффекта 756 °С), что связано, по-видимому, с выделением гидроксильных групп минералов пробы с убылью массы 9,0 %. При дальнейшем нагреве проб до 1050 °С на кривой изменений не отмечено.

В таблице 15 приведены данные [109] о физико-механических и физико-химических свойствах окисленных минералов цинка в сравнении со свойствами сульфидов цинка.

Таблица 15 – Физико-механические и физико-химические свойства окисленных и сульфидных цинковых минералов

| Характеристики                           | Сульфиды цинка | Окисленные минералы цинка |
|--|----------------|---------------------------|
| Плотность, г/см <sup>3</sup>             | 4,1÷4,4        | 3,5÷4,4                   |
| Твёрдость (по шкале Мооса)               | 3,0÷3,5        | 3,5÷5,0                   |
| Растворимость (в серной кислоте)         | не растворимы  | хорошо растворимы         |
| Магнитные свойства                       | не магнитны    | слабо магнитны            |
| Теплопроводность, Дж/моль·°С             | 49,1÷50,0      | 94,0÷106,0                |
| Температура плавления, °С                | 1850           | 1054÷1185                 |
| Температура кристаллизации, °С           | 1185           | 1020÷1158                 |
| Содержание глины (от общ. массы руды), % | 5÷15           | 60÷80                     |

Как следует из данных, представленных в таблице 15, окисленные цинковые минералы по сравнению сульфидными минералами цинка являются менее плотными, более твёрдыми, растворимыми в серной кислоте, более магнитными, обладают значительно большей теплопроводностью и температурой плавления, присутствуют в рудах с повышенным содержанием глины.

### Выводы по разделу 2

1. Ситовый анализ гранулометрического состава окисленной цинковой руды месторождения Шаймерден показал, что примерно 50 % масс. данной руды имеет размер частиц  $-2,5+0$  мм и ещё приблизительно 50 % масс. этой руды характеризуется размером частиц  $-20+2,5$  мм.

2. При исследовании вещественного состава исходной руды из неё выделены крупный и мелкий классы: на долю крупного класса исследуемой руды ( $-20+1$  мм)

приходится 88,12 % масс. её частиц, а на долю мелкого класса данной руды – 11,88 % масс. её частиц.

3. При исследовании химического состава исходной 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.). Ещё в меньшей степени в руде содержатся свинец, марганец, магний и медь ( $0,012 \div 0,55$  % масс.).

Установлено заметное отличие указанных выше крупного и мелкого классов исходной руды по содержанию железа и, особенно, кремнезёма. Крупный и мелкий классы содержат соответственно 1,43 и 2,47 % масс. железа, а также 16,80 и 29,54 % масс. кремнезёма.

4. Рентгенофазовый анализ исходной руды показал, что в диапазоне углов отражения от  $7^\circ$  до  $80^\circ$  обнаруживаются рефлексы следующих фаз: каламин (гемиморфит) и смитсонит (в сумме  $\sim 48$  %), сфалерит ( $\sim 2$  %), кальцит, акерманит, кварц, сидерит, каолинит, гётит и пиролюзит.

Результаты рентгенофазового анализа исследуемой руды подтверждены результатами её растровой электронной микроскопии, свидетельствующими о наличии в данной руде силиката цинка – каламина, учитывая высокое содержание 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 %. Основными минералами пустой породы исходной руды являются кальцит, каолинит, известь и кварц, содержания которых в данной руде составляют соответственно 15,52 %, 14,34 %, 8,31 % и 7,17 %.

5. Показано, что содержание каламина в исходной руде составляет 24,60 %, в её мелком классе данного минерала присутствует значительно больше (31,82 %), а в её крупном классе каламина заметно меньше (21,24 %). Установлено, что содержание смитсонита и сфалерита в исходной руде составляет соответственно 11,42 % и 2,65 %, в мелком классе исходной руды смитсонита и сфалерита присутствует заметно меньше (соответственно 7,74 % и 2,53 %), а в крупном классе исходной руды смитсонита и сфалерита заметно больше (соответственно 12,72 % и 2,78 %). Таким образом, выделение из исходной руды её мелкого класса позволяет существенно обогатить данный класс каламином и одновременно заметно снизить содержание смитсонита и сфалерита в этом классе по сравнению с исходной рудой.

Выявлено, что выделение из исходной руды её мелкого класса ( $-1+0$  мм) позволяет обогатить данный класс по содержанию цинка в сравнении с исходной

рудой почти на 2,26 % (с 20,89 % до 23,15 %). При расसेве исходной руды на крупный и мелкий классы (соответственно –20+1 мм и –1+0 мм) наблюдается: 1) обогащение мелкого класса этой руды каламином с 62,95 % до 74,95 % (в пересчёте на Zn); также для мелкого класса исходной руды наблюдается уменьшение содержания в нём смитсонита с 28,53 % до 17,67 % (в пересчёте на Zn), а сфалерита с 8,52 % до 7,38 % (в пересчёте на Zn); 2) снижение содержания каламина в крупном классе данной руды с 62,95 % до 57,75 % (в пересчёте на Zn); также для крупного класса исходной руды наблюдается увеличение содержания в нём смитсонита с 28,53 % до 32,98 % (в пересчёте на Zn), а сфалерита с 8,52 % до 9,27 % (в пересчёте на Zn). Таким образом, крупный и мелкий классы исследуемой руды заметно отличаются по минералогическому составу.

6. Термогравиметрический анализ исходной руды показал, что в интервале температур от 25 °С до ~610 °С тепловых эффектов на дифференциальной температурной кривой нагревания пробы исходной руды не наблюдается. В данном интервале температур происходит лишь незначительное снижение массы анализируемой пробы, что связано с удалением из неё свободной влаги. В интервале температур 624÷704 °С и 834÷874 °С, имеются экзотермические эффекты с их максимумами при 668 °С и 854 °С соответственно. В интервале температур от 721 °С до 771 °С также имеется эндотермический эффект с его максимумом при 756 °С связанным, по-видимому, с выделением гидроксильных групп минералов пробы с убылью массы 9,0 %. При дальнейшем нагреве проб до 1050 °С на кривой изменений не отмечено.

Сложный вещественный состав исследуемой труднообогатимой окисленной цинковой руды потребовал дальнейшего определения термодинамических характеристик окисленных минералов цинка.

### **3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКИСЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ ЦИНКА И СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ИХ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ**

В главе 1 диссертации рассмотрены некоторые известные окисленные минералы цинка, которые могут представлять промышленный интерес наряду с традиционно используемыми в металлургии цинка. За счёт использования рассмотренных в главе 1 окисленных минералов, являющихся предметом данных диссертационных исследований, может быть расширена сырьевая база цинка.

С целью установления химической активности окисленных минералов цинка на следующем этапе диссертационных исследований проведены расчёты термодинамических характеристик данных минералов. Кроме того, определена реакционная способность указанных минералов и составлены ряды её возрастания.

#### **3.1 Определение термодинамических характеристик окисленных минералов цинка**

Для повышения эффективности экспериментальных исследований, необходимо вначале провести теоретический анализ свойств изучаемых объектов, для того, чтобы предположить характер взаимодействия исследуемой руды с выбранным растворителем. В ниже изложенных работах определены термодинамические параметры некоторых окисленных минералов цинка. Авторы работы [110] исследовали термодинамические характеристики гемиморфита методом низкотемпературной адиабатической и квантовой калориметрии и рассчитали термодинамические функции: теплоёмкость, энтропию, энтальпию.

В работе [111] исследованы калориметрические и термодинамические фазовые переходы гемиморфита  $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$  и его дегидратированного аналога  $Zn_4Si_2O_7(OH)_2$ . Были предприняты два различных модельных подхода для описания низкотемпературного поведения и вывода фазового перехода термодинамических свойств обеих фаз.

Авторы работы [112] исследовали влияние температуры, pH, тип кислоты и площади поверхности на кинетику кислотного растворения природных и синтетических виллемитов и природных гемиморфитов. Была разработана количественная модель, основанная на смешанной кинетике, которая дает возможность прогнозировать скорость растворения в серной кислоте для виллемита.

В работе [113] была исследована теплоёмкость смитсонита методом низкотемпературной адиабатической калориметрии и на основе экспериментальных данных по теплоёмкости были рассчитаны термодинамические функции.

Авторами работы [114] исследованы растворимость и термическое разложение смитсонита и определены термодинамические данные для  $ZnCO_3$ : константа растворимости, стандартная энергия Гиббса образования, стандартная энтальпия образования и стандартная энтропия.



Отсутствие опубликованных данных за последние годы о изучении термодинамических характеристик окисленных цинковых минералов позволяет проявить интерес к данной тематике. Для устранения этого пробела в настоящем исследовании определены термодинамические характеристики окисленных минералов цинка [115].

При выполнении диссертационной работы возникла необходимость определения термодинамических характеристик основных окисленных минералов цинка и сравнение их реакционной способности. Необходимо отметить, что особое место в рассмотрении этого вопроса заслуживают разработанные Х.К. Оспановым [116] общие принципы прогнозирования последовательности растворения твердых веществ.

Так, в [116] для качественного прогнозирования различия реакционной способности сульфидов предложен нетрадиционный термодинамический подход, а именно, использование стандартной величины средней атомной энергии Гиббса образования твёрдого вещества, учитывающей свойства минерала в зависимости не только от природы составляющих атомов, но и от различного количества неодинаковых атомов и различных типов связи, входящих в формулу данного соединения. Следует отметить, что предложенный принцип прогнозирования последовательного растворения минералов проверен и подтвержден на примере целого ряда классов соединений (сульфидов, оксидов, фосфатов) и успешно используется при переработке минерального сырья РК.

Учитывая, что все природные минералы (а также многие твёрдые вещества), сильно различаются по составу, автор работы [116] счёл целесообразным пользоваться величинами  $\Delta_f G^\circ$ , отнесёнными к числу атомов, соответствующих простейшей формуле минерала.

Нахождение значения величины средней атомной энергии Гиббса образования твёрдых веществ проводилось по формуле, предложенной автором [116]:

$$-\Delta_f \bar{G}^\circ = -\Delta_f G^\circ / n, \quad (11)$$

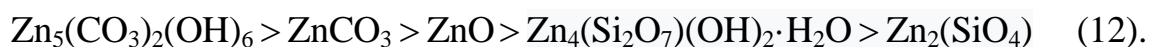
где “n” – число атомов (в брутто-формуле) в твёрдом веществе.

В работе [116] были приведены часто встречающиеся в природе окисленные минералы цинка и рассчитаны стандартные энергии Гиббса ( $\Delta_f G^\circ$ ) и средние атомные энергии Гиббса ( $\Delta_f \bar{G}^\circ$ ) образования оксидов (таблица 16).

Таблица 16 – Стандартные энергии Гиббса ( $\Delta_f G^\circ$ ) и средние атомные энергии Гиббса ( $\Delta_f \bar{G}^\circ$ ) образования окисленных минералов цинка

| № | Минерал     | Формула                          | $-\Delta_f G^\circ$ , Ккал /моль | $-\Delta_f \bar{G}^\circ$ Ккал/моль·атом |
|---|-------------|----------------------------------|----------------------------------|--|
| 1 | Гидроцинкит | $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$             | 586,00                           | 23,4                                     |
| 2 | Смитсонит   | $ZnCO_3$                         | 175,40                           | 35,1                                     |
| 3 | Цинкит      | $ZnO$                            | 76,66                            | 38,8                                     |
| 4 | Каламин     | $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$ | 789,10                           | 39,6                                     |
| 5 | Виллемит    | $Zn_2(SiO_4)$                    | 365,00                           | 52,3                                     |

На основании сравнения величины средней атомной энергии Гиббса образования ( $\Delta_f \bar{G}^\circ$ ) был составлен термодинамический ряд последовательности растворения часто встречающихся в природе окисленных минералов цинка:



Поскольку данный подход эффективен, мы в своей работе использовали выше рассмотренную теоретическую концепцию, предложенную Х.К. Оспановым. В таблице 17 приведены стандартные энергии Гиббса  $\Delta_f G^\circ$  и средние атомные энергии Гиббса  $\Delta_f \bar{G}^\circ$  образования ряда окисленных соединений цинка различных классов. В данной таблице составлен список основных окисленных цинковых минералов с повышенным содержанием цинка в минерале, который разделён по однотипным группам.

Необходимо подчеркнуть, что Х.К. Оспановым [117] использовался приближённый метод расчёта стандартных энергий Гиббса  $\Delta G_{f(298)}^\circ$  в виду отсутствия для многих минералов кристаллохимических данных. Соответственно наши расчёты осуществлялись путём суммирования данных по термодинамическим характеристикам с учётом их стехиометрических коэффициентов в минерале, например:

$$\Delta G_{f(298)}^\circ / \text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 / = 4\Delta G_{f(298)}^\circ / \text{ZnO} / + 2\Delta G_{f(298)}^\circ / \text{SiO}_2 / + \Delta G_{f(298)}^\circ / \text{H}_2\text{O} / \quad (13).$$

В таблице 17 приведены рассчитанные нами значения средней атомной энергии Гиббса  $\Delta_f \bar{G}^\circ$  образования (кДж/моль·атом) для всех указанных в таблице 16 окисленных цинковых минералов. На основе сравнения этой величины была определена реакционная способность данных минералов и составлен ряд по возрастанию их реакционной способности.

Как видно из таблицы 17 каждый тип окисленных соединений цинка имеет свой ряд реакционной способности. Полученные таким образом значения средней атомной энергии Гиббса образования окисленных минералов цинка, позволяют предсказывать термодинамические возможности самих минералов и интересны при дальнейшем изучении реакционной способности этих минералов по отношению к определенным реагентам.

В настоящее время в связи с повышением требований к эффективности использования минерального сырья остро стоит проблема его комплексной переработки и разработки безотходной технологии. Гидрохимические методы переработки цинксодержащих руд (флотация, гидрометаллургия) находят все более широкое применение в связи с вовлечением в производство все более бедных по содержанию ценных компонентов руд, не выгодных для обработки их пирометаллургическими методами. Физико-химическое обоснование гидрохимических процессов, происходящих на границе твердое-жидкое, по существу базируется на законах химической термодинамики. В этой связи целесообразным было рассчитать средние атомные энергии Гиббса ( $\Delta_f \bar{G}^\circ$ ) для всех окисленных цинковых минералов, которые являются ориентиром в выборе оптимальных условий их разделения при избирательном растворении твердых тел (минералов).

Таблица 17 – Энергетические параметры образования окисленных минералов цинка

| Название минерала   | Формула                       | $-\Delta G^{\circ}_{f(298)}$ ,<br>кДж/моль | $\Delta_f \bar{G}^{\circ}$<br>кДж/моль·атом | Содержание<br>Zn в минерале,<br>% масс. | Данные, использованные<br>для расчёта $\Delta G^{\circ}_{f(298)}$ ,                        |
|---|-------------------------------|--|---|---|--|
| 1   | 2                             | 3  | 4   | 5                                       | 6  |
| <b>Сульфатные минералы цинка</b>                                |                               |  |   |   |  |
| Госларит  | $Zn(SO_4) \cdot 7H_2O$        | 2564,08 [118]                              | 94,96                                       | 40,40*                                  | <i>Использовано справочное значение</i><br>$\Delta G^{\circ}_{f(298)} = -2564,08$ кДж/моль |
| Цинкозит  | $ZnSO_4$                      | 869,17 [118]                               | 144,86                                      | 40,37*                                  | <i>Использовано справочное значение</i><br>$\Delta G^{\circ}_{f(298)} = -869,17$ кДж/моль  |
| $ZnSO_4 < Zn(SO_4) \cdot 7H_2O$                                 |                               |  |   |   |  |
| <b>Карбонатные минералы цинка</b>                               |                               |  |   |   |  |
| Монгеймит   | $(Zn, Fe)CO_3$                | 701,84                                     | 116,97                                      | 27,30                                   | $(0,5Zn, 0,5Fe)CO_3 = 0,5ZnO + 0,5FeO + CO_2$  |
| Гидроцинкит   | $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$          | 3105,93                                    | 124,24                                      | 59,30                                   | $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6 = 5ZnO + 2CO_2 + 3H_2O$  |
| Цинкروزазит   | $Zn_2(CO_3)(OH)_2$            | 1273,83                                    | 127,38                                      | 58,03*                                  | $Zn_2(OH)_2CO_3 = 2ZnO + CO_2 + H_2O$  |
| Смитсонит   | $ZnCO_3$                      | 734,36 [118]                               | 146,87                                      | 52,15                                   | <i>Использовано справочное значение</i><br>$\Delta G^{\circ}_{f(298)} = -734,36$ кДж/моль  |
| $ZnCO_3 < Zn_2(CO_3)(OH)_2 < Zn_5(CO_3)_2(OH)_6 < (Zn, Fe)CO_3$ |                               |  |   |   |  |
| <b>Безводные и гидратированные оксидные минералы цинка</b>      |                               |  |   |   |  |
| Цинколивенит  | $CuZnAsO_4(OH)$               | 958,25                                     | 106,47                                      | 22,80*                                  | $CuZnAsO_4(OH) = CuO + ZnO + 0,5As_2O_5 + 0,5H_2O$   |
| Цинкоспирофит   | $Zn_2Te_3O_8$                 | 1432,17                                    | 110,16                                      | 20,28*                                  | $Zn_2Te_3O_8 = 2ZnO + 3TeO_2$  |
| Цинкалстибит  | $Zn_2AlSb(OH)_{12}$           | 3286,14                                    | 117,36                                      | 26,90*                                  | $Zn_2AlSb(OH)_{12} = 0,5Sb_2O_5 + 2ZnO + 0,5Al_2O_3 + 6H_2O$                               |
| Адамин  | $Zn_2AsO_4(OH)$               | 1150,97                                    | 127,88                                      | 56,78                                   | $Zn_2AsO_4(OH) = 2ZnO + 0,5As_2O_5 + 0,5H_2O$  |
| Леграндит   | $Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 2,5H_2O$ | 2611,23 [118]                              | 145,06                                      | 33,60*                                  | <i>Использовано справочное значение</i><br>$\Delta G^{\circ}_{f(298)} = -2611,23$ кДж/моль |
| Деклуазит   | $PbZn_2VO_4OH$                | 1518,40                                    | 151,84                                      | 27,80*                                  | $PbZn_2VO_4OH = 0,5V_2O_5 + PbO + 2ZnO + 0,5H_2O$  |
| Франклинит  | $ZnFe_2O_4$                   | 1065,87 [118]                              | 152,26                                      | 26,90*                                  | <i>Использовано справочное значение</i><br>$\Delta G^{\circ}_{f(298)} = -1066,58$ кДж/моль |

Продолжение таблицы 17

| 1   | 2  | 3             | 4      | 5                              | 6   |
|---|--|---------------|--------|--------------------------------|---|
| Сендеклуазит  | (PbZn <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> OH)  | 1538,32       | 153,83 | 26,40*                         | (PbZn <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> OH) = 0,5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2ZnO + PbO + 0,5H <sub>2</sub> O  |
| Цинкит  | ZnO  | 320,96 [118]  | 160,48 | 80,30                          | <i>Использовано справочное значение<br/>ΔG<sup>o</sup><sub>f(298)</sub> = - 320,96 кДж/моль</i>   |
| Яфсоанит  | Ca <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> O <sub>12</sub>                        | 3303,06       | 165,15 | 25,56*                         | Ca <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> O <sub>12</sub> = 3ZnO + 3CaO + 2TeO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>  |
| Мореснетит  | 4SiO <sub>2</sub> ·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3ZnO·9H <sub>2</sub> O             | 9686,41       | 176,11 | 28,38* без<br>H <sub>2</sub> O | 4SiO <sub>2</sub> ·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3ZnO·9H <sub>2</sub> O = 4SiO <sub>2</sub> + 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3ZnO + 9H <sub>2</sub> O |
| Цинкохромит   | ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | 1379,25       | 197,03 | 27,89*                         | ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> = ZnO + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
| Ганит   | Zn(Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )  | 1903,00       | 271,85 | 35,52*                         | Zn(Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) = Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZnO  |
| <b>Zn(Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) &lt; ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> &lt; 4SiO<sub>2</sub>·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3ZnO·9H<sub>2</sub>O &lt; Ca<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>O<sub>12</sub> &lt; ZnO &lt; (PbZn<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>OH) &lt; ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> &lt; PbZn<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>OH &lt; Zn<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2,5H<sub>2</sub>O &lt; Zn<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>(OH) &lt; Zn<sub>2</sub>AlSb(OH)<sub>12</sub> &lt; Zn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub> &lt; CuZnAsO<sub>4</sub>(OH)</b> |  |               |        |                                |   |
| <b>Безводные и гидратированные силикатные минералы цинка</b>  |  |               |        |                                |   |
| Цинколибетенит  | CuZnPO <sub>4</sub> OH   | 1238,42       | 137,60 | 27,02*                         | CuZnPO <sub>4</sub> OH = 0,5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 0,5H <sub>2</sub> O + CuO + ZnO   |
| Цинксилит   | Zn <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O   | 5574,63       | 168,92 | 34,03*                         | Zn <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O = 3ZnO + 4SiO <sub>2</sub> + 5H <sub>2</sub> O                         |
| Каламин<br>(гемиморфит)   | Zn <sub>4</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )(OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O   | 3232,87       | 190,17 | 54,67                          | Zn <sub>4</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )(OH) <sub>2</sub> = 4ZnO + 2SiO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O  |
| Ларсенит  | (Pb, Zn)SiO <sub>4</sub>   | 1365,57       | 195,08 | 45,20                          | (Pb,Zn)SiO <sub>4</sub> = PbO + ZnO + SiO <sub>2</sub>  |
| Соконит   | Zn <sub>3</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O | 4861,17       | 202,54 | 38,90* без<br>H <sub>2</sub> O | Zn <sub>3</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O = 2ZnO + Zn(OH) <sub>2</sub> + 4SiO <sub>2</sub> + nH <sub>2</sub> O |
| Виллемит  | Zn <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )  | 1529,10 [118] | 218,44 | 59,13                          | <i>Использовано справочное значение<br/>ΔG<sup>o</sup><sub>f(298)</sub> = - 1529,10 кДж/моль</i>  |
| Гентгельвин   | Zn <sub>4</sub> (BeSiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> S                                   | 5537,7        | 240,70 | 43,70*                         | 2Zn <sub>4</sub> (BeSiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> S = 2ZnS + 3Be <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> + 3Zn <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )                     |
| <b>Zn<sub>4</sub>(BeSiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>S &lt; Zn<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>) &lt; Zn<sub>3</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O &lt; (Pb, Zn)SiO<sub>4</sub> &lt; Zn<sub>4</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O &lt; Zn<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O &lt; CuZnPO<sub>4</sub>OH</b>   |  |               |        |                                |   |
| <b>Фосфорсодержащие минералы цинка</b>  |  |               |        |                                |   |
| Геппит  | Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O                     | 3613,20 [118] | 144,53 | 42,67*                         | <i>Использовано справочное значение<br/>ΔG<sup>o</sup><sub>f(298)</sub> = - 3613,20 кДж/моль</i>  |
| Тарбуттит   | Zn <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(OH)   | 1433,6        | 159,28 | 53,72*                         | Zn <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(OH) = 2ZnO + 0,5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 0,5H <sub>2</sub> O  |
| <b>Zn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)(OH) &lt; Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b>   |  |               |        |                                |   |
| Примечание * - Рассчитанные значения.   |  |               |        |                                |   |

### 3.2 Сравнительная оценка реакционной способности окисленных минералов цинка

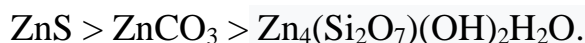
В дальнейшей работе нами рассчитаны изменения энергии Гиббса  $\Delta_r G_T^\circ$  химической реакции окисленных и сульфидных цинковых минералов серной кислотой (таблица 18).

Общеизвестно, что серная кислота является эффективным растворителем для отдельных менее термодинамически устойчивых окисленных и сульфидных цинковых минералов [119, 120]. Термодинамический анализ взаимодействия этих минералов с серной кислотой приведен в таблице 18. В таблице 18 представлены окисленные цинковые минералы такие как, каламин, смитсонит и сульфидный минерал сфалерит, который является сопутствующим минералом в окисленной цинковой руде месторождения Шаймерден.

Таблица 18 – Изменение энергии Гиббса  $\Delta_r G_T^\circ$  химической реакции окисленных и сульфидных цинковых минералов серной кислотой

| Реакции   | $-\Delta_r G_T^\circ$ ,<br>кДж/моль | $-\Delta_r G_T^\circ$ ,<br>в расчете на<br>1 моль $H_2SO_4$ |
|---|-------------------------------------|---|
| 1. $ZnS + 4H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + 4SO_2 + 4H_2O$                              | 53,07                               | 13,27   |
| 2. $ZnCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + CO_2 + H_2O$                              | 75,46                               | 75,46   |
| 3. $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O + 4H_2SO_4 \rightarrow 4ZnSO_4 + 2SiO_2 + 6H_2O$ | 616,31                              | 154,07  |

Как видно из таблицы 18, процесс окисления сфалерита ( $ZnS$ ), смитсонита ( $ZnCO_3$ ) и каламина ( $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$ ) серной кислотой зависит не только от природы реагирующих веществ, но и от мольного соотношения окислителя. На основании расчетного термодинамического анализа растворения окисленных и сульфидных цинковых минералов серной кислотой найден следующий ряд изменения стандартных значений энергий Гиббса  $\Delta_r G_T^\circ$ .



Реакционная способность каламина и смитсонита в растворителе  $H_2SO_4$  очень хорошо коррелирует с реакционной способностью самих минералов, которые приведены выше. Полученный ряд реакционной способности минералов согласуется с ранее проведенными исследованиями автора [116].

Таким образом, факт соответствия  $\Delta_r G_T^\circ$  и  $\Delta_f \bar{G}^\circ$ , установленный ранее Х.К. Оспановым [116] на примере окисления некоторых сульфидов меди, минералов бериллия, фосфатов и силикатов в соответствующих растворителях, фактически подтверждается в нашем случае и при рассмотрении протекания вероятности реакции растворения цинковых минералов в серной кислоте.

Рассматриваемые два параметра  $\Delta_r G_T^\circ$  и  $\Delta_f \bar{G}^\circ$  характеризуют различные свойства системы: первый – разрушение кристаллической решетки под

действием растворителя и переход ионов металлов из твердой фазы в раствор (процесс растворения), а второй – различие химической активности минералов в пределах сходных веществ. Наблюдаемый факт соответствия  $\Delta_f G_T^0$  и  $\Delta_f \bar{G}^0$  процесса растворения окисленных цинковых минералов в растворах серной кислоты имеет важное прикладное значение для качественного предсказания возможности протекания конкурирующих процессов в пределах однотипных реакций, сходных по механизму, когда строгая количественная оценка термодинамических характеристик затруднительна из-за неопределенного состава продуктов реакции.

Полученные нами результаты термодинамических расчётов дают возможность различать наиболее реакционно-способные окисленные цинковые минералы, чтобы в дальнейшем при переработке окисленных цинковых руд знать о свойствах и характеристиках этих минералов. Преимущество нашей работы – анализ данных позволяют вовлекать в переработку окисленные цинковые минералы с промышленно-приемлемым содержанием цинка (таблица 17). Например, гидроцинкит, цинкروزазит, смитсонит, каламин, адамин, виллемит и другие. Это дает возможность повышения экономической эффективности гидрометаллургии цинка.

### **Выводы по разделу 3**

Представленные в главе 3 данные позволяют сделать следующие выводы:

1. Рассчитаны значения  $\Delta_f \bar{G}^0$  средней атомной энергии Гиббса образования для большего числа окисленных цинковых минералов. На основе сравнения этой величины определены реакционные способности данных минералов и впервые составлены ряды по однотипным группам по возрастанию их реакционной способности.

2. Определены энергии Гиббса  $\Delta_f G_T^0$  химической реакции сфалерита ( $ZnS$ ), смитсонита ( $ZnCO_3$ ) и каламина ( $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$ ) серной кислотой и в расчёте на 1 моль  $H_2SO_4$  получены следующие данные: для сфалерита (13,27 кДж/моль), для смитсонита (75,46 кДж/моль) и для каламина (154,07 кДж/моль). Установлен следующий ряд изменения стандартных значений энергий Гиббса  $\Delta_f G_T^0$ :  $ZnS > ZnCO_3 > Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$ . Приведенный ряд изменения стандартных значений энергий Гиббса хорошо коррелирует с реакционной способностью самих минералов.

3. Анализ полученных термодинамических расчётов позволяет вовлекать в переработку окисленные цинковые минералы с промышленно-приемлемым содержанием цинка, такие как гидроцинкит ( $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ ), цинкروزазит ( $Zn_2(CO_3)(OH)_2$ ), смитсонит ( $ZnCO_3$ ), каламин ( $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$ ), адамин ( $Zn_2AsO_4(OH)$ ), виллемит ( $Zn_2(SiO_4)$ ), которые могут повысить экономическую эффективность переработки окисленных цинковых руд.

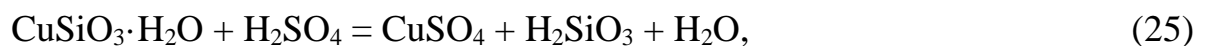
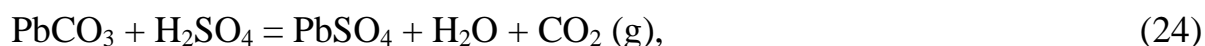
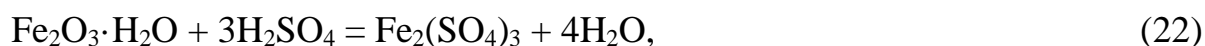
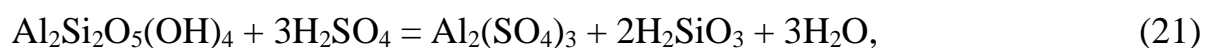
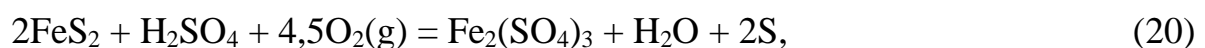
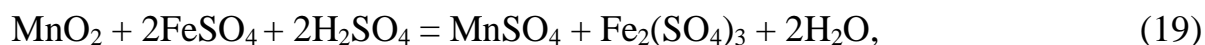
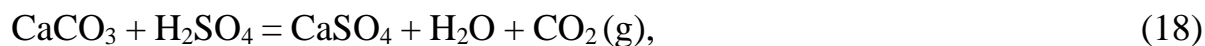
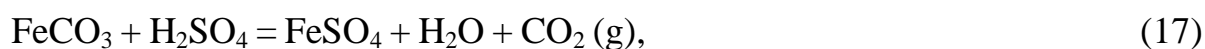
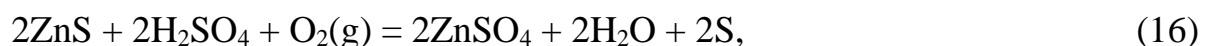
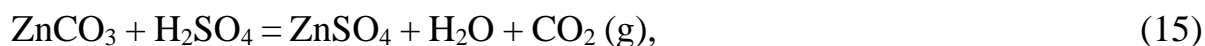
## 4 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ ПРОЦЕССА СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКИСЛЕННОЙ ЦИНКОВОЙ РУДЫ

В соответствии с технологической концепцией, предложенной в разделе 1, произведено теоретическое изучение закономерностей процессов, протекающих при сернокислотном выщелачивании окисленной цинковой руды.

Учитывая сложный вещественный состав исследуемой руды, произведена оценка термодинамической вероятности химических реакции процесса выщелачивания.

### 4.1 Термодинамическая вероятность взаимодействия минералов окисленной цинковой руды с серной кислотой

С использованием программного пакета для термодинамических расчётов HSC-6 [121] составлены уравнения химических реакций минералов данной руды (таблица 12) с серной кислотой:



С использованием указанного программного пакета определены основные термодинамические характеристики реакций (14) - (27) при различных температурах (293÷373 К), что позволило составить термохимические уравнения (таблица 19).



Таблица 19 – Основные термодинамические характеристики взаимодействия минералов руды месторождения Шаймерден (таблица 12) с серной кислотой

| T, К   | $\Delta H$ , кДж | $\Delta S$ , Дж/К | $\Delta G^\circ$ , кДж | Kp         | lg Kp  |
|--|------------------|-------------------|------------------------|------------|--------|
| $Zn_2SiO_4 + 2H_2SO_4 = 2ZnSO_4 + H_2SiO_3 + H_2O + 102,829$ кДж (при 293 К) |                  |                   |                        |            |        |
| 293  | -102,829         | 16,357            | -107,622               | 1,54E+19   | 19,188 |
| 313  | -104,791         | 9,884             | -107,885               | 1,01E+18   | 18,006 |
| 333  | -106,928         | 3,267             | -108,016               | 8,81E+16   | 16,945 |
| 353  | -109,207         | -3,377            | -108,015               | 9,65E+15   | 15,985 |
| 373  | -111,599         | -9,966            | -107,881               | 1,29E+15   | 15,109 |
| $ZnCO_3 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O + CO_2 (g) + 31,247$ кДж (при 293 К)       |                  |                   |                        |            |        |
| 293  | -31,247          | 172,302           | -81,731                | 3,73E+14   | 14,572 |
| 313  | -31,112          | 172,748           | -85,182                | 1,65E+14   | 14,217 |
| 333  | -31,053          | 172,931           | -88,639                | 8,04E+13   | 13,905 |
| 353  | -31,061          | 172,909           | -92,098                | 4,26E+13   | 13,629 |
| 373  | -31,127          | 172,729           | -95,555                | 2,41E+13   | 13,383 |
| $2ZnS + 2H_2SO_4 + O_2 (g) = 2ZnSO_4 + 2H_2O + 2S + 495,094$ кДж (при 293 К) |                  |                   |                        |            |        |
| 293  | -495,094         | -176,639          | -443,339               | 1,10E+79   | 79,043 |
| 313  | -494,603         | -175,014          | -439,823               | 2,54E+73   | 73,405 |
| 333  | -494,202         | -173,773          | -436,336               | 2,82E+68   | 68,450 |
| 353  | -493,872         | -172,810          | -432,870               | 1,15E+64   | 64,059 |
| 373  | -492,782         | -169,838          | -429,433               | 1,39E+60   | 60,142 |
| $FeCO_3 + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2O + CO_2 (g) + 53,585$ кДж (при 293 К)       |                  |                   |                        |            |        |
| 293  | -53,585          | 155,029           | -99,009                | 4,490E+017 | 17,652 |
| 313  | -53,750          | 154,486           | -102,104               | 1,099E+017 | 17,041 |
| 333  | -53,931          | 153,925           | -105,188               | 3,171E+016 | 16,501 |
| 353  | -54,132          | 153,340           | -108,261               | 1,050E+016 | 16,021 |
| 373  | -54,352          | 152,733           | -111,321               | 3,896E+015 | 15,591 |
| $CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + CO_2 (g) + 96,315$ кДж (при 293 К)       |                  |                   |                        |            |        |
| 293  | -96,315          | 141,978           | -137,915               | 3,88E+24   | 24,589 |
| 313  | -96,538          | 141,244           | -140,747               | 3,09E+23   | 23,490 |
| 333  | -96,797          | 140,441           | -143,564               | 3,32E+22   | 22,521 |



Продолжение таблицы 19

| T, K  | $\Delta H$ , кДж | $\Delta S$ , Дж/К | $\Delta G^\circ$ , кДж | Kp                   | lg Kp   |
|---|------------------|-------------------|------------------------|----------------------|---------|
| 353   | -97,086          | 139,601           | -146,365               | 4,57E+21             | 21,660  |
| 373   | -97,396          | 138,747           | -149,148               | 7,73E+20             | 20,888  |
| $MnO_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$ (при 293 K)      |                  |                   |                        |                      |         |
| 293   | -214,109         | -48,947           | -199,768               | $4,14 \cdot 10^{35}$ | 35,617  |
| 313   | -214,477         | -50,160           | -198,777               | $1,50 \cdot 10^{33}$ | 33,175  |
| 333   | -214,885         | -51,423           | -197,761               | $1,06 \cdot 10^{31}$ | 31,024  |
| 353   | -215,329         | -52,719           | -196,720               | $1,29 \cdot 10^{29}$ | 29,112  |
| 373   | -215,802         | -54,020           | -195,652               | $2,52 \cdot 10^{27}$ | 27,401  |
| $2FeS_2 + H_2SO_4 + 4.5O_2(g) = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O + 2S$ (при 293 K)         |                  |                   |                        |                      |         |
| 293   | -1714,18         | -744,135          | -1496,15               | 5,60E+266            | 266,748 |
| 313   | -1714,36         | -744,727          | -1481,26               | 1,65E+247            | 247,219 |
| 333   | -1714,46         | -745,031          | -1466,36               | 1,08E+230            | 230,034 |
| 353   | -1714,49         | -745,137          | -1451,46               | 6,24E+214            | 214,795 |
| 373   | -1713,67         | -742,895          | -1436,57               | 1,56E+201            | 201,192 |
| $Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 2H_2SiO_3 + 3H_2O$ (при 293 K) |                  |                   |                        |                      |         |
| 293   | -19,404          | 46,168            | -32,931                | 7,44E+05             | 5,871   |
| 313   | -22,874          | 34,715            | -33,740                | 4,28E+05             | 5,631   |
| 333   | -26,520          | 23,424            | -34,321                | 2,42E+05             | 5,384   |
| 353   | -30,322          | 12,339            | -34,678                | 1,36E+05             | 5,132   |
| 373   | -34,256          | 1,500             | -34,816                | 7,52E+04             | 4,876   |
| $Fe_2O_3 \cdot H_2O + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O$ (при 293 K)            |                  |                   |                        |                      |         |
| 293   | -1166,242        | -1,744            | -1165,731              | 6,891E+207           | 207,838 |
| 313   | -1166,776        | -3,507            | -1165,678              | 3,541E+194           | 194,549 |
| 333   | -1167,304        | -5,141            | -1165,592              | 7,094E+182           | 182,851 |
| 353   | -1167,830        | -6,675            | -1165,473              | 2,975E+172           | 172,474 |
| 373   | -1168,346        | -8,098            | -1165,326              | 1,603E+163           | 163,205 |
| $Ca_2MgSi_2O_7 + 3H_2SO_4 = 2CaSO_4 + MgSO_4 + 2H_2SiO_3 + H_2O$ (при 293 K)  |                  |                   |                        |                      |         |
| 293   | -411,547         | -36,203           | -400,940               | 3,05E+71             | 71,484  |

Продолжение таблицы 19

| T, K  | $\Delta H$ , кДж | $\Delta S$ , Дж/К | $\Delta G^\circ$ , кДж | Kp         | lg Kp   |
|---|------------------|-------------------|------------------------|------------|---------|
| 313   | -415,963         | -50,780           | -400,069               | 5,90E+66   | 66,771  |
| 333   | -420,515         | -64,875           | -398,912               | 3,79E+62   | 62,579  |
| 353   | -425,178         | -78,472           | -397,477               | 6,62E+58   | 58,821  |
| 373   | -429,932         | -91,570           | -395,776               | 2,68E+55   | 55,429  |
| $PbCO_3 + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O + CO_2 (g)$ (при 293 K)             |                  |                   |                        |            |         |
| 293   | -89,336          | 144,462           | -131,664               | 2,98E+23   | 23,474  |
| 313   | -89,556          | 143,739           | -134,546               | 2,85E+22   | 22,455  |
| 333   | -89,868          | 142,773           | -137,411               | 3,60E+21   | 21,556  |
| 353   | -90,257          | 141,641           | -140,256               | 5,70E+20   | 20,756  |
| 373   | -90,706          | 140,403           | -143,076               | 1,09E+20   | 20,038  |
| $CuSiO_3 \cdot H_2O + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2SiO_3 + H_2O$ (при 293 K) |                  |                   |                        |            |         |
| 293   | -78,654          | -1874,09          | 470,455                | 1,33E-84   | -83,877 |
| 313   | -89,383          | -1909,50          | 508,290                | 1,47E-85   | -84,832 |
| 333   | -100,770         | -1944,76          | 546,834                | 1,65E-86   | -85,784 |
| 353   | -112,572         | -1979,17          | 586,075                | 1,86E-87   | -86,731 |
| 373   | -124,591         | -2012,29          | 625,992                | 2,13E-88   | -87,671 |
| $Cu_2(OH)_2CO_3 + 2H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 3H_2O + CO_2 (g)$ (при 293 K)  |                  |                   |                        |            |         |
| 293   | -109,130         | 141,800           | -150,677               | 7,316E+026 | 26,864  |
| 313   | -108,779         | 142,960           | -153,525               | 4,198E+025 | 25,623  |
| 333   | -108,498         | 143,832           | -156,394               | 3,421E+024 | 24,534  |
| 353   | -108,271         | 144,495           | -159,277               | 3,722E+023 | 23,571  |
| 373   | -108,080         | 145,020           | -162,173               | 5,157E+022 | 22,712  |
| $CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O$ (при 293 K)                           |                  |                   |                        |            |         |
| 293   | -274,512         | -18,254           | -269,163               | 9,75E+47   | 47,989  |
| 313   | -274,643         | -18,687           | -268,794               | 7,26E+44   | 44,861  |
| 333   | -274,790         | -19,141           | -268,416               | 1,28E+42   | 42,107  |
| 353   | -274,948         | -19,602           | -268,028               | 4,62E+39   | 39,664  |
| 373   | -275,112         | -20,054           | -267,632               | 3,03E+37   | 37,482  |

Как следует из данных, представленных в таблице 19, для цинковых минералов исследованной окисленной цинковой руды (для каламина, смитсонита и сфалерита) термодинамическая вероятность их взаимодействия с серной кислотой возрастает в ряду от смитсонита к сфалериту: смитсонит < каламин < сфалерит (рисунок 10). Указанная зависимость наглядно подтверждается результатами обработки данных таблицы 19 с использованием табличного процессора Excel.

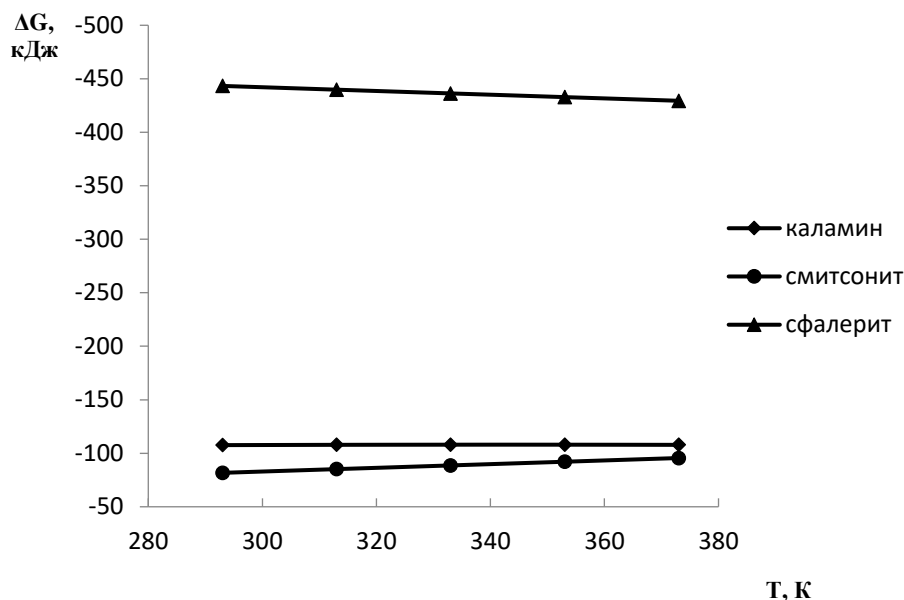


Рисунок 10 – Сопоставление температурных зависимостей  $\Delta G^\circ$  для реакций (14)-(16)

Согласно данным, представленным в таблице 14, в исследованной руде цинк в минералах цинка распределяется следующим образом: в каламине содержится 62,95 % цинка, в смитсоните находится 28,53 % цинка, а на сфалерит приходится всего 8,52 % цинка. Таким образом, основными цинковыми минералами данной руды является каламин и смитсонит, поэтому основное внимание в дальнейшей работе (раздел 5) было посвящено исследованию кинетики сернокислотного выщелачивания данных минералов.

#### 4.2 Диаграммы E-pH систем, характерные для процессов, протекающих на поверхности раздела фаз при выщелачивании цинковой руды

Процессы, протекающие на поверхности рудных частиц при сернокислотном выщелачивании, характеризуются значительными различиями в концентрациях исходных веществ и продуктов реакций по сравнению с их объёмными концентрациями, поэтому для взаимодействий, проходящих со снижением кислотности раствора, наиболее удобным является метод оценки термодинамической вероятности реакций при помощи построения диаграмм Eh-pH (диаграмм Пурбэ). Метод также позволяет качественно оценить области существования исходных веществ и продуктов предполагаемых реакций в

зависимости от рН раствора и окислительного потенциала системы. На основании анализа диаграмм Пурбэ можно прогнозировать вероятность образования пассивирующих плёнок на поверхности частиц цинковой руды, их фазовый состав и устойчивость, а также в первом приближении предложить условия выщелачивания, при которых будут получены целевые растворы и твердые продукты при минимальном расходе реагентов. Все расчёты диаграмм Пурбэ проведены с помощью программного пакета для термодинамических расчётов HSC-6 [121].

Как было показано выше, окисленная руда месторождения Шаймерден характеризуется значительным разнообразием минерального состава; в ней присутствуют оксидные, сульфидные, силикатные и другие группы минералов, значительно содержание сложных ферритных соединений цинка.

Анализ диаграмм Пурбэ проведён для основных простых систем, характерных исследуемому материалу: Zn-S-H<sub>2</sub>O, Pb-S-H<sub>2</sub>O, Fe-S-H<sub>2</sub>O, а также более сложных тройных систем Zn-Si-S-H<sub>2</sub>O (оценена возможность разрушения ферритных соединений цинка в условиях выщелачивания) и Fe-Mn-S-H<sub>2</sub>O (проанализирована вероятность окисления соединений железа в растворе в присутствии марганца). Диаграммы построены также для 3-х различных температур (25, 40 и 60 °С), что позволяет установить влияние температурного фактора на области устойчивости твёрдых соединений и ионов в растворе.

Диаграммы Пурбэ, характерные для процессов, протекающих на поверхности раздела фаз при выщелачивании цинковой руды, т. е. диаграммы «окислительно-восстановительный потенциал (Eh) – водородный показатель (рН)» представлены ниже.

Система Zn-S-H<sub>2</sub>O (рисунок 11). При выщелачивании соединений цинка из руды протекают преимущественно обменные реакции; Eh характеризует только начальную концентрацию серной кислоты: потенциал, равный 0 соответствует концентрации водородных ионов [H<sup>+</sup>] = 1 моль/дм<sup>3</sup>, т.е. по серной кислоте - 0,5 моль/дм<sup>3</sup> (49 г/дм<sup>3</sup>). При Eh = 1В, начальная концентрация серной кислоты составляет 1 моль/дм<sup>3</sup> (98 г/дм<sup>3</sup>). В этом диапазоне концентраций при рН 1-2 существуют ионы Zn<sup>2+</sup> и S<sub>2</sub><sup>2-</sup>. У последних при повышении окислительного потенциала системы до 0,25-0,35В имеется термодинамическая возможность окисления до элементной серы. При повышении температуры область S<sup>0</sup> практически не смещается.

Вероятность образования S<sup>0</sup> в начальный период выщелачивания при высокой концентрации серной кислоты (140-200 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) достаточно мала, но в присутствии окислителей (например, пиролюзита MnO<sub>2</sub>) образующиеся пленки элементной серы могут значительно тормозить процесс.

Область устойчивости катионов цинка при 25 °С ограничена значением рН 5,4-5,5, при 60 °С процессы гидратообразования начинаются в более кислой области (рН 4,7-4,8). В щелочной области закономерно присутствуют ионы ZnO<sub>2</sub><sup>2-</sup> (рН перехода при 25 °С 7,8) и ZnOH<sup>+</sup>. Области существования этих ионов резко смещаются в кислую область при повышении температуры.

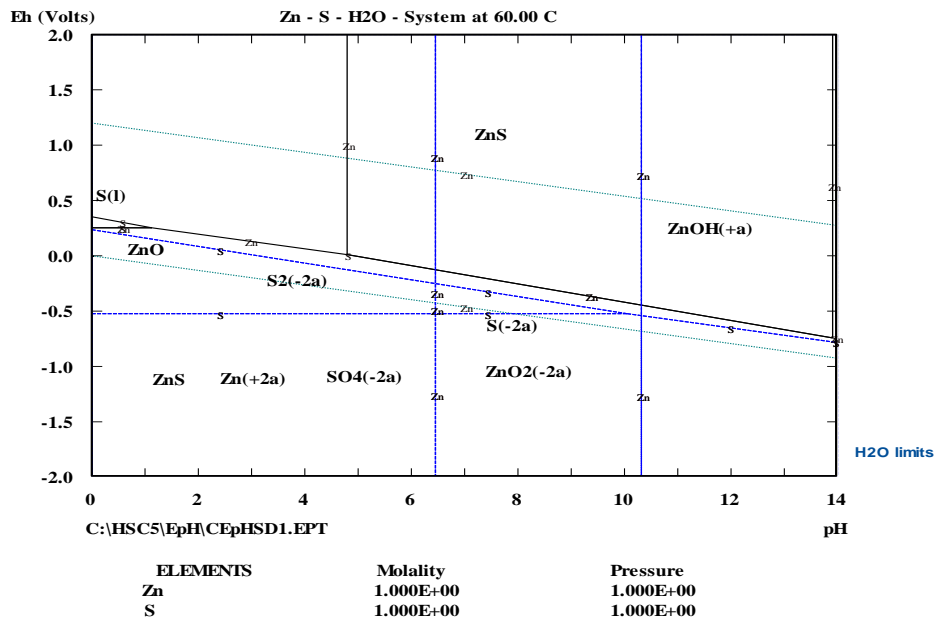
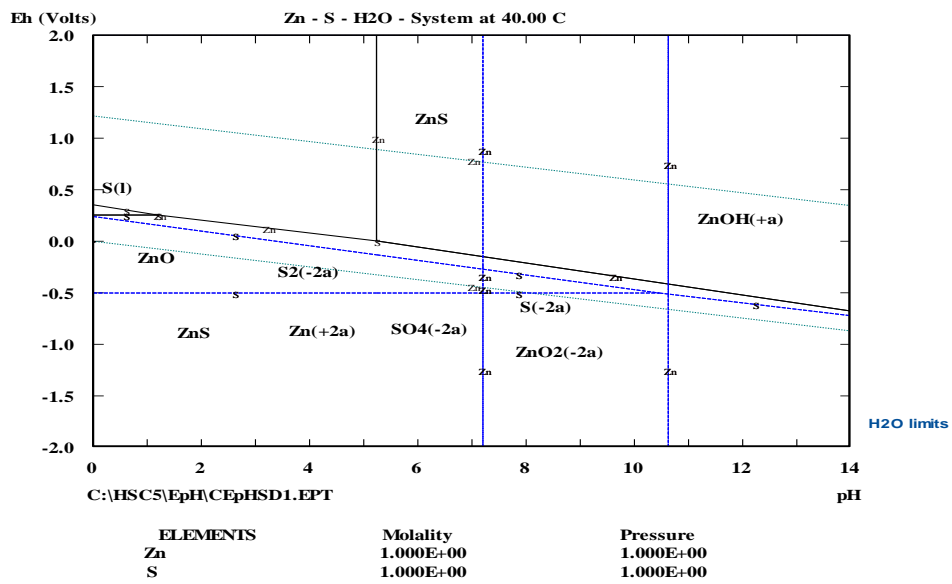
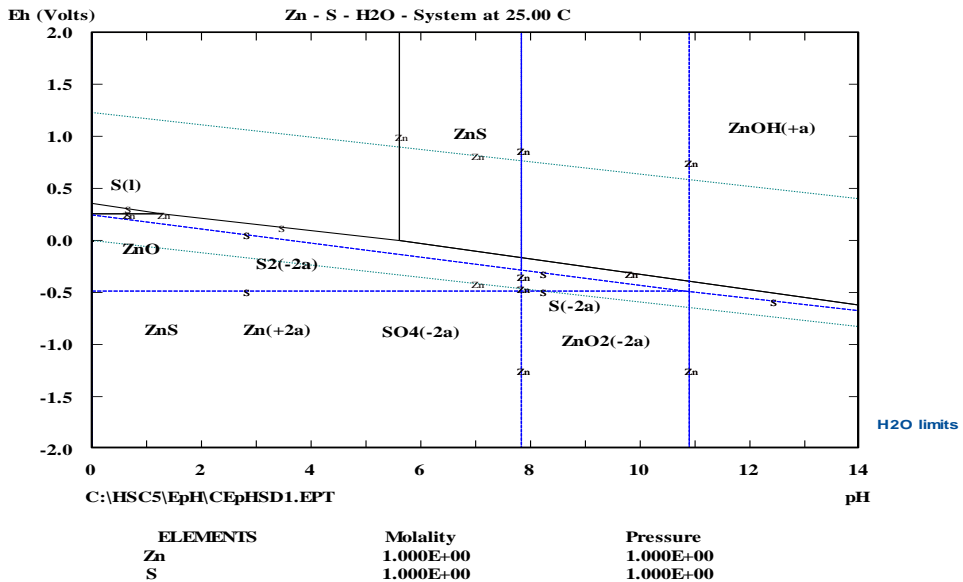


Рисунок 11 - Диаграмма E-pH системы Zn-S-H<sub>2</sub>O

Система Pb-S-H<sub>2</sub>O (рисунок 12). Поскольку ионы свинца в сернокислом растворе могут присутствовать в пределах растворимости сульфата PbSO<sub>4</sub> ( $1,3 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) при построении диаграммы Pb-S-H<sub>2</sub>O области существования ионов не рассчитывали. Указаны только зоны стабильного существования SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (резко смещается в катодную область по мере подщелачивания раствора) и PbOH<sup>+</sup>, образование которого на поверхности частиц вероятно при высоких значениях рН.

На диаграмме Пурбэ для этой системы четко видны области существования оксидов свинца. Подтверждается следующий механизм перехода к высшему оксиду при повышении кислотности раствора и окислительного потенциала системы: PbO → Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → PbO<sub>2</sub>. Четко видна область существования Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при Eh около 0,5 и рН выше 11,2. Превращение PbS в PbSO<sub>4</sub> термодинамически возможно в области анодных потенциалов во всем диапазоне рН раствора. Промежуточной фазой при этом является только соединение PbO·PbSO<sub>4</sub>. Следует отметить, что пленки оксидов и, особенно, сульфата свинца, которые будут образовываться на поверхности частиц руды при выщелачивании, являются важным фактором торможения процесса выщелачивания.

При повышении температуры, области существования окисленных соединений свинца смещаются в катодную сторону, четкой зависимости линии перехода Pb<sup>2+</sup> в PbOH<sup>+</sup> не прослеживается.

Из анализа диаграммы Пурбэ для системы Pb-S-H<sub>2</sub>O можно заключить, что в условиях выщелачивания высока вероятность образования экранирующих поверхность реакции пленок сульфата свинца, а в твердом продукте свинец будет представлен в основном сульфатной формой.

Система Fe-S-H<sub>2</sub>O (рисунок 13). В этой системе в диапазоне концентраций при рН 1-2 существуют ионы Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>. При смещении рН в нейтральную область наблюдается присутствие гидролизованых, малорастворимых форм железа типа (FeO·OH).

Присутствие этих соединений в системе позволяет прогнозировать два механизма развития процесса: благоприятный, при формировании соединений в объеме раствора, и неблагоприятный, при образовании их на поверхности растворяющейся твердой фазы. В этом случае вероятны внутридиффузионные ограничения в процессе выщелачивания.

При рН > 9 все соединения железа и кальция приобретают нерастворимую гидроксидную форму, концентрация примесей в растворе соответствует произведению растворимости.

Анализ равновесий в этой системе позволяет определить кислую область на диаграмме при рН 1-3 и начальной концентрации кислоты не менее 1 моль/дм<sup>3</sup> (при Eh > 1) как наиболее благоприятные условия выщелачивания.

Для выщелачивания пирита, при повышении окислительного потенциала системы от кислой до нейтральной областей рН, характерна последовательность превращений FeS → Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> → FeS<sub>2</sub> (в области высокой кислотности и температуре 60 °С, при Eh около 0,4 В термодинамически возможно образование элементной серы). Окисление сульфидов железа с образованием Fe<sup>2+</sup> (и, тем более, Fe<sup>3+</sup>) возможно только при достаточно высоком окислительном потенциале системы.

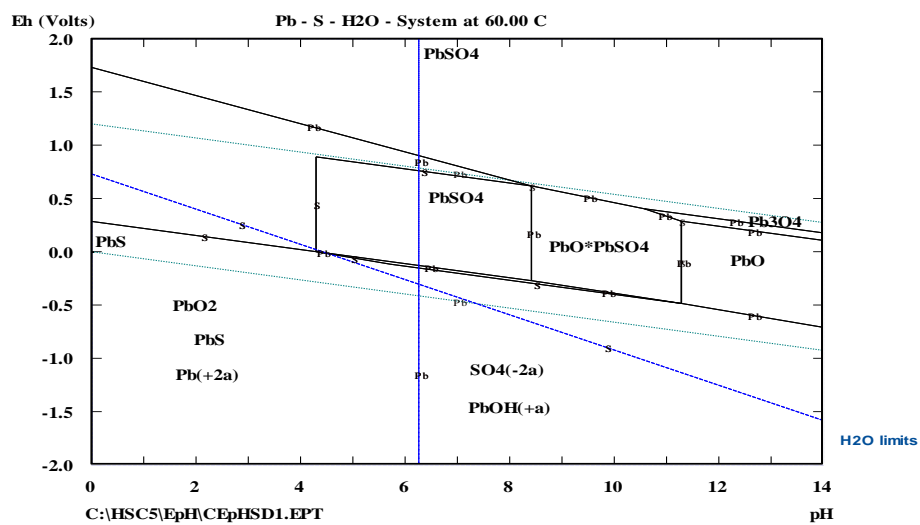
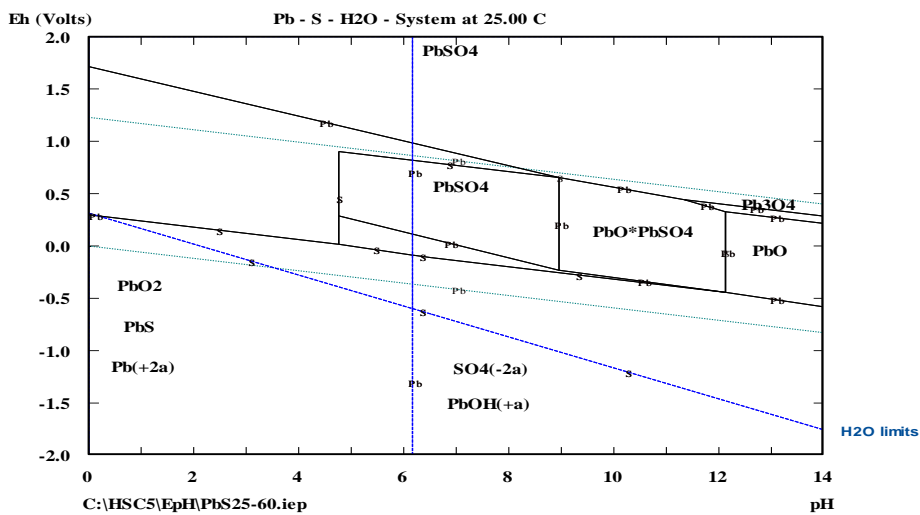
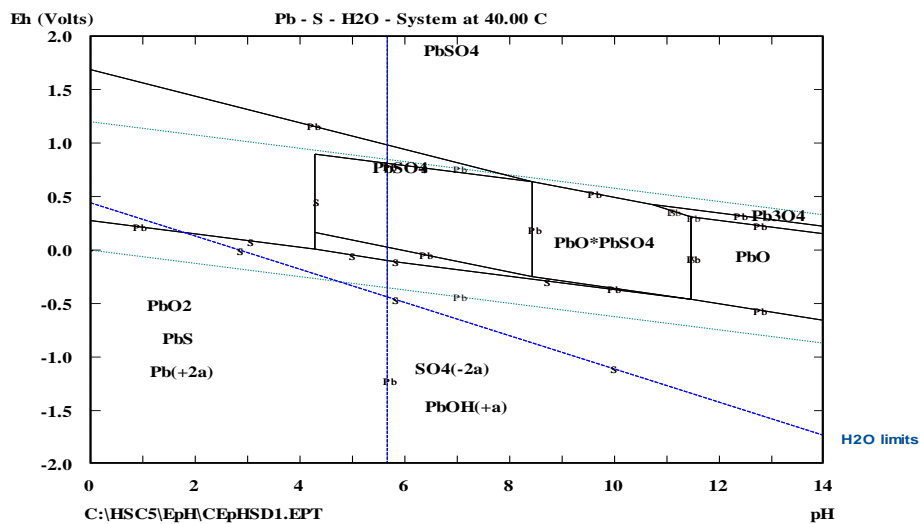


Рисунок 12 - Диаграмма E-pH системы Pb-S-H<sub>2</sub>O

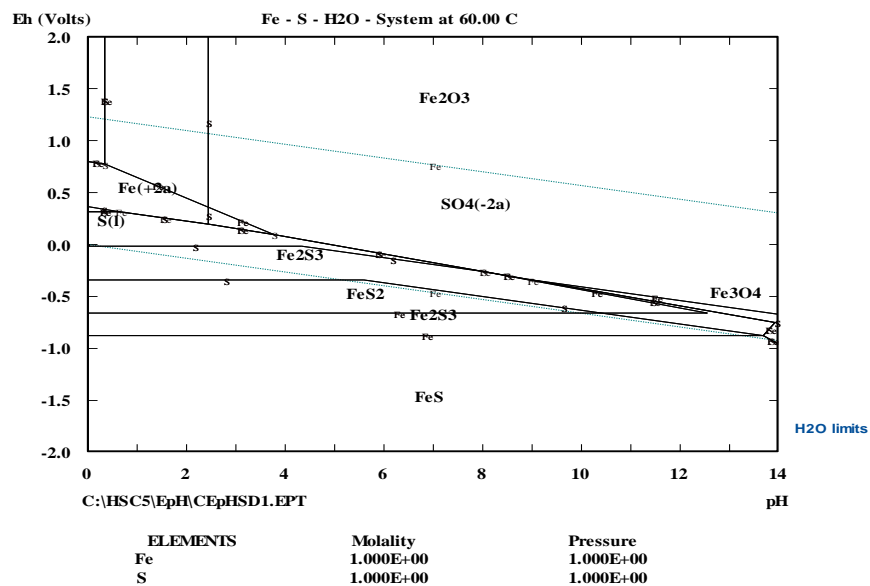
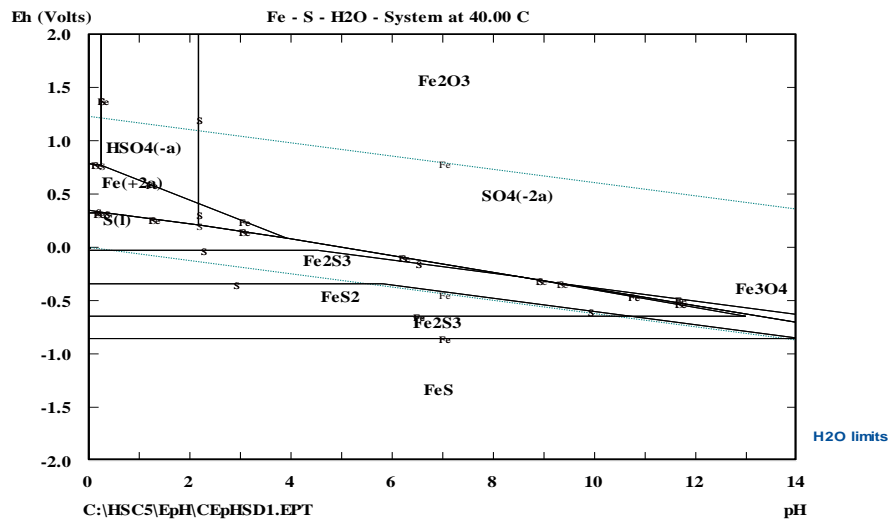
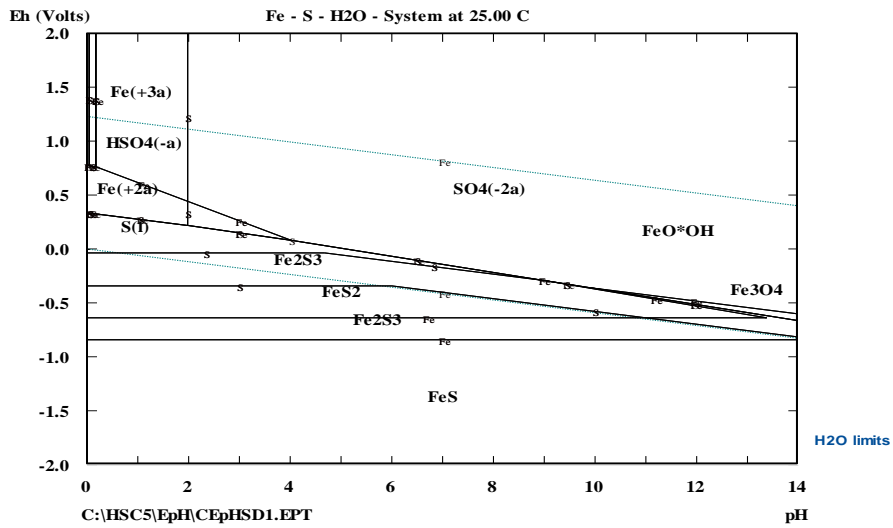


Рисунок 13 - Диаграмма E-pH системы Fe-S-H<sub>2</sub>O



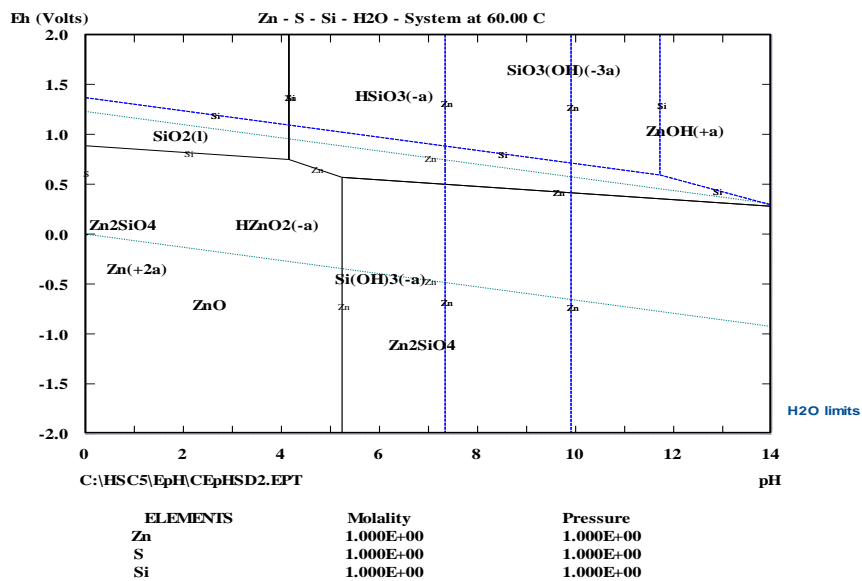
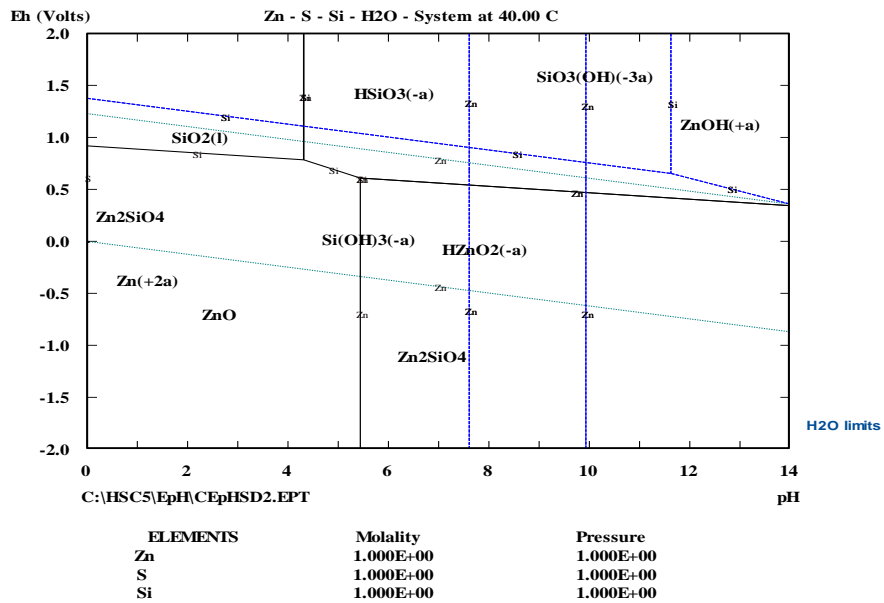
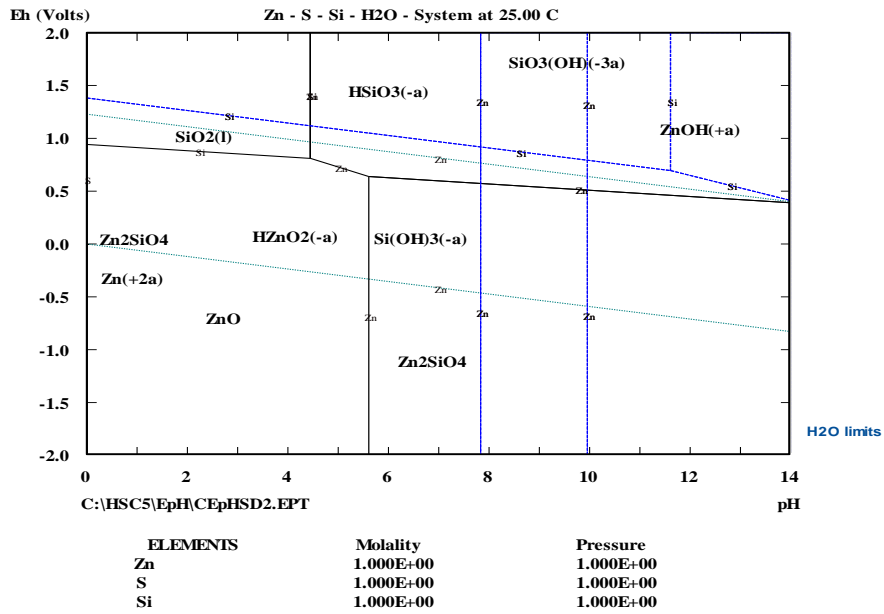


Рисунок 14 - Диаграмма Е-рН системы Zn-Si-S-H<sub>2</sub>O

При высоких температурах повышается вероятность образования вместо гидроксидных соединений малорастворимых высших оксидов железа, препятствующих на поверхности раздела фаз подводу реагентов и отводу продуктов реакции.

Область существования катиона  $\text{Fe}^{3+}$  ограничивается значением pH около 2, которое незначительно смещается в кислую область при повышении температуры.

Система Zn-Si-S-H<sub>2</sub>O (рисунок 14). Существующую в кислой области молекулярную форму силиката цинка  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  можно представить, как совокупность  $\text{ZnO} \cdot \text{ZnSiO}_3$ , причем, присутствие в этой же области ионов  $\text{Zn}^{2+}$  свидетельствует о частичной растворимости оксидной составляющей этого силиката. При повышении pH наблюдается следующая последовательность перехода:  $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{HSiO}_3^- \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_3^- \rightarrow \text{SiO}_3\text{OH}^{3-}$ . Очевидно, что смещение pH в нейтральную область pH 4-8 приводит к формированию золь кремневой кислоты. Коллоидный характер этого соединения позволяет прогнозировать внешнедиффузионный контроль процесса при формировании его в объеме раствора. Адсорбция его на поверхности растворяющихся частиц приведет к образованию малопроницаемой пленки, т.е. к внутридиффузионному торможению выщелачивания.

Таким образом, диаграмма показывает, что примесь малорастворимого золя кремневой кислоты будет присутствовать в растворе при любом pH и любой начальной концентрации кислоты.

Область pH 8-10 характеризуется присутствием нерастворимых гидроксокомплексов и гидроксида цинка. При повышении  $\text{pH} > 10$  амфотерный гидроксид цинка будет растворяться с образованием цинкат-ионов по схеме:  $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{HZnO}_2^- \rightarrow \text{ZnO}_2^{2-}$ . При pH выше 5,6 катион цинка неустойчив; образуются гидроксидные соединения типа  $\text{ZnOH}^+$ .

Система Fe-Mn-S-H<sub>2</sub>O (рисунок 15). Анализ диаграммы Пурбэ данной системы показывает, что в случае присутствия в цинковой руде соединений марганца класса пиролюзита возможно протекание параллельных с основными реакциями выщелачивания процессов окисления железа до состояния  $\text{Fe}^{3+}$ , что должно способствовать ускорению разложения сульфидов цинка и железа.

По сравнению с диаграммой Fe-S-H<sub>2</sub>O (рисунок 13) в данной системе значительно расширены области существования соединений железа высшей степени окисления, из чего можно сделать вывод о положительном влиянии присутствия марганцевых соединений в руде на результаты выщелачивания.

Области перехода в схеме  $\text{FeS} \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{FeS}_2$  находятся в диапазоне значительно более низких значений Eh, что свидетельствует об увеличении термодинамической вероятности разрушения сульфидов цинка и железа в присутствии в растворе соединений марганца.

Таким образом, проведенные термодинамические расчеты и анализ диаграмм Пурбэ показали, что при серноокислотном выщелачивании труднообогатимой окисленной цинковой руды, вероятно протекание реакций с образо-

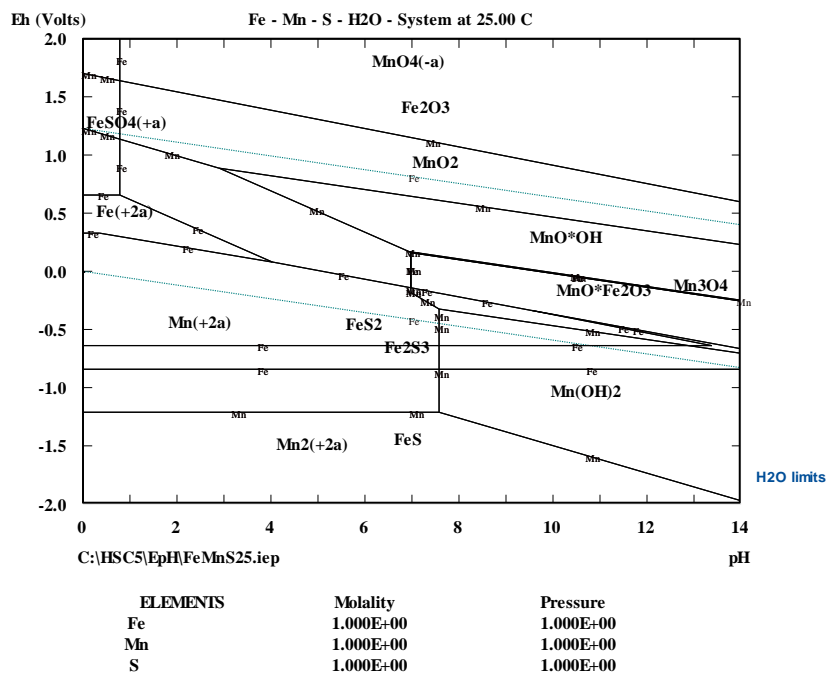


Рисунок 15 - Диаграмма E-pH системы Fe-Mn-S-H<sub>2</sub>O

ванием новых малорастворимых фаз - сульфатов цветных металлов и кремниевой кислоты, которые способны экранировать поверхность растворяющихся частиц, вызывая внутридиффузионные затруднения. В твердом остатке выщелачивания концентрируются сульфаты кальция и свинца.

#### Выводы по разделу 4

1. На основании рассчитанных термодинамических данных определены температурные зависимости изменения энергии Гиббса и логарифмов констант равновесия реакций сернокислотного выщелачивания труднообогатимой окисленной цинковой руды.

2. Анализ равновесий по диаграммам Пурбэ позволил сделать вывод о существовании новых малорастворимых фаз-продуктов реакций, которые способны экранировать поверхность растворяющихся частиц, вызывая внутридиффузионные затруднения.

3. Для системы Zn-S-H<sub>2</sub>O определено, область устойчивости катионов цинка при температуре 25 °C ограничена значением pH 5,4-5,5, а при температуре 60 °C процессы гидратообразования начинаются в более кислой области (pH 4,7-4,8). В щелочной области закономерно присутствуют ионы ZnO<sub>2</sub><sup>2-</sup> и ZnOH<sup>+</sup>.

4. Для системы Zn-Si-S-H<sub>2</sub>O установлено, что при повышении pH наблюдается следующая последовательность перехода: SiO<sub>2</sub> → HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup> → Si(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> → SiO<sub>3</sub>OH<sup>3-</sup>. Определено, что смещение pH в нейтральную область pH 4-8 приводит к формированию золь кремниевой кислоты. Адсорбция его на поверхности растворяющихся частиц приведет к образованию малопроницаемой пленки, т.е. к внутридиффузионному торможению выщелачивания.

Основное внимание в дальнейшей работе (раздел 5) было посвящено исследованию кинетики сернокислотного выщелачивания окисленных минералов цинка – каламина и смитсонита.

## **5 ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЦИНКА ИЗ ОКИСЛЕННЫХ ЦИНКОВЫХ МИНЕРАЛОВ**

Анализ минералогической характеристики в главе 2 исследуемой руды показывает, что основными цинксодержащими минералами данной руды являются каламин (гемиморфит) –  $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O$  и смитсонит ( $ZnCO_3$ ).

Привлекательность каламина и смитсонита для гидрометаллургии цинка заключается в том, что, в отличие от сфалерита, эти минералы не требуют дорогостоящего окислительного обжига перед сернокислотным выщелачиванием из него цинка. Однако, богатая цинком каламинсодержащая руда месторождения Шаймерден не используется в настоящее время для сернокислотного выщелачивания из неё цинка. Данная руда сегодня применяется в дорогостоящем вельц-процессе [122, 123] при классической сернокислотной переработке сфалерита.

Отсутствие данных для гидрометаллургии цинка о кинетике взаимодействия каламина и смитсонита с серной кислотой не позволяет научно обоснованно рекомендовать эти минералы для их сернокислотного выщелачивания в цинковых производствах.

В главе 5 диссертации приведены результаты кинетических исследований сернокислотного выщелачивания цинка из окисленных цинковых минералов и вычислены величины «кажущейся» энергии активации реакции каламина и смитсонита с серной кислотой.

### **5.1 Изучение кинетики сернокислотного выщелачивания цинка из каламина**

Ограниченное количество работ показывает недостаточную изученность кинетики сернокислотного выщелачивания цинка из каламина [124, 119].

В работе [124] установлена величина «кажущейся» энергии активации химической реакции каламина с серной кислотой, проведённой в лабораторном автоклаве при температуре  $100 \div 140$  °С, составившая 44,9 кДж/моль. Данная величина энергии активации позволяет предположить, что указанная химическая реакция протекает в кинетической области.

Результаты работы [124] обеспечивают извлечение цинка в сульфатный раствор 93,73 % при следующих параметрах процесса выщелачивания цинка из каламина: крупность частиц каламина  $-0,098+0,074$  мм, продолжительность и температура выщелачивания 12 мин и 140 °С, концентрация серной кислоты в растворе для выщелачивания 0,54 г/дм<sup>3</sup>, расход растворителя 0,8 дм<sup>3</sup>/г каламина, давление выщелачивания 1,2 МПа, частота перемешивания пульпы выщелачивания механической мешалкой 800 об/мин. Приведённая модель взаимодействия каламина с серной кислотой характеризуется высокими энергозатратами на измельчение указанного минерала и выщелачивание из него цинка, а также требует растворять каламин под давлением (в автоклаве), усложняя аппаратное оформление процесса. Кроме того, высокий расход

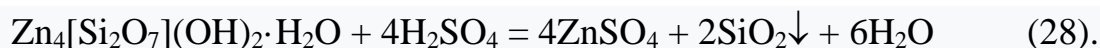
растворителя на выщелачивание не позволяет получать концентрированный по сульфату цинка целевой раствор.

Авторы [124], ссылаясь на публикацию [119], также отметили, что взаимодействие каламина с серной кислотой при атмосферном давлении (при температуре выщелачивания 20÷80 °С) характеризуется энергией активации указанного взаимодействия 13,4 кДж/моль [119]. Данная величина энергии активации свидетельствуют о том, что при температуре выщелачивания 20÷80 °С взаимодействие каламина с серной кислотой протекает в диффузионной области.

Полученные в работе [119] результаты показывают, что выщелачивание около 94 % цинка достигается при использовании размера частиц каламина – 0,074+0,053 мм при температуре реакции 70 °С в течение 180 мин реакции при концентрации серной кислоты 10 %. Соотношение твёрдое вещество: жидкость поддерживалось постоянным на уровне 1 : 0,02 г/дм<sup>3</sup>. Приведённый режим сернокислотного выщелачивания цинка из каламина также характеризуется высокими энергозатратами на измельчение указанного минерала и извлечение из него цинка, а вследствие высокого расхода растворителя на выщелачивание не позволяет получать концентрированный по сульфату цинка целевой раствор.

В силу представленных выше недостатков двух рассмотренных способов выщелачивания цинка из каламина [124, 119] практическая значимость этих способов невелика.

Общее представление о взаимодействии каламина с серной кислотой даёт следующее уравнение реакции:



В приведённых исследованиях использовали руду крупностью –20 мм, в которой каламин был представлен кристаллами размером в несколько миллиметров. Выделенные из руды кристаллы каламина измельчали в шаровой мельнице до крупности –1 мм, а затем анализировали на содержание цинка спектральным методом на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ICP-MS 7500cx американской фирмы «Agilent technologies».

По результатам анализа каламин содержал 54,64 % масс. цинка. Далее навески измельчённого минерала, массой 25 г, помещали в химический стакан объёмом 0,5 дм<sup>3</sup>, куда добавляли 0,1 дм<sup>3</sup> раствора серной кислоты концентрацией 150 г/л. Стакан с полученной пульпой устанавливали на электроплитку и перемешивали пульпу магнитной мешалкой при различных температурах в течение 20 мин (в проведенных опытах скорость вращения мешалки составляла 220 об/мин, температуру пульпы фиксировали спиртовым термометром с погрешность измерения ±1,0 °С). По окончании выщелачивания цинка из каламина пульпу фильтровали на воронке диаметром 13 см через фильтр «красная лента». Отфильтрованный нерастворимый остаток (кек) высушивали в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы, на что требовалось 20÷25 мин в зависимости от влажности кека. Сухой кек анализировали на содержание цинка спектральным методом.

Результаты экспериментов (таблица 20) показали, что наибольшее извлечение цинка из каламина достигается за 20 мин выщелачивания при 80 °С и составляет почти 65 % (опыт 1).

Для доизвлечения цинка из кеков может быть рекомендован процесс их вельцевания, применяемый при классической сернокислотной переработке сфалерита. Однако, чтобы исключить из переработки каламина дорогостоящую стадию вельцевания представляло интерес изучение того, чем лимитируется скорость процесса выщелачивания цинка из каламина – скоростью химической реакции (1) или скоростью диффузии молекул серной кислоты к реакционной поверхности через слой продуктов указанной реакции, либо тем и другим.

Таблица 20 - Зависимость извлечения цинка в раствор от температуры выщелачивания каламина (продолжительность выщелачивания – 20 мин)

| № опыта | Температура, °С | Кек (сухой) |                        | Извлечение Zn в раствор, % |
|---------|-----------------|-------------|------------------------|----------------------------|
|         |                 | масса, г    | содержание Zn, % масс. |                            |
| 1       | 80              | 14,9        | 32,13                  | 64,95                      |
| 2       | 60              | 15,4        | 32,60                  | 63,25                      |
| 3       | 40              | 16,1        | 33,21                  | 60,86                      |
| 4       | 20              | 16,6        | 33,53                  | 59,25                      |

Поэтому на следующем этапе исследований изучали кинетические зависимости и определяли величину «кажущейся» энергии активации взаимодействия каламина с серной кислотой с использованием методики Вольдмана-Зеликмана, изложенной в работе [125].

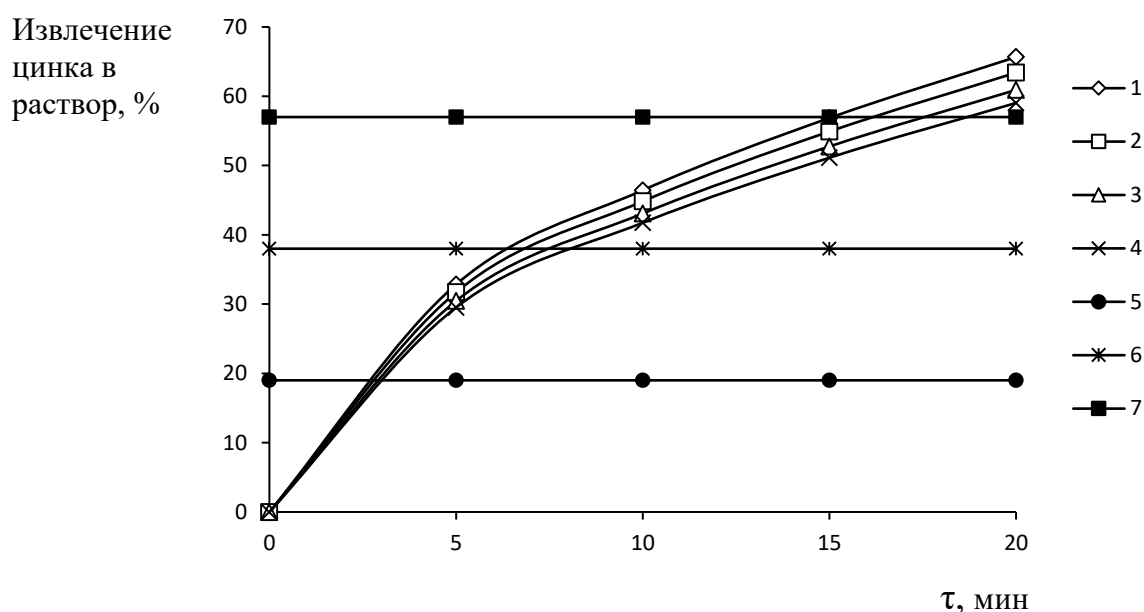
В начале данной работы, руководствуясь методикой [125, с.225], определяли степень извлечения цинка из каламина в водорастворимый сульфат цинка при различных температурах (Т) выщелачивания и его продолжительностях (τ). Полученные данные приведены в таблице 21 и с использованием табличного процессора Excel графически представлены на рисунке 16.

Таблица 21 - Зависимость извлечения цинка в раствор от продолжительности и температуры выщелачивания каламина

| № опыта                         | τ, мин | Кек (сухой) |                        | Извлечение Zn в раствор, % |
|---------------------------------|--------|-------------|------------------------|----------------------------|
|                                 |        | масса, г    | содержание Zn, % масс. |                            |
| Температура выщелачивания 80 °С |        |             |                        |                            |
| 1                               | 5      | 17,5        | 53,38                  | 31,62                      |
| 2                               | 10     | 16,4        | 44,57                  | 46,49                      |
| 3                               | 15     | 15,6        | 36,51                  | 58,30                      |
| 4                               | 20     | 14,9        | 32,13                  | 64,95                      |
| Температура выщелачивания 60 °С |        |             |                        |                            |
| 5                               | 5      | 17,7        | 53,65                  | 30,48                      |
| 6                               | 10     | 16,7        | 45,10                  | 44,86                      |
| 7                               | 15     | 15,8        | 38,26                  | 55,75                      |
| 8                               | 20     | 15,4        | 32,60                  | 63,25                      |

Продолжение таблицы 21

| № опыта                         | $\tau$ , мин | Кек (сухой) |                        | Извлечение Zn в раствор, % |
|---------------------------------|--------------|-------------|------------------------|----------------------------|
|                                 |              | масса, г    | содержание Zn, % масс. |                            |
| Температура выщелачивания 40 °С |              |             |                        |                            |
| 9                               | 5            | 17,8        | 54,20                  | 29,37                      |
| 10                              | 10           | 17,0        | 45,57                  | 43,29                      |
| 11                              | 15           | 16,5        | 38,70                  | 53,25                      |
| 12                              | 20           | 16,1        | 33,21                  | 60,86                      |
| Температура выщелачивания 20 °С |              |             |                        |                            |
| 13                              | 5            | 18,0        | 54,35                  | 28,38                      |
| 14                              | 10           | 17,1        | 46,41                  | 41,90                      |
| 15                              | 15           | 16,9        | 39,30                  | 51,38                      |
| 16                              | 20           | 16,6        | 33,53                  | 59,25                      |



Ряды: 1 – 80 °С, 2 – 60 °С, 3 – 40 °С, 4 – 20 °С, 5, 6 и 7 – вспомогательные прямые, соответствующие извлечению цинка в раствор 19, 38 и 57 %.

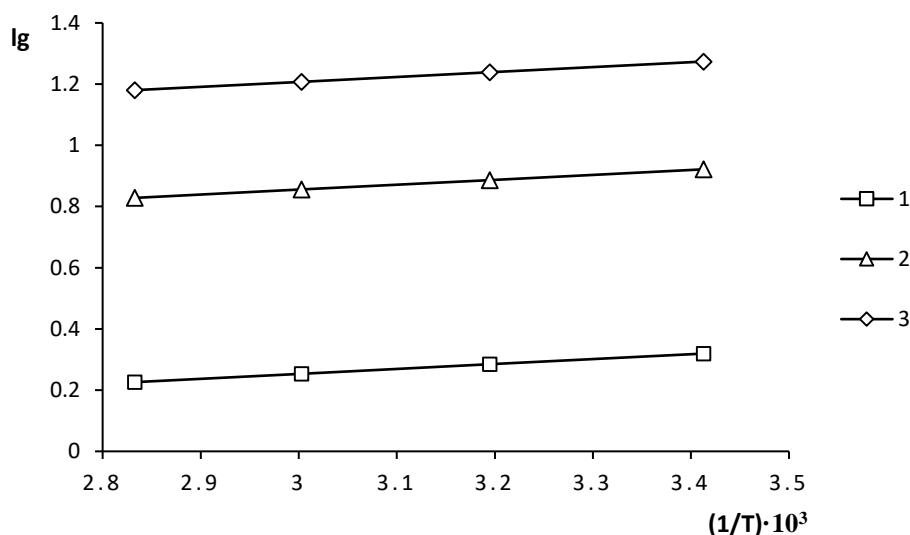
Рисунок 16 - Зависимости извлечения цинка из каламина от продолжительности и температуры его выщелачивания

Затем, пользуясь приведённой методикой [125], с помощью четырёх полученных экспериментальных кривых (рисунок 16) определены продолжительности выщелачивания, обеспечивающие одинаковое извлечение цинка в раствор (19, 38 и 57 %) при различных температурах выщелачивания. Для этого через 4 экспериментальные кривые проведены 3 равноудалённые на 19 % вспомогательные прямые, пересекающие указанные кривые (рисунок 16). Полученные в ходе данной работы значения и результаты их обработки с использованием табличного процессора Excel представлены в таблице 22 и далее применены для оценки «кажущейся» энергии активации взаимодействия каламина с серной кислотой. Для этого, руководствуясь методикой [125, с.227],

определяли зависимости логарифма времени, необходимого для достижения одинаковой степени извлечение цинка в раствор при разных температурах его выщелачивания, от обратной температуры (рисунок 17).

Таблица 22 - Продолжительность выщелачивания каламина, обеспечивающая заданное извлечение цинка в раствор при различных температурах выщелачивания

| № опыта                   | Т  |     | 1/Т, К <sup>-1</sup> | τ, мин   | lg τ     |
|---------------------------|----|-----|----------------------|----------|----------|
|                           | °С | К   |                      |          |          |
| Извлечение в раствор 57 % |    |     |                      |          |          |
| 1                         | 80 | 353 | 0,002833             | 15,07162 | 1,178160 |
| 2                         | 60 | 333 | 0,003003             | 16,16406 | 1,208550 |
| 3                         | 40 | 313 | 0,003195             | 17,51270 | 1,243353 |
| 4                         | 20 | 293 | 0,003413             | 18,64776 | 1,270627 |
| Извлечение в раствор 38 % |    |     |                      |          |          |
| 5                         | 80 | 353 | 0,002833             | 6,698498 | 0,825977 |
| 6                         | 60 | 333 | 0,003003             | 7,184026 | 0,856368 |
| 7                         | 40 | 313 | 0,003195             | 7,783422 | 0,891171 |
| 8                         | 20 | 293 | 0,003413             | 8,287895 | 0,918444 |
| Извлечение в раствор 19 % |    |     |                      |          |          |
| 9                         | 80 | 353 | 0,002833             | 1,674625 | 0,223918 |
| 10                        | 60 | 333 | 0,003003             | 1,796006 | 0,254308 |
| 11                        | 40 | 313 | 0,003195             | 1,945856 | 0,289111 |
| 12                        | 20 | 293 | 0,003413             | 2,071974 | 0,316384 |



(ряд 1:  $\lg \tau = 160,8843/T - 0,22958$ ), 38 % (ряд 2:  $\lg \tau = 160,8858/T + 0,372474$ ) и 57 % (ряд 3:  $\lg \tau = 160,8859/T + 0,724656$ )

Рисунок 17 - Зависимости логарифма продолжительности выщелачивания от его обратной температуры при извлечении цинка 19 %



Угловые коэффициенты  $[d(\lg\tau)/d(1/T)]$  прямых  $\lg\tau = f(1/T)$  (рисунок 17) связаны со значением «кажущейся» энергии активации соотношением [125]:

$$d(\lg\tau)/d(1/T) = E_{\text{каж.}}/(2,3R) \quad (29)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 кДж/моль. При извлечении цинка в раствор 19, 38 и 57 % угловые коэффициенты, определённые с использованием процессора Excel, равны соответственно 160,8843, 160,8858 и 160,8859 (подрисуночная надпись рисунок 17); «кажущуюся» энергию активации рассчитывали по среднему значению угловых коэффициентов, равному 160,8853.

Таким образом, величина «кажущейся» энергии активации взаимодействия каламина с серной кислотой, вычисленная из выражения  $d(\lg\tau)/d(1/T) = E_{\text{каж.}}/(2,3R)$ , составила 3,075 кДж/моль, что свидетельствует о диффузионном характере указанного взаимодействия и требует обновление реакционной поверхности каламина в процессе выщелачивания из него цинка [126].

Графическое изображение зависимости степени выщелачивания от продолжительности процесса (рисунок 16) позволяет предположить изменение характера лимитирующей стадии после первых 5 мин процесса: линейность этого участка свидетельствует о вероятном контроле внешней диффузии. Причиной торможения в последующем этапе выщелачивания можно объяснить образованием и накоплением малорастворимого продукта на поверхности частиц каламина (реакция 28, рисунок 14 диаграмма Пурбэ).

Суждение о плотности оболочки продукта можно сделать по величине отношения объемов продукта реакции и исходного вещества (критерий Пиллинга-Бедвордса):

$$K_{\text{П-Б}} = v \frac{V_{\text{прод}}}{V_{\text{исх}}} = v \frac{\frac{M_{\text{прод}}}{\rho_{\text{прод}}}}{\frac{M_{\text{исх}}}{\rho_{\text{исх}}}} \quad (30)$$

где,  $v$  – количество молей продукта, получающегося из 1 моля исходного вещества;  $M_{\text{прод}}$ ,  $M_{\text{исх}}$  – молекулярные массы продукта и исходного вещества;  $\rho_{\text{прод}}$ ,  $\rho_{\text{исх}}$  – плотности продукта и исходного вещества.

При отношении объемов, превышающем единицу ( $K_{\text{П-Б}} > 1$ ), образуется плотная оболочка, препятствующая взаимодействию поверхности и растворителя. Если ( $K_{\text{П-Б}} < 1$ ), то образующаяся пленка является рыхлой, проницаемой, в этом случае она не будет препятствовать диффузии.

Исходные данные для расчета взяли из базы HSC, молекулярные веса продукта и исходного рассчитали по стандартной методике:

$$(K_{\text{П-Б}} = 2 \cdot (60/2,6) / (480/4,1) = 2 \cdot (23/117) = 0,39 \quad (31).$$

Величина критерия Пиллинга-Бедвордса свидетельствует о малой плотности гелевой пленки силиката кремния, следовательно, предположение о внутридиффузионном контроле не подтвердилось.

## 5.2 Исследование кинетики сернокислотного выщелачивания цинка из смитсонита

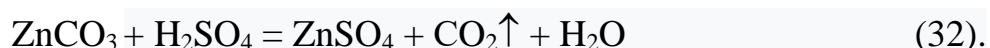
О неизученности кинетики сернокислотного выщелачивания цинка из смитсонита свидетельствует отсутствие работ по данной проблеме. Изучалась лишь кинетика солянокислого выщелачивания цинка из смитсонита [127].

Так в работе [127] установлена величина «кажущейся» энергии активации химической реакции смитсонита с соляной кислотой при температуре  $25 \div 45$  °С, составившая 59,58 кДж/моль. Данная величина энергии активации позволяет предположить, что указанная химическая реакция протекает в кинетической области.

Результаты работы [127] обеспечивают извлечение цинка в солянокислый раствор 95 % при следующих параметрах процесса выщелачивания цинка из смитсонита: крупность частиц смитсонита  $-0,18+0,15$  мм, продолжительность выщелачивания 30 мин, концентрация соляной кислоты в растворе для выщелачивания 1,5 М, соотношение твёрдое : жидкое 25 г/дм<sup>3</sup>, частота перемешивания пульпы выщелачивания мешалкой 500 об/мин.

Приведённая модель солянокислого выщелачивания цинка из смитсонита [127] не может быть использована в действующих гидрометаллургических цинковых производствах, т.к. в данных производствах применяется сернокислотное выщелачивание цинка из минерального сырья.

Для понимания процесса взаимодействия смитсонита с серной кислотой может быть использовано следующее уравнение реакции:



При проведении приведённый ниже исследований применяли руду указанного месторождения крупностью  $-20$  мм, в которой смитсонит содержался в виде кристаллов размером в несколько миллиметров. Кристаллы смитсонита, выделенные из руды, измельчали в шаровой мельнице до крупности  $-1$  мм и далее анализировали на содержание цинка спектральным методом на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ICP-MS 7500cx американской фирмы «Agilent technologies». Результаты анализа смитсонита показали, что в нём содержалось 52,11 % масс. цинка. Далее применяли методику проведения экспериментов аналогично с каламином.

Экспериментальные результаты (таблица 23) показали, что максимальное извлечение цинка из смитсонита достигается за 20 мин его выщелачивания при 80 °С и составляет более 73,5 % (опыт 1).

Выщелачивание применяется при сернокислотной переработке сфалерита для доизвлечения цинка из кеков.

Таблица 23 - Зависимость извлечения цинка в раствор от температуры селективного растворения смитсонита (продолжительность выщелачивания – 20 мин)

| № опыта | Температура, °С | Кек (сухой) |                        | Извлечение Zn в раствор, % |
|---------|-----------------|-------------|------------------------|----------------------------|
|         |                 | масса, г    | содержание Zn, % масс. |                            |
| 1       | 80              | 6,65        | 51,87                  | 73,52                      |
| 2       | 60              | 7,08        | 51,89                  | 71,80                      |
| 3       | 40              | 7,66        | 51,99                  | 69,43                      |
| 4       | 20              | 8,06        | 52,04                  | 67,80                      |

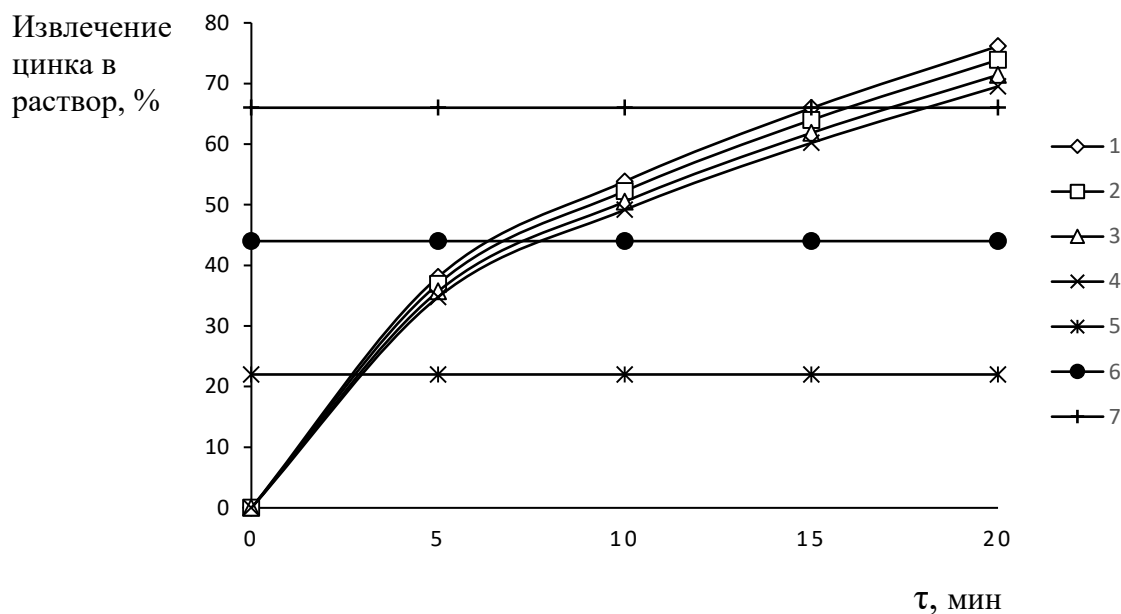
Для исключения из переработки смитсонита стадии вельцевания необходимо определить, чем лимитируется скорость процесса выщелачивания цинка из смитсонита - скоростью химической реакции (1) или скоростью диффузии молекул серной кислоты к реакционной поверхности через слой продуктов реакции, либо тем и другим.

С этой целью на следующем этапе работ исследовали кинетические зависимости и вычисляли величину «кажущейся» энергии активации реакции смитсонита с серной кислотой с использованием методики Вольдмана-Зеликмана, приведённой в работе [125, с.225].

В начале данной работы, руководствуясь методикой [125], определяли степень извлечения цинка из смитсонита в водорастворимый сульфат цинка при разных продолжительностях выщелачивания ( $\tau$ ) и разных температурах выщелачивания (Т). Полученные результаты приведены в таблице 24 и с использованием табличного процессора Excel графически показаны на рисунке 18.

Таблица 24 - Зависимость извлечения цинка в раствор от продолжительности и температуры выщелачивания смитсонита

| № опыта                         | $\tau$ , мин | Кек (сухой) |                        | Извлечение Zn в раствор, % |
|---------------------------------|--------------|-------------|------------------------|----------------------------|
|                                 |              | масса, г    | содержание Zn, % масс. |                            |
| Температура выщелачивания 80 °С |              |             |                        |                            |
| 1                               | 5            | 14,99       | 52,080                 | 40,07                      |
| 2                               | 10           | 11,25       | 52,060                 | 55,04                      |
| 3                               | 15           | 8,34        | 51,940                 | 66,75                      |
| 4                               | 20           | 6,65        | 51,870                 | 73,52                      |
| Температура выщелачивания 60 °С |              |             |                        |                            |
| 5                               | 5            | 15,27       | 52,100                 | 38,93                      |
| 6                               | 10           | 11,65       | 52,080                 | 53,43                      |
| 7                               | 15           | 8,97        | 52,020                 | 64,18                      |
| 8                               | 20           | 7,08        | 51,890                 | 71,80                      |
| Температура выщелачивания 40 °С |              |             |                        |                            |
| 9                               | 5            | 15,55       | 52,090                 | 37,82                      |
| 10                              | 10           | 12,04       | 52,080                 | 51,86                      |
| 11                              | 15           | 9,59        | 52,030                 | 61,70                      |
| 12                              | 20           | 7,66        | 51,990                 | 69,43                      |
| Температура выщелачивания 20 °С |              |             |                        |                            |
| 13                              | 5            | 15,80       | 52,085                 | 36,83                      |
| 14                              | 10           | 12,39       | 52,080                 | 50,47                      |
| 15                              | 15           | 10,06       | 52,050                 | 59,81                      |
| 16                              | 20           | 8,06        | 52,040                 | 67,80                      |



Ряды: 1 – 80 °С, 2 – 60 °С, 3 – 40 °С, 4 – 20 °С, 5, 6 и 7 – вспомогательные прямые, соответствующие извлечению цинка в раствор 22, 44 и 66 %.

Рисунок 18 - Зависимости извлечения цинка из смитсонита от продолжительности и температуры его выщелачивания

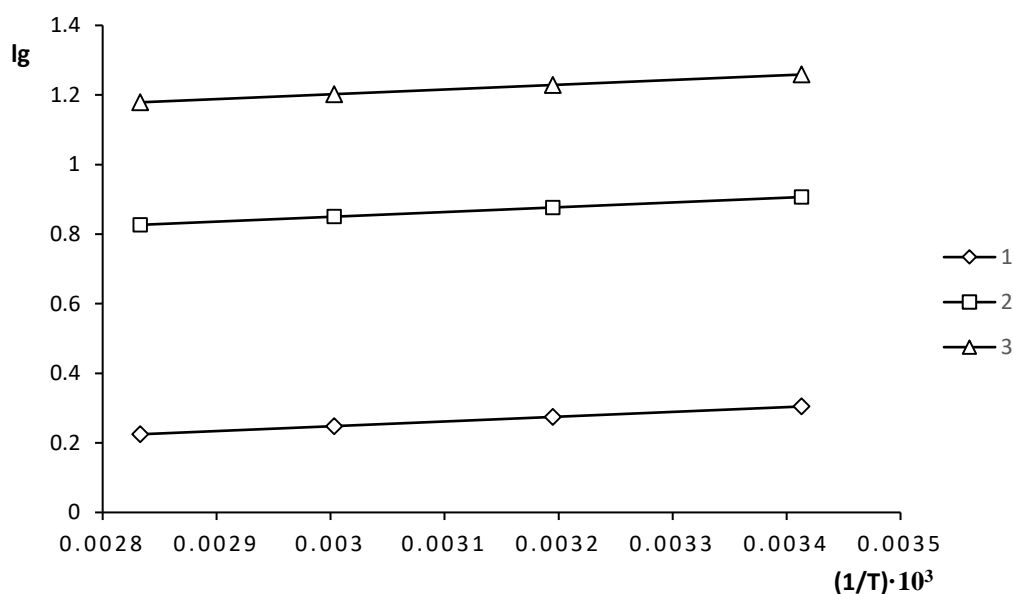
Затем, пользуясь приведённой методикой [125], с помощью четырёх полученных экспериментальных кривых (рисунок 1) определены продолжительности выщелачивания, обеспечивающие одинаковое извлечение цинка в раствор (22, 44 и 66 %) при различных температурах выщелачивания. Для этого через 4 экспериментальные кривые проведены 3 равноудалённые на 22 % вспомогательные прямые, пересекающие указанные кривые (рисунок 18). Полученные в ходе данной работы значения и результаты их обработки с использованием табличного процессора Excel представлены в таблице 25 и далее применены для оценки «кажущейся» энергии активации взаимодействия смитсонита с серной кислотой. Для этого, руководствуясь методикой [125, с.227], определяли зависимости логарифма времени, необходимого для достижения одинаковой степени извлечения цинка в раствор при разных температурах его выщелачивания, от обратной температуры (рисунок 19).

Таблица 25 - Продолжительность выщелачивания смитсонита (τ), обеспечивающая заданное извлечение цинка в раствор при различных температурах выщелачивания (Т)

| № опыта                   | Т  |     | 1/Т, К <sup>-1</sup> | τ, мин   | lg τ     |
|---------------------------|----|-----|----------------------|----------|----------|
|                           | °С | К   |                      |          |          |
| Извлечение в раствор 66 % |    |     |                      |          |          |
| 1                         | 80 | 353 | 0,002833             | 15,02508 | 1,176817 |
| 2                         | 60 | 333 | 0,003003             | 15,96234 | 1,203097 |
| 3                         | 40 | 313 | 0,003195             | 17,08607 | 1,232642 |
| 4                         | 20 | 293 | 0,003413             | 18,03317 | 1,256072 |

Продолжение таблицы 25

| № опыта                   | Т  |     | 1/T, K <sup>-1</sup> | τ, мин   | lg τ     |
|---------------------------|----|-----|----------------------|----------|----------|
|                           | °C | К   |                      |          |          |
| Извлечение в раствор 44 % |    |     |                      |          |          |
| 5                         | 80 | 353 | 0,002833             | 6,677815 | 0,824634 |
| 6                         | 60 | 333 | 0,003003             | 7,094371 | 0,850914 |
| 7                         | 40 | 313 | 0,003195             | 7,593810 | 0,880460 |
| 8                         | 20 | 293 | 0,003413             | 8,014741 | 0,903889 |
| Извлечение в раствор 22 % |    |     |                      |          |          |
| 9                         | 80 | 353 | 0,002833             | 1,669454 | 0,222574 |
| 10                        | 60 | 333 | 0,003003             | 1,773593 | 0,248854 |
| 11                        | 40 | 313 | 0,003195             | 1,898452 | 0,2784   |
| 12                        | 20 | 293 | 0,003413             | 2,003685 | 0,301829 |



(ряд 1:  $lg \tau = 137,7407/T - 0,1656$ ), 44 % (ряд 2:  $lg \tau = 137,7407/T + 0,436463$ ) и 66 % (ряд 3:  $lg \tau = 137,7402/T + 0,788647$ )

Рисунок 19 - Зависимости логарифма продолжительности выщелачивания от его обратной температуры при извлечении цинка 22 %

Угловые коэффициенты  $[d(lg\tau)/d(1/T)]$  функциональных прямых  $lg\tau = f(1/T)$  (рисунок 19) связаны с величиной «кажущейся» энергии активации уравнением:

$$d(lg\tau)/d(1/T) = E_{\text{каж.}}/(2,3R) \quad (33)$$

где  $R=8,31$  кДж/моль – универсальная газовая постоянная. При извлечении цинка в раствор 22, 44 и 66 % указанные коэффициенты, определённые с использованием процессора Excel, равны соответственно 137,7407, 137,7407 и 137,7402 (подрисуночная надпись рисунок 19); «кажущуюся» энергию активации определяли по среднему значению угловых коэффициентов, равному 137,7405.

Таким образом, значение «кажущейся» энергии активации реакции смитсонита с серной кислотой, вычисленное из выражения  $d(\lg\tau)/d(1/T) = E_{\text{каж.}}/(2,3R)$ , составило 2,633 кДж/моль, что свидетельствует о диффузионном характере указанного взаимодействия и требует обновления реакционной поверхности смитсонита в процессе выщелачивания из него цинка [128].

### **Выводы по разделу 5**

1. Изучение влияния выщелачивания на степень извлечения цинка из каламина и смитсонита показало, что степень извлечения цинка закономерно возрастает при увеличении температуры и продолжительности выщелачивания (рисунок 16,18).

2. Рассчитанное значение  $E_{\text{каж.}}$ , равное 3,075 кДж/моль для каламина, свидетельствует о том, что исследованный процесс протекает в диффузионной области. Поэтому можно предположить, что данный процесс лимитируется скоростью диффузии молекул кислоты к реакционной поверхности через слой образующихся продуктов реакции – малорастворимого гидратированного кремнезёма и растворимого сульфата цинка.

3. Графическое изображение зависимости степени выщелачивания от продолжительности процесса позволило предположить изменение характера лимитирующей стадии после первых 5 мин процесса: линейность этого участка свидетельствует о вероятном контроле внешней диффузии.

Установлено, что Величина критерия Пиллинга-Бедвордса свидетельствует о малой плотности гелевой пленки силиката кремния, следовательно, предположение о внутридиффузионном контроле не подтвердилось.

4. Найденное значение  $E_{\text{каж.}}$  (2,633 кДж/моль) указывает на то, что реакция смитсонита с серной кислотой протекает в диффузионной области. Можно предположить, что эта реакция также лимитируется скоростью диффузии молекул кислоты к реакционной поверхности через слой образующихся продуктов реакции - растворимого сульфата цинка и углекислого газа.

5. На основании приведённых выше результатов кинетических исследований представляется возможным повысить степень извлечения цинка из каламина и смитсонита путём обновления реакционной поверхности этих минералов в процессе выщелачивания из них цинка, т. е. за счёт интенсивного удаления с реакционной поверхности продуктов реакции. С целью дополнительного извлечения цинка из данных минералов в раствор выше 64,95 % и 73,52 % в дальнейшей работе целесообразно проверить процесс выщелачивания цинка из этих минералов в несколько стадий свободными от сульфата цинка сернокислыми растворами.

## **6 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКИСЛЕННОЙ ЦИНКОВОЙ РУДЫ**

Анализ изучения кинетики (в главе 5) сернокислотного выщелачивания окисленных цинковых минералов показывает, что повышение степени извлечения цинка из каламина и смитсонита возможно путём обновления реакционной поверхности этих минералов в процессе выщелачивания из них цинка. Поэтому в дальнейшей работе изучен процесс выщелачивания цинка сернокислыми растворами в несколько стадий.

В главе 6 диссертации приведены результаты одностадийного и постадийного сернокислотного выщелачивания исследуемой руды. Кроме того, разработан и рекомендован к применению способ переработки окисленной цинковой руды.

### **6.1 Изучение процесса одностадийного сернокислотного выщелачивания руды**

Результаты приведённого в разделе 1 обзора литературы [21-43] показали, что в настоящее время в мире известно достаточно большое число месторождений богатой окисленной цинковой руды, однако, лишь малая часть таких месторождений вовлекаются в гидрометаллургическую переработку, что ограничивает развитие сырьевой базы цинковых производств.

Для развития сырьевой базы цинка нами в качестве объекта исследований выбрана окисленная цинковая руда месторождения Шаймерден (Костанайская область, Северный Казахстан), содержащая каламин ( $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O$ ) и смитсонит ( $ZnCO_3$ ).

Для проведения исследований по переработке окисленной цинковой руды использовали технологию прямого «быстрого выщелачивания» (рисунок 20).

Схема переработки включает выщелачивание окисленной цинковой руды предварительно приготовленным раствором серной кислоты, фильтрацию и промывание кеков водой. Процесс осуществляется следующим образом. Предварительно готовится раствор серной кислоты, соответствующей концентрации, затем к полученному раствору добавляли навеску руды и проводили перемешивание пульпы. Значительная часть содержащегося в руде цинка выщелачивается быстро. При дальнейшем перемешивании пульпы при комнатной температуре извлечение цинка в раствор несколько повышается, однако при этом в раствор переходят также железо и свинец. После этого пульпу выщелачивания фильтровали, значительная часть кремния содержится в кеке в виде хорошо фильтруемых соединений.

Процесс выщелачивания оксидов цинка и других оксидов из руды состоит из трех стадий. На первой стадии осуществляется перенос реагирующих частиц растворителя ( $H_2SO_4$ ) к поверхности твердого тела (минералам руды), на которой происходит его взаимодействие с силикатами или карбонатами цинка. Вторая стадия - собственно взаимодействие растворителя с упомянутыми минералами.

На третьей стадии осуществляется отвод продук-тов реакции ( $ZnSO_4$ ,  $H_2O$  и др.) из зоны взаимодействия руды с растворителем.



Рисунок 20 - Схема исследований прямого выщелачивания окисленной цинковой руды

Скорость взаимодействия растворителя с материалом руды очень велика. Лимитируют общую скорость растворения диффузионные процессы, протекающие в первой и третьей стадиях, так как прилегающий к поверхности минерала слой раствора постепенно обедняется серной кислотой и обогащается сульфатом цинка. Поэтому для обновления слоя растворителя вблизи поверхности частиц рудного материала и поддержания постоянной скорости растворения необходимо осуществлять постоянное перемешивание пульпы [1].

Большое влияние на скорость протекания реакций в процессе выщелачивания оказывает крупность руды. Скорость растворения ее в серной кислоте находится в прямой зависимости от величины удельной поверхности частиц (отношение площади поверхности к массе). Чем мельче зерна, тем больше удельная поверхность, полнее контакт их с раствором и выше скорость растворения. В связи с этим на выщелачивание направляли только предварительно классифицированный тонко измельченный материал, без крупных частиц или комков [80].

Чаще всего скорость выщелачивания зависит от следующих факторов [54]:

- удельная поверхность раздела твёрдое – жидкость, т.е. от размера частиц твёрдого;
- разность концентраций растворителя и химических реагентов на поверхности твёрдого и в объёме;
- вязкость растворителя;
- величина коэффициента диффузии;
- интенсивность перемешивания пульпы (уменьшение диффузионного слоя, ускорение растворения газообразных реагентов);
- температура;



- парциальное давление газообразного реагента над раствором;
- концентрация растворимого окислителя.

При выполнении исследований было изучено влияние следующих факторов на процесс выщелачивания окисленной цинковой руды: концентрация серной кислоты в выщелачивающем растворе, температура растворения, продолжительность выщелачивания и соотношение Т:Ж в растворе [94].

### 6.1.1 Определение влияния концентрации серной кислоты

Прямое сернокислотное выщелачивание проводилось отдельно на мелких классах (-1+0мм) и крупных классах руд (-20+1мм) предварительно измельченных до крупности -1+0 мм.

Эксперименты проводили в следующих условиях:

- температура выщелачивания – 25 °С;
- время выщелачивания – 60 мин;
- отношение Т:Ж=1:4;
- навеска руды – 25 г;
- концентрация серной кислоты: г/л : 80, 85, 90, 95, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180;
- объем раствора серной кислоты – 0,1 дм<sup>3</sup>;
- скорость оборота мешалки – 220 мин<sup>-1</sup>.

По окончании выщелачивания пульпу фильтровали без предварительного сгущения. Твердую фазу (кеки выщелачивания) промывали на фильтре для удаления остатков фильтрата и сушили в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянного веса. Продуктивные растворы анализировались на содержание цинка.

Для изучения влияния концентрации серной кислоты на процесс выщелачивания цинка из исследуемой руды в лабораторных условиях было проведено 2 серии опытов.

В первой серии опытов определили оптимальную концентрацию серной кислоты, необходимую для проведения эффективного извлечения цинка в продуктивный раствор из мелких классов (крупность -1+0 мм) окисленной цинковой руды. Процесс выщелачивания осуществлялся по схеме прямого выщелачивания.

В результате выщелачивания были получены продуктивные растворы, концентрацию цинка в которых определяли с использованием масс-спектрометрического метода анализа.

Результаты исследований прямого выщелачивания мелкой фракции руды показали, что повышение концентрации серной кислоты до 140 г/дм<sup>3</sup> приводит к повышению извлечения цинка до 85,61 % при кислотности среды рН=1,7 (таблица 26). Дальнейшее повышение концентрации растворителя, как видно из рисунка 21, увеличивает незначительно степень извлечения цинка в продуктивный раствор [109].

Таблица 26 – Степень извлечения цинка в продуктивный раствор в зависимости от концентрации серной кислоты для мелких классов руды (крупность -1+0 мм)

| № опыта | $C(H_2SO_4)$ , г/дм <sup>3</sup> | Содержание Zn в фильтрате, г/дм <sup>3</sup> | Содержание Zn в промывной воде, г/дм <sup>3</sup> | Степень извлечения Zn продуктивный раствор, % | pH конечного раствора |
|---------|----------------------------------|--|---|---|-----------------------|
| 1       | 80                               | 30,72  | 7,98  | 60,35   | 3,7                   |
| 2       | 100                              | 37,98  | 6,32  | 61,45   | 3,3                   |
| 3       | 120                              | 44,66  | 7,17  | 71,88   | 2,9                   |
| 4       | 140                              | 50,51  | 7,44  | 85,61   | 1,7                   |
| 5       | 160                              | 49,95  | 7,84  | 84,90   | 1,5                   |
| 6       | 180                              | 49,54  | 7,99  | 84,89   | 1,3                   |

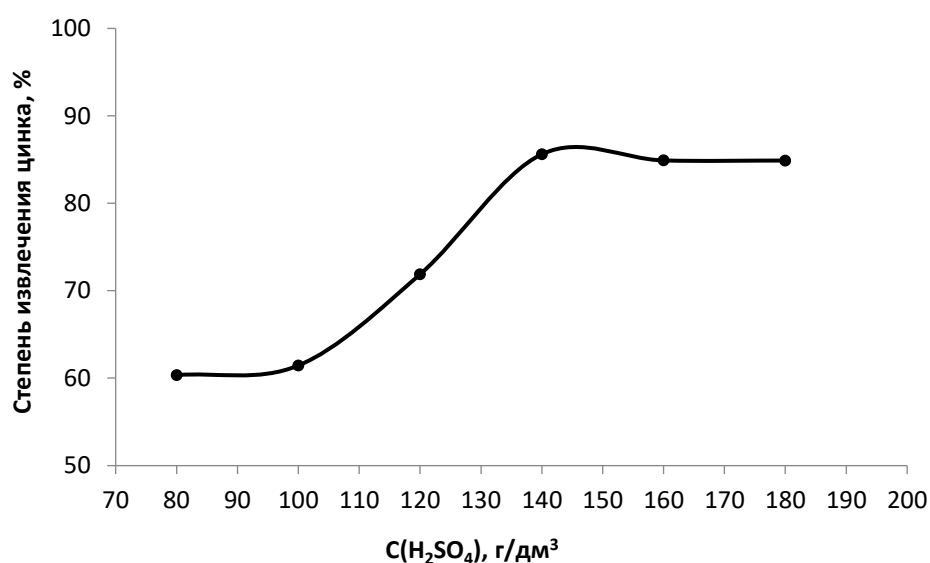


Рисунок 21 - Зависимость степени извлечения цинка в продуктивный раствор от концентрации серной кислоты (мелкие классы руды -1+0 мм)

Во второй серии опытов была установлена оптимальная концентрация серной кислоты, необходимая для извлечения цинка в продуктивный раствор из крупных классов окисленной цинковой руды (крупность -20+1 мм) предварительно измельченных до крупности -1+0 мм. Результаты извлечения цинка из крупных классов окисленной цинковой руды приведены в таблице 27 и на рисунке 22.

Результаты анализа проведенных опытов показали, что содержание цинка в фильтрате крупных классов руды при концентрации серной кислоты 160 г/дм<sup>3</sup> достигло 54,4 г/ дм<sup>3</sup>, а степень извлечения цинка в фильтрат – 86,85% (pH=1,6).

Установлено, что наилучшие показатели выщелачивания цинка из мелких классов крупности руды (-1+0 мм) обеспечиваются при концентрации серной кислоты 140 г/дм<sup>3</sup> (рисунок 21). Тогда как наилучшие показатели выщелачивания

цинка из крупных классов руды (-20+1 мм) при концентрации серной кислоты 160 г/дм<sup>3</sup> (рисунок 22).

Таблица 27 – Степень извлечения цинка в продуктивный раствор в зависимости от концентрации серной кислоты для крупных классов руды -20+1 мм, помол по классу -1+0мм

| № опыта | C(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), г/дм <sup>3</sup> | Содержание Zn в фильтрате, г/дм <sup>3</sup> | Содержание Zn в промывной воде, г/дм <sup>3</sup> | Степень извлечения Zn продуктивный раствор, % | pH конечного раствора |
|---------|---|--|---|---|-----------------------|
| 1       | 80  | 24,25  | 5,19  | 42,67   | 3,9                   |
| 2       | 100   | 29,76  | 8,21  | 58,99   | 3,5                   |
| 3       | 120   | 40,81  | 9,16  | 73,22   | 3,0                   |
| 4       | 140   | 43,67  | 9,18  | 78,97   | 1,8                   |
| 5       | 160   | 54,40  | 11,28   | 86,85   | 1,6                   |
| 6       | 180   | 43,10  | 10,65   | 84,93   | 1,4                   |

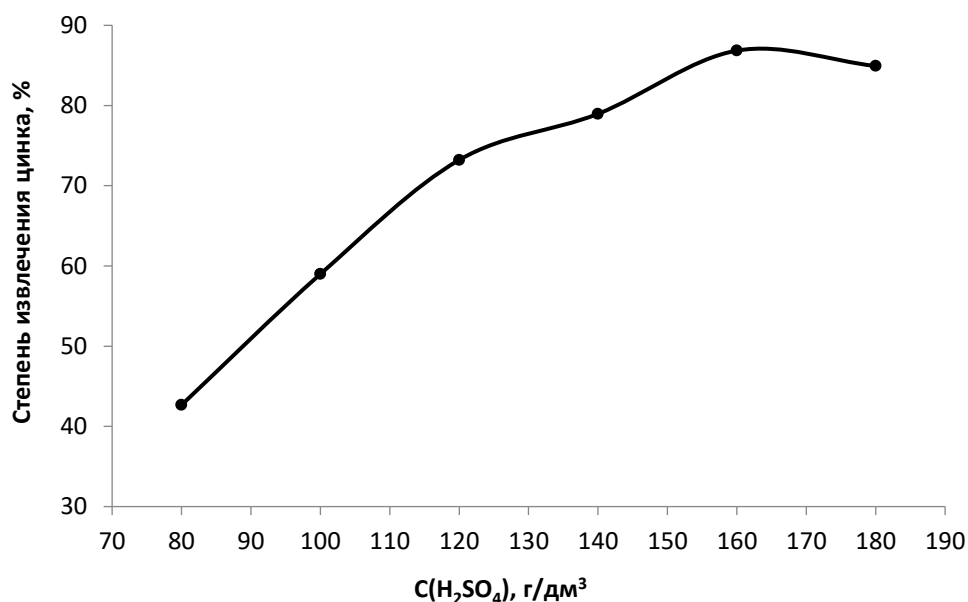


Рисунок 22 – Зависимость степени извлечения цинка в продуктивный раствор от концентрации серной кислоты (крупные классы руды -20+1 мм)

Применение при выщелачивании окисленной руды концентрации серной кислоты в растворах свыше 180 г/дм<sup>3</sup> является нерациональным, так как это приводит к перерасходу реагента и не способствует увеличению степени извлечения цинка в продуктивный раствор (рисунок 22). Кроме того, необходимо принимать во внимание, что с высокой кислотностью связано увеличение плотности раствора и повышение степени перехода в него вредных примесей.

### 6.1.2 Определение влияния продолжительности выщелачивания

Продолжительность операции выщелачивания рассчитывают на определенную среднюю крупность руды. Поэтому при неоднородном гранулометрическом составе рудного материала более крупные зерна требуют более длительного выщелачивания, что определяет выбор продолжительности процесса.

Известно, что на процессы разделения продуктов, полученных в результате выщелачивания руды, влияет продолжительность выщелачивания. Чрезмерная продолжительность выщелачивания отрицательно влияет на процессы отстаивания и фильтрации, особенно при выщелачивании высококремнистых руд. Рациональная продолжительность процесса выщелачивания устанавливается исходя из необходимости более полного перевода цинка в раствор и минимального растворения примесей и диспергирования частиц. Скорость фильтрации и отстаивания существенно снижаются при увеличении продолжительности перемешивания [80].

Эксперимент по выщелачиванию пробы окисленной цинковой руды проводили в следующих условиях:

- температура выщелачивания: 25 °С;
- время выщелачивания: 30 - 210 мин;
- отношение твердой фазы к жидкой Т:Ж=1:4;
- навеска руды 25 г;
- концентрация серной кислоты 140, 160 г/дм<sup>3</sup>;
- объем раствора серной кислоты 0,1 дм<sup>3</sup>.

Для изучения влияния продолжительности процесса выщелачивания на степень извлечения цинка из исследуемой руды в лабораторном масштабе были проведены две серии опытов. В первой серии опытов проводилось однократное прямое выщелачивание мелких классов исходной пробы труднообогатимой окисленной цинковой руды (крупность -1+0 мм) в реакторе с перемешивающим устройством. Степень извлечения цинка в продуктивный раствор в зависимости от продолжительности выщелачивания представлена в таблице 28 и на рисунке 23.

Результаты опытов, приведенных в таблице 28, позволяют сделать вывод о том, что при выщелачивании мелких классов руды (крупность -1+0 мм) значительная часть содержащегося цинка в руде выщелачивается очень быстро (в первые 30 мин).

Таблица 28 – Степень извлечения цинка в продуктивный раствор в зависимости от продолжительности выщелачивания мелких классов руде (крупность -1+0 мм)

| № опыта | τ, мин | Содержание Zn в фильтрате, г/дм <sup>3</sup> | Степень извлечения Zn продуктивный раствор, % |
|---------|--------|--|---|
| 1       | 30     | 62,5   | 68,81   |
| 2       | 60     | 63,1   | 67,26   |
| 3       | 90     | 63,4   | 68,69   |
| 4       | 120    | 64,3   | 68,54   |
| 5       | 150    | 65,2   | 61,53   |
| 6       | 180    | 64,0   | 64,87   |
| 7       | 210    | 63,8   | 62,43   |

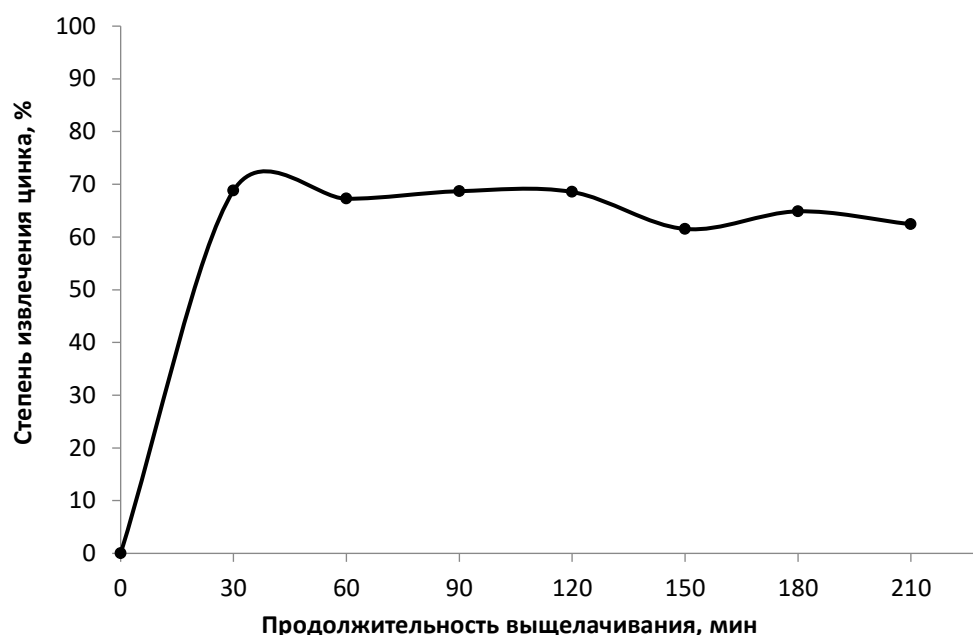


Рисунок 23 - Зависимость степени извлечения цинка в продуктивный раствор от продолжительности выщелачивания мелких классов руды (крупность -1+0 мм)

При дальнейшем перемешивании пульпы при комнатной температуре извлечение цинка в раствор на некотором этапе остается практически постоянным (от 30 мин до 120 мин), а затем несколько понижается (рисунок 23).

Во второй серии опытов проводилось однократное прямое выщелачивание крупных классов исходной пробы окисленной цинковой руды (крупность -20+1 мм) после их доизмельчения до -1+0 мм в реакторе с перемешивающим устройством без подогрева пульпы. Результаты исследований представлены в таблице 29 и на рисунке 24.

Таблица 29 – Степень извлечения в продуктивный раствор цинка в зависимости от продолжительности выщелачивания крупных классов руды (крупность -20+1 мм)

| № опыта | $\tau$ , мин | Содержание Zn в фильтрате, г/дм <sup>3</sup> | Степень извлечения Zn продуктивный раствор, % |
|---------|--------------|--|---|
| 1       | 30           | 62,5   | 80,05   |
| 2       | 60           | 63,1   | 80,82   |
| 3       | 90           | 64,9   | 77,29   |
| 4       | 120          | 64,3   | 75,30   |
| 5       | 150          | 65,2   | 69,20   |
| 6       | 180          | 64,0   | 65,58   |
| 7       | 210          | 63,8   | 64,21   |

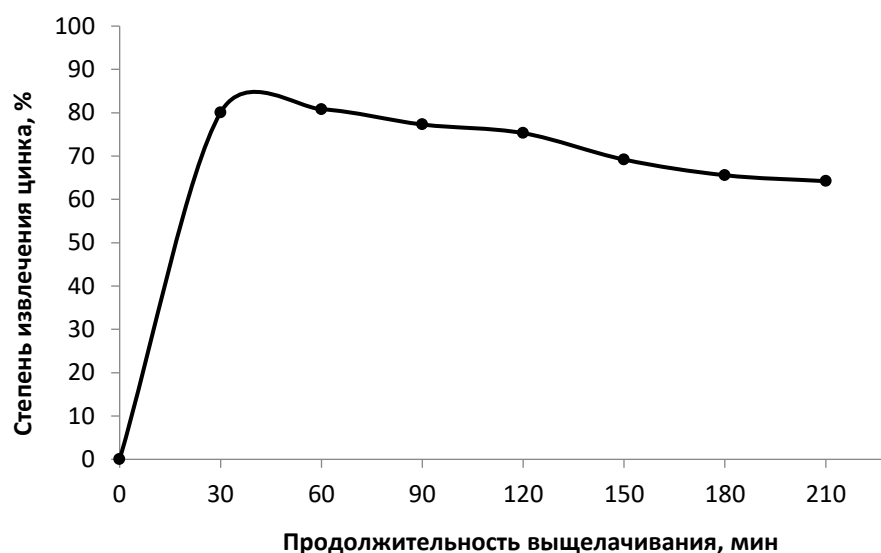


Рисунок 24 – Зависимость степени извлечения цинка в продуктивный раствор от продолжительности выщелачивания крупных классов руды (крупность -20+1 мм)

На основании анализа результатов второго опыта (таблица 29) установлено, что при выщелачивании крупных классов окисленной цинковой руды (крупность -20+1 мм) при их доизмельчении до -1+0 мм максимальная степень извлечения цинка в раствор 80,82 % наблюдается при продолжительности выщелачивания 60 мин [18]. Однако следует отметить, что при дальнейшем проведении процесса выщелачивания наблюдается значительное снижение извлечение цинка в раствор до 64,21 % (рисунок 24).

### 6.1.3 Определение влияния температуры выщелачивания

Выбор температуры выщелачивания определяется, с одной стороны, необходимостью иметь достаточно высокую скорость процесса выщелачивания с тем, чтобы сократить время процесса при необходимом переходе цинка из руды в раствор, с другой, – избежать повышенного перехода в раствор вредных примесей, скорость выщелачивания которых возрастает с повышением температуры.

Для изучения влияния температуры на процесс выщелачивания исследуемой руды в лабораторных условиях были проведены две серии опытов.

Эксперимент по выщелачиванию пробы окисленной цинковой руды проводили в следующих условиях:

- температура выщелачивания: 25-60 °С;
- время выщелачивания: 30, 60 мин;
- отношение твердой фазы к жидкой Т:Ж=1:4;
- навеска руды 25 г;
- концентрация серной кислоты 140, 160 г/дм<sup>3</sup>;
- объем раствора серной кислоты 0,1 дм<sup>3</sup>.

В первой серии опытов проводилось однократное прямое выщелачивание

исходной пробы окисленной цинковой руды (крупность -1+0 мм) в реакторе с перемешивающим устройством при различной температуре. Степень извлечения в продуктивный раствор цинка в зависимости от температуры представлена в таблице 30.

Результаты исследований мелкой фракции руды показали (рисунок 25), что повышение температуры до 40 °С приводит к повышению извлечения цинка до 73,27 %. Дальнейшее повышение температуры увеличивает степень извлечения цинка, однако, приводит к увеличению извлечения примесей в продуктивный раствор. Поэтому оптимальная температура для мелкой фракции руды установлена 40 °С.

Во второй серии опытов проводилось однократное прямое выщелачивание исходной пробы труднообогатимой окисленной цинковой руды крупной фракции (крупность -20+1 мм, помол по классу -1+0 мм) в реакторе с перемешивающим устройством при различных температурах. Степень извлечения в продуктивный раствор цинка в зависимости от температуры представлена в таблице 31.

Таблица 30 – Степень извлечения в продуктивный раствор цинка в зависимости от температуры для мелкой фракции руды (крупность -1+0 мм)

| № опыта | t, °С | Содержание Zn в фильтрате, г/дм <sup>3</sup> | Степень извлечения Zn продуктивный раствор, % |
|---------|-------|--|---|
| 1       | 25    | 35,5   | 54,87   |
| 2       | 30    | 35,3   | 58,13   |
| 3       | 40    | 40,9   | 73,27   |
| 4       | 50    | 41,2   | 77,44   |
| 5       | 60    | 55,8   | 78,96   |

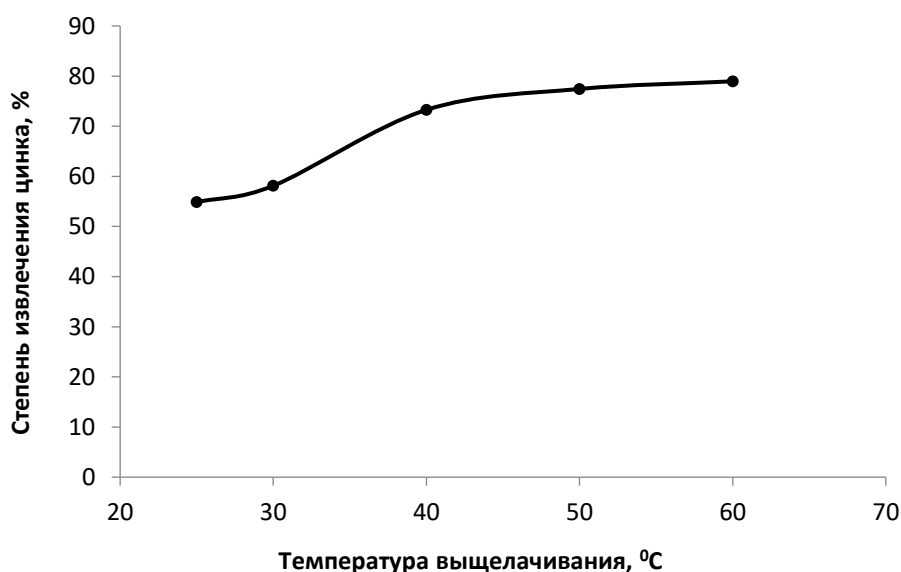


Рисунок 25 –Зависимость степени извлечения цинка в продуктивный раствор от температуры выщелачивания для мелкой фракции руды (крупность -1+0 мм)

Таблица 31 – Степень извлечения в продуктивный раствор цинка в зависимости от температуры для крупной фракции руды (крупность -20+1 мм, помол по классу -1+0 мм)

| t, °C | Содержание Zn в фильтрате, г/дм <sup>3</sup> | Степень извлечения Zn продуктивный раствор, % |
|-------|--|---|
| 25    | 35,4   | 58,27   |
| 30    | 38,3   | 64,14   |
| 40    | 43,5   | 65,39   |
| 50    | 44,0   | 73,83   |
| 60    | 50,4   | 80,63   |

Результаты исследований крупных классов руды показали, что увеличение температуры приводит к повышению извлечения цинка до 80,63 % при температуре 60 °C. Установлена оптимальная температура для крупной фракции руды 60 °C (рисунок 26).

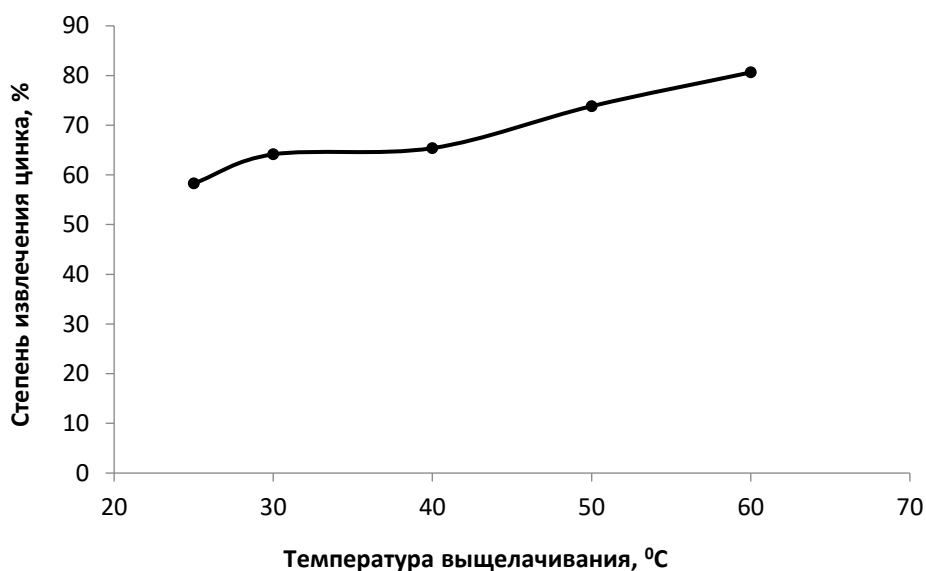


Рисунок 26 –Зависимость степени извлечения цинка в продуктивный раствор от температуры выщелачивания для крупных классов руды (крупность -20+1)

В результате проведенных исследований установлены зависимости степени извлечения цинка в продуктивный раствор от концентрации серной кислоты, температуры и продолжительности выщелачивания для мелкой (крупность -1+0 мм) и крупной фракции (крупность -20+1 мм, помол по классу -1+0 мм) руды и определены оптимальные условия прямого сернокислотного выщелачивания для мелкой фракций руды ( $C_{H_2SO_4}=140$  г/дм<sup>3</sup>,  $t=40$  °C,  $\tau=30$  мин) и крупной фракций руды ( $C_{H_2SO_4}=160$  г/дм<sup>3</sup>,  $t=60$  °C,  $\tau=60$  мин).



## 6.2 Разработка способа четырехстадийного прямоточного серноокислотного выщелачивания руды

В качестве исходного материала использованы известные поисковые экспериментальные исследования [14], направленные на изучение возможности серноокислотного выщелачивания цинка из окисленной цинковой руды. Объектом исследований в работе [14] являлась проба руды месторождения Шаймерден, содержащая, %: 21,30 Zn; Pb 0,55; 0,027 Cu; 3,9 Al; 2,75 Fe; 7,4 CaO; 30,0 SiO<sub>2</sub>. Данное месторождение разрабатывается карьерным способом с середины 1990-х годов. Запасы цинка в указанном месторождении оцениваются в 1,26 млн т [36]. Руда этого месторождения вовлекается в вельц-процесс Риддерского металлургического комплекса ТОО Казцинк (г. Риддер, Восточно-Казахстанская обл.), где основным сырьем является сфалеритовый концентрат, получаемый из местных руд. Извлекаемый в данном процессе вельц-оксид цинка подвергается серноокислотному выщелачиванию в рамках традиционной технологии. Однако, как следует из результатов приведенных поисковых исследований, непосредственное использование указанной руды на стадии ее серноокислотного выщелачивания, исключающее использование дорогостоящего вельц-процесса, представляется экономически более целесообразным.

Так, в работе [14] выбран режим серноокислотного репульпационного выщелачивания руды раствором серной кислоты концентрацией 180...200 г/л с последующей промывкой горячей водой нерастворимого остатка на фильтре (в этих исследованиях использовали навески руды массой 250 г). Данный режим обеспечил извлечение цинка из руды в раствор на уровне 93,5%. Выбранный режим переработки руды предусматривает: использование в данном процессе руды крупностью –2,5 мм, в течение 4 ч и температуры выщелачивания 70...95 °С; удельный расход серной кислоты на селективное растворение руды 0,72 г на 1 г руды. Таким образом, серноокислотное выщелачивание окисленной цинковой руды, содержащей не менее 20% цинка и представленной кислотовскрываемыми минералами цинка, обеспечивает сквозное извлечение цинка из руды в сульфатный раствор на уровне 93,5%. Вместе с тем, сквозное извлечение цинка из сульфидной руды в сфалеритовый концентрат и далее из указанного концентрата в раствор сульфата цинка в современной гидрометаллургической цинковой технологии составляет всего ≈75%.

Однако, приведенный выше технологический режим серноокислотного выщелачивания окисленной цинковой руды указанного месторождения требует доработки, поскольку приведенный выше режим характеризуется недостаточной производительностью, высокими энергозатратами на нагрев пульпы выщелачивания и большим расходом серной кислоты.

Следует отметить, что в работах [18–19] нами были изучены возможности серноокислотного выщелачивания цинка из руды приведенного месторождения Казахстана. В частности, в работе [18] руду различных фракций (в том числе – 1 мм) подвергали серноокислотному выщелачиванию в течение 60 мин при температуре 60 °С. Однако такой непродолжительный и низкотемпературный режим выщелачивания позволил извлечь из руды в сульфатный раствор лишь

менее 81% цинка.

Можно предположить, что процесс одностадийного выщелачивания опробованной руды лимитируется скоростью диффузии молекул серной кислоты вглубь частиц каламина через слой образующегося на них кремнезема, учитывая низкую растворимость кремнезема. Поэтому в дальнейшем целесообразным было изучить возможность выщелачивания исследуемой руды в несколько стадий с целью обновления реакционной поверхности каламина на каждой стадии.

В последующих исследованиях нами предпринята попытка разработать технологический регламент ступенчатого сернокислотного выщелачивания исследуемой окисленной цинковой руды, лишенной указанных выше недостатков.

При проведении экспериментальных исследований использовали руду месторождения Шаймерден, измельченную в шаровой мельнице до крупности 1 мм, следующего состава, %: 21,07 Zn; 0,55 Pb; 0,012 Cu; 3,0 Al; 1,56 Fe; 18,6 CaO; 20,7 SiO<sub>2</sub>.

Для сокращения продолжительности выщелачивания, затрат на нагрев пульпы выщелачивания и расхода серной кислоты в этом процессе нами проведены эксперименты с использованием растворов серной кислоты различной концентрации. Также в этих экспериментах изучалось влияние числа стадий выщелачивания на извлечение цинка в раствор.

Результаты данных исследований позволили оптимизировать число стадий выщелачивания исследуемой руды и постадийные концентрации растворов серной кислоты.

В работе проведены четыре серии опытов (по три опыта в каждой серии) с применением одно-, двух-, трех- и четырехстадийного сернокислотного выщелачиваний (рисунок 27).

Эксперименты проводили в химических стаканах объемом 0,5 дм<sup>3</sup>.

При одностадийном процессе измельченную руду в количестве 25 г загружали в 0,1 дм<sup>3</sup> раствора серной кислоты концентрацией 98 г/дм<sup>3</sup>. Стакан с полученной пульпой устанавливали на электроплитку, после чего проводили выщелачивание руды при перемешивании пульпы магнитной мешалкой при температуре 40 °С в течение 10 мин (в экспериментах скорость вращения мешалки составляла 220 об/мин, температуру фиксировали спиртовым термометром, погрешность измерения ±1,0 °С). По окончании выщелачивания пульпу фильтровали (фильтрование пульпы проводили в воронке диам. 13 см через фильтр «красная лента»). Полученный раствор сульфата цинка анализировали на содержание цинка спектральным методом; оставшийся после фильтрования нерастворимый остаток (кек) высушивали в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы и анализировали на содержание цинка спектральным методом (использован масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой ICP-MS Agilent 5700 с производства компании Agilent Technologies, США).

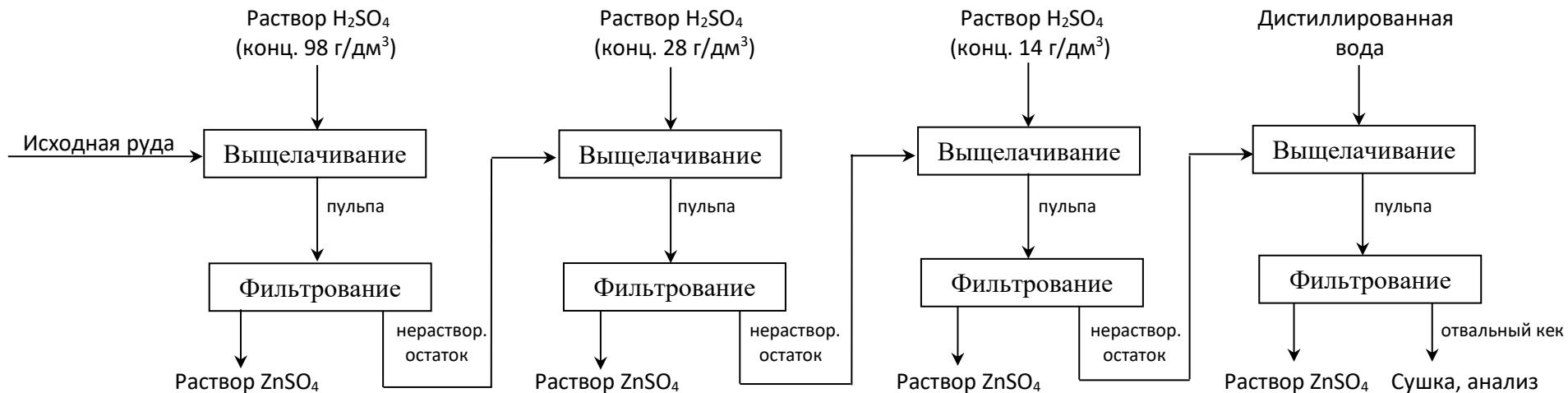


Рисунок 27 - Схема четырехстадийного проточного сернокислотного выщелачивания опробованной руды (в производственных условиях операции фильтрования пульп выщелачивания экономически целесообразно заменить декантационным разделением указанных пульп на твердую и жидкую фазы в противоточном режиме выщелачивания)

Двух- и трехстадийное выщелачивание отличались от представленного выше одностадийного выщелачивания лишь тем, что влажный кека от предыдущей стадии процесса подавали на следующую стадию процесса. При этом на 2-й и 3-й стадиях выщелачивания использовали растворы серной кислоты концентрацией 28 и 14 г/дм<sup>3</sup> соответственно.

В четырехстадийном процессе выщелачивания кека с третьей стадии процесса подвергали репульсации (промывке) в дистиллированной воде объемом 0,2 дм<sup>3</sup> при комнатной температуре в течение 10 мин. Исходная концентрация серной кислоты в жидкой фазе пульпы четвертой стадии выщелачивания составляла порядка 1 г/дм<sup>3</sup>, что объясняется использованием кислого кека на данной стадии выщелачивания.

Полученные в этой работе результаты приведены в таблице 32. Как видно из представленных данных, исследованный процесс четырехстадийного выщелачивания опробованной руды обеспечивает извлечение цинка в раствор на уровне 94,65 %. Согласно таблицы 32 (опыты 1–3), целевой раствор сульфата цинка характеризуется недостаточной концентрацией данного соединения (40...45 г/дм<sup>3</sup> в пересчете на цинк); в классической гидрометаллургии цинка при переработке сфалерита данный раствор должен содержать более 100 г/дм<sup>3</sup> цинка [43] для использования такого раствора при электролизе цинка. Вместе с тем, на первой стадии выщелачивания руды (опыты 1–3) растворимость кремнезема, образующегося в результате взаимодействия каламина с серной кислотой, является в условиях этой стадии процесса невысокой (1,3...1,7 г/дм<sup>3</sup> в пересчете на кремний) и отвечает требованиям гидрометаллургии цинка.

Таблица 32 - Результаты опробования одно-, двух-, трех- и четырехстадийного сернокислотного выщелачивания окисленной цинковой руды (данные трех параллельных опытов)

| Номер опыта                                | Конечное pH раствора ZnSO <sub>4</sub> | Масса отвального кека (сух.), г | Содержание Zn в отвальном кеке (сух.), % | Извлечение Zn в раствор (по кеку), % | Среднее извлечение Zn в раствор, % |
|--|--|---------------------------------|--|--------------------------------------|------------------------------------|
| <i>Одностадийное выщелачивание руды</i>    |  |                                 |  |                                      |                                    |
| 1  | 2,2                                    | 17,75                           | 12,85                                    | 56,68                                | 56,68                              |
| 2  | 2,1                                    | 17,50                           | 12,91                                    | 57,19                                |                                    |
| 3  | 2,3                                    | 17,25                           | 13,33                                    | 56,18                                |                                    |
| <i>Двухстадийное выщелачивание руды</i>    |  |                                 |  |                                      |                                    |
| 4  | 1,5                                    | 17,00                           | 6,18                                     | 80,03                                | 80,03                              |
| 5  | 1,4                                    | 17,13                           | 6,01                                     | 80,43                                |                                    |
| 6  | 1,3                                    | 17,25                           | 6,20                                     | 79,62                                |                                    |
| <i>Трехстадийное выщелачивание руды</i>    |  |                                 |  |                                      |                                    |
| 7  | 1,4                                    | 16,63                           | 2,71                                     | 91,38                                | 91,68                              |
| 8  | 1,3                                    | 16,75                           | 2,51                                     | 91,98                                |                                    |
| 9  | 1,5                                    | 16,88                           | 2,61                                     | 91,68                                |                                    |
| <i>Четырехстадийное выщелачивание руды</i> |  |                                 |  |                                      |                                    |
| 10   | 1,9                                    | 16,00                           | 1,81                                     | 94,44                                | 94,65                              |
| 11   | 2,1                                    | 16,25                           | 1,72                                     | 94,65                                |                                    |
| 12   | 2,0                                    | 16,50                           | 1,64                                     | 94,85                                |                                    |

Продолжение таблицы 32

| Номер опыта   | Содержание Zn и Si* в растворе ZnSO <sub>4</sub> по стадиям выщелачивания руды, г/дм <sup>3</sup> |     |
|---|---|-----|
|   | Zn  | Si* |
| <i>В растворе после первой стадии выщелачивания руды</i>    |   |     |
| 1   | 45,0  | 1,3 |
| 2   | 40,0  | 1,7 |
| 3   | 42,1  | 1,5 |
| <i>В растворе после второй стадии выщелачивания руды</i>    |   |     |
| 4   | 14,0  | 1,0 |
| 5   | 16,0  | 1,0 |
| 6   | 12,3  | 1,0 |
| <i>В растворе после третьей стадии выщелачивания руды</i>   |   |     |
| 7   | 5,7   | 0,2 |
| 8   | 7,0   | 0,2 |
| 9   | 6,3   | 0,2 |
| <i>В растворе после четвертой стадии выщелачивания руды</i> |   |     |
| 10  | 0,7   | 0,1 |
| 11  | 0,9   | 0,1 |
| 12  | 1,1   | 0,1 |

\* Содержание кремния в растворах определено химическим методом анализа.

В таблице 33 приведена сравнительная характеристика процессов выщелачивания опробованной руды и промывки кека по предложенному в данной работе, а также по представленному в источнике [14] способам.

Таблица 33 - Сравнительная характеристика процессов при переработке 250 г руды

| Показатели процессов выщелачивания руды и промывки кека | Способ реализации процессов  |                                  |
|---|------------------------------|----------------------------------|
|   | предложенный в данной работе | приведенный в работе [14]        |
| Расход серной кислоты на выщелачивание, г/г руды        | 0,56                         | 0,72                             |
| Температура выщелачивания, °С                           | 40                           | 70...95                          |
| Продолжительность выщелачивания, мин                    | 30                           | 240                              |
| Расход воды на выщелачивание, дм <sup>3</sup>           | 3,00                         | 0,85                             |
| Температура промывки, °С                                | 25                           | Горячая                          |
| Продолжительность промывки, мин                         | 10                           | Не определяли                    |
| Расход воды на промывку, дм <sup>3</sup>                | 2,00                         | 0,30                             |
| Извлечение цинка из руды в раствор, %                   | 94,65                        | 92,00...95,00<br>(среднее 93,50) |

Как видно из данных, представленных в таблице 33, благодаря разработанному способу, продолжительность процесса выщелачивания руды (30 + 10 = 40 мин) более чем в шесть раз сокращается по сравнению с традиционным способом (более 240 мин). Это обстоятельство характеризует разработанный способ как гораздо более производительный. Также новый процесс протекает при примерно в два раза более низкой температуре, чем известный (25...40 °С

против 70...95 °С). Несмотря на то, что в предложенном способе объем пульпы примерно в 4 раза выше, чем в известном, указанные скоротечность и более низкая температура нового способа позволяют примерно в 3 раза снизить энергозатраты на нагрев пульпы выщелачивания и промывки. Кроме того, новый способ по сравнению с известным обеспечивает снижение расхода серной кислоты на 22 % (с 0,72 до 0,56 г/г руды). Таким образом, предлагаемый способ, основанный на обновлении реакционной поверхности каламина в процессе выщелачивания руды, позволяет устранить указанные выше недостатки известного способа [129].

Вместе с тем, как известный, так и разработанный способы характеризуются низким содержанием цинка в целевом сульфатном растворе со стадии выщелачивания руды, составляющим соответственно 50...60 г/дм<sup>3</sup> [28] и 40...45 г/дм<sup>3</sup> (таблица 32, опыты 1–3).

Для повышения содержания цинка в целевом сульфатном растворе со стадии выщелачивания руды можно рекомендовать противоточный четырехстадийный режим выщелачивания. Дополнительное повышение концентрации цинка в целевом растворе до требуемого для электролиза цинка значения (более 100 г/л) можно обеспечить путем использования укрепленного по цинку целевого раствора для выщелачивания сфалеритового огарка в рамках классической технологии переработки сфалерита. Рекомендованный четырехстадийный противоточный процесс позволит существенно снизить расход воды на выщелачивание руды (с 3 дм<sup>3</sup> до ~1 дм<sup>3</sup> на 250 г руды) и, таким образом, дополнительно уменьшить энергозатраты на нагрев пульпы выщелачивания, а также сократить расход серной кислоты.

### **6.3 Разработка способа четырехстадийного противоточного сернокислотного выщелачивания руды**

Минеральным промышленным сырьём для металлургии цинка являлись и являются рудные концентраты сфалерита (ZnS), содержащие более 40 % масс. цинка, а в последнее время являются также окисленные цинковые руды каламина (Zn<sub>4</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>](OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O), смитсонита (ZnCO<sub>3</sub>) и других окисленных цинковых минералов, содержащие первые десятки % масс. цинка. Примером окисленного цинкового сырья, вовлекаемого в настоящее время в промышленный вельц-процесс, является каламин-смитсонитовая руда, исследованная в работе [107].

Известен гидрометаллургический способ переработки сфалеритового концентрата [43], включающий окислительный обжиг указанного концентрата с получением цинкового огарка, легко вскрывающегося серной кислотой, сернокислотное выщелачивание цинка из цинкового огарка, разделение пульпы выщелачивания на нерастворимый кек и раствор сульфата цинка. Данный раствор далее используется для его очистки от водорастворимых примесей и затем для электролитического получения цинка [43]. Поскольку кек в способе-аналоге ещё содержит значительные количества цинка, для его доизвлечения в раствор сульфата цинка применяется вельц-процесс, завершающийся получением отвального продукта – клинкера, практически свободного от цинка.

Недостатками способа являются: 1) высокие затраты на обогащение руды с получением сфалеритового концентрата; 2) необходимость применения дорогостоящего окислительного обжига концентрата для перевода сфалерита в легко вскрываемые серной кислотой соединения; 3) низкое извлечения цинка из руды в концентрат, обычно составляющее порядка 75 % и даже значительно меньшую величину для некоторых месторождений сфалерита [130], что приводит к сквозному извлечению цинка из руды в раствор сульфата цинка менее ~75 %, учитывая потери цинка в его гидрометаллургии; 4) необходимость проведения дорогостоящего вельц-процесса для доизвлечения цинка из кека.

Для переработки окисленной цинковой руды (каламин-смитсонитовой) используется также способ [18], который включает сернокислотное выщелачивание указанной руды крупностью –1 мм и массой 25 г, содержащей 21,07 % масс. цинка, в растворе серной кислоты (конц. 160 г/дм<sup>3</sup>), взятом в объёме 0,1 дм<sup>3</sup> [(Т:Ж)<sub>выщелачивания</sub>=1:4 по исходной руде)], при температуре и продолжительности выщелачивания 60 °С и 60 мин, последующее разделение пульпы выщелачивания на раствор сульфата цинка и нерастворимый кек. Данный кек не требуется подвергать вельц-процессу для доизвлечения из него цинка, поскольку извлечение цинка из руды в раствор сульфата цинка в способе-прототипе также, как в способе-аналоге находится на уровне 75 %. При этом этот способ в отличие от вышеуказанного способа [43] не требует проведения дорогостоящих процессов обогащения окисленной цинковой руды с получением цинкового концентрата и окислительного обжига такого концентрата.

Однако, несмотря на указанные преимущества приведенного способа, его недостатком, по-прежнему, является низкое извлечение цинка из руды в раствор сульфата цинка, составляющее всего ~75 %. Кроме того, недостатком является повышенный расход серной кислоты на выщелачивание окисленной цинковой руды – 0,64 г/г руды.

На данном этапе исследований решалась задача разработки способа переработки окисленной цинковой руды, обеспечивающего повышение сернокислотное извлечения цинка из данной руды в раствор сульфата цинка и снижение расхода серной кислоты в данном процессе на основе использования четырёхстадийного сернокислотного выщелачивания указанной руды в противоточном режиме при заданной концентрации серной кислоты перед проведением каждой стадии выщелачивания.

Разработку нового способа осуществляли путём выщелачивания руды в четырехстадийном противоточном режиме и применяли для первой, второй, третьей и четвёртой стадий селективного растворения руды в качестве её растворителей соответственно сернокислые растворы с концентрацией серной кислоты 98 г/л, 28 г/л, 14 г/л и воду, температуру пульпы на стадиях выщелачивания соответственно 40 °С, 40 °С, 40 °С и 25 °С, продолжительность и Т:Ж для каждой указанной стадии 10 мин и 1:4 по исходной руде (рисунок 28).

Разработанный способ по сравнению со способом [18], позволяет повысить сернокислотное извлечение цинка из окисленной цинковой руды в раствор сульфата цинка с ~75 % до 94,61÷95,00 % и сократить расход серной кислоты не менее, чем на 12,5 % (с 0,64 г/г руды до 0,56 г/г руды и более).

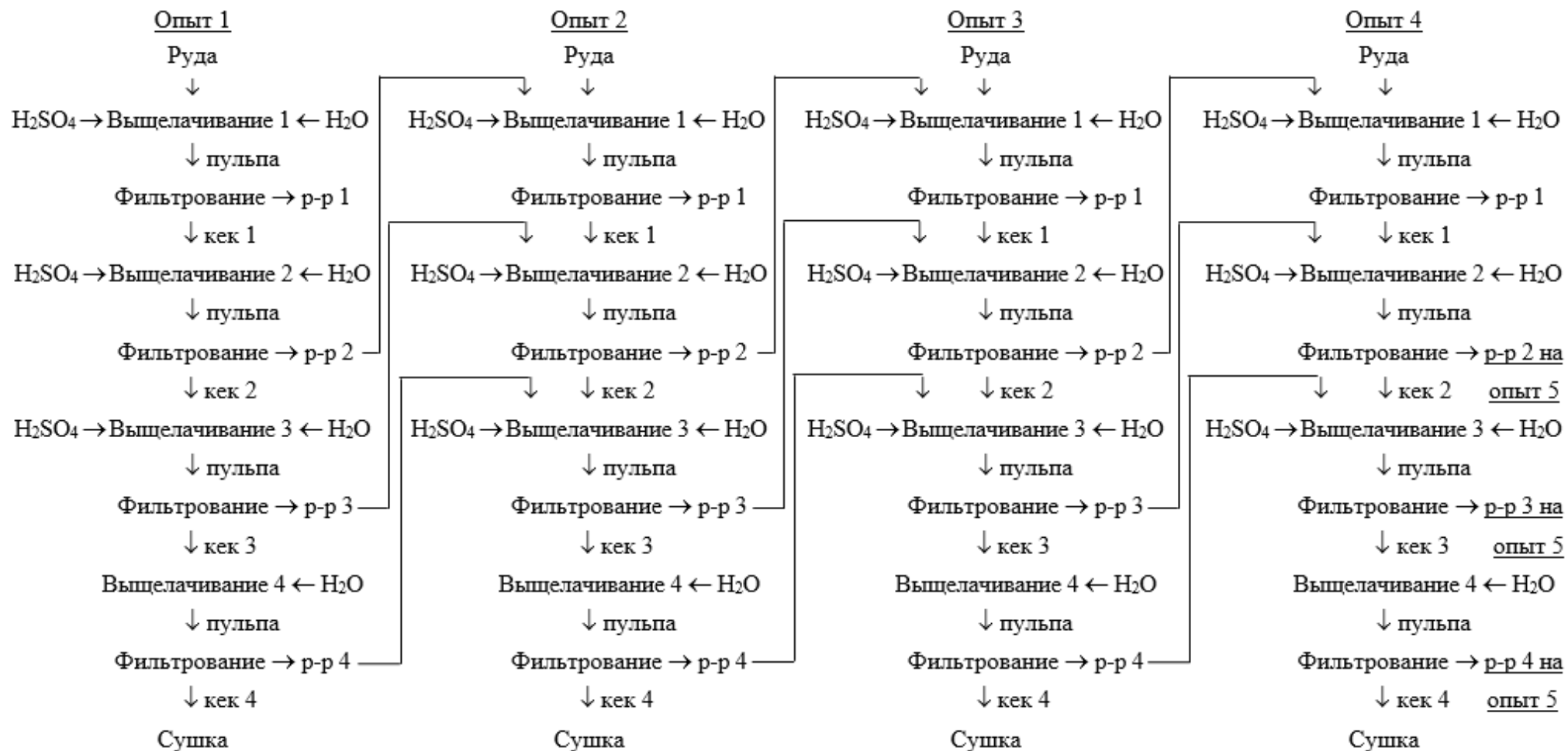


Рисунок 28 – Схема четырёхстадийного противоточного режима сернокислотного выщелачивания окисленной цинковой руды



Для реализации нового способа (рисунок 28, опыт 1) навеску окисленной цинковой каламин-смитсонитовой руды крупностью –1 мм с содержанием цинка 21,07 % и массой 25 г подвергали первой стадии выщелачивания в растворе серной кислоты (конц. 98 г/л) при Т:Ж=1:4 по исходной руде, температуре 40 °С в течение 10 мин. По окончании первой стадии процесса пульпу выщелачивания фильтровали. Отфильтрованный кек далее подвергали 2-ой стадии сернокислотного выщелачивания при Т:Ж=1:4 по исходной руде, температуре 40 °С в течение 10 мин, применяя на данной стадии выщелачивания раствор серной кислоты с концентрацией 28 г/л. Затем пульпу выщелачивания фильтровали. Отфильтрованный кек со 2-ой стадии сернокислотного выщелачивания руды подвергали 3-ей стадии её сернокислотного выщелачивания при Т:Ж=1:4 по исходной руде, температуре 40 °С в течение 10 мин, применяя на данной стадии выщелачивания раствор серной кислоты с концентрацией 14 г/л. По окончании 3-ей стадии процесса пульпу выщелачивания фильтровали и отфильтрованный кек подвергали 4-ой стадии выщелачивания при Т:Ж=1:4 по исходной руде, температуре 40 °С в течение 10 мин, применяя на этой стадии выщелачивания воду. По окончании 4-ой стадии процесса пульпу выщелачивания фильтровали и отфильтрованный кек сушили до постоянной массы (рисунок 28, опыт 1, кек 4).

Как следует из приведённых выше условий опыта 1 разрабатываемого способа, удельный расход серной кислоты на выщелачивание руды в данном опыте составил 0,56 г/г руды  $[(9,8+2,8+1,4)/25=0,56]$ .

Растворы 2, 3 и 4 сульфата цинка, полученные в опыте 1 разрабатываемого способа (рисунок 28), использовали в опыте 2 данного способа соответственно на стадиях 1, 2 и 3 выщелачивания новой порции окисленной цинковой руды крупностью –1 мм с содержанием цинка 21,07 % и массой 25 г. Для использования указанных растворов в опыте 2 разрабатываемого способа (рисунок 28) объём этих растворов восполняли водой, а концентрации серной кислоты в них до приведённых выше для опыта 1 значений – 93 %-ной серной кислотой. В остальном технологический режим в опыте 2 совпадал с указанным для опыта 1 (рисунок 28).

Аналогично проводили опыты 3 и 4 разрабатываемого способа (рисунок 28).

Также по известному способу [18] проводили переработку окисленной цинковой руды крупностью –1 мм с содержанием цинка 21,07 % и массой 25 г включающий выщелачивание указанной навески руды раствором серной кислоты (конц. 160 г/дм<sup>3</sup>) при Т:Ж=1:4 по исходной руде, температуре 60 °С в течение 60 мин, последующее разделение пульпы выщелачивания на раствор сульфата цинка и кек 1, который сушили до постоянной массы (рисунок 28, опыт 1 с одностадийным процессом выщелачивания руды и фильтрованием полученной пульпы).

Как следует из приведённых выше условий реализации известного способа [18], удельный расход серной кислоты на выщелачивание окисленной цинковой руды в данном опыте составил 0,64 г/г руды  $[16/25=0,64]$ .

В таблице 34 приведены результаты реализации разработанного способа и, для сравнения, известного способа.

Таблица 34 – Сравнительные показатели процесса переработки окисленной цинковой руды по разработанному способу и известному способу

| № примера  | Способ осуществления | Результаты опыта 1 (по рисунку)  |  |  |  | Результаты опыта 2 (по рисунку)               |                        |                                       |   |
|--|----------------------|--|--|--|--|---|------------------------|---------------------------------------|---|
|  |                      | содержание Zn в растворе 1 [содержание Zn в растворе 1], г/дм <sup>3</sup> | масса сухого кека 4 [сухого кека 1], г | содержание Zn в сухом кеке 4 [в сухом кеке 1], % масс. | извлечение Zn в раствор по сухому кеку 4 [по сухому кеку 1], % | содержание Zn в растворе 1, г/дм <sup>3</sup> | масса сухого кека 4, г | содержание Zn в сухом кеке 4, % масс. | извлечение Zn в раствор по сухому кеку 4, % |
| 1  | Заявляемый способ    | 42,50  | 16,40                                  | 1,72   | 94,65*   | 53,30   | 16,50                  | 1,71                                  | 94,65                                       |
| 2  | Способ-прототип      | [55,55]  | [20,00]                                | [6,50]   | [75,32]  | –   | –                      | –                                     | –   |
| № примера  | Способ осуществления | Результаты опыта 3 (по рисунку)  |  |  |  | Результаты опыта 4 (по рисунку)               |                        |                                       |   |
|  |                      | содержание Zn в растворе 1, г/дм <sup>3</sup>                              | масса сухого кека 4, г                 | содержание Zn в сухом кеке 4, % масс.                  | извлечение Zn в раствор по сухому кеку 4, %                    | содержание Zn в растворе 1, г/дм <sup>3</sup> | масса сухого кека 4, г | содержание Zn в сухом кеке 4, % масс. | извлечение Zn в раствор по сухому кеку 4, % |
| 1  | Заявляемый способ    | 60,55  | 16,31                                  | 1,74   | 94,61  | 61,55   | 16,62                  | 1,70                                  | 95,00                                       |
| 2  | Способ-прототип      | –  | –                                      | –  | –  | –   | –                      | –                                     | –   |
| Примечание:<br>1 *В разработанном способе извлечение цинка из окисленной цинковой руды в раствор 1 (рисунок 28, опыт 1), рассчитанное по этому раствору (75 дм <sup>3</sup> ), составляет всего 60,51 %.<br>2. В опыте 5, проведенном в соответствии с опытами 1-4 (рисунок 28), содержание цинка в растворе 1 составляет 61,55 г/ дм <sup>3</sup> , а извлечение цинка в раствор сульфата цинка, рассчитанное по сухому кеку 4 (16,30 г, 1,73 % масс. цинка), равно ~95,00 %. |                      |  |  |  |  |   |                        |                                       |   |

Из данных, представленных в таблице 34 (опыт 1), следует, что известный способ позволяет извлекать из окисленной цинковой руды в раствор сульфата цинка лишь 75,32 % цинка.

Возможно, процесс одностадийного выщелачивания окисленной руды по известному способу лимитируется скоростью диффузии молекул серной кислоты вглубь частиц каламина через слой образующегося на них кремнезёма, учитывая низкую растворимость кремнезёма, что находит своё подтверждение также в Примечании 1 к таблице 34 о низком извлечении цинка.

Разработанный способ лишён указанного недостатка, т. к. позволяет обновлять реакционную поверхность каламина в процессе четырёхстадийного выщелачивания каламин-смитсонитовой руды (рисунок 28) и повышать, тем самым, извлечение из неё цинка в сульфатный раствор по сравнению с известным способом [с 75,32 % до 94,61÷95,00 % (таблица 34, опыты 1-4)].

Кроме того, как показано выше, разработанный способ по сравнению с известным способом позволяет снизить удельный расход серной кислоты на 12,5 % (и более за счёт противотока сернокислого раствора сульфата цинка) [131].

Преимуществом разработанного способа перед известным способом согласно данным, представленным в таблице 34, является также более высокое содержание цинка в получаемом целевом растворе сульфата цинка – растворе 1 (рисунок 28). Так, целевой раствор, полученный по известному способу, содержит лишь 55,55 г/дм<sup>3</sup> цинка (таблица 34, опыт 1), тогда как разработанный способ позволяет накапливать содержание цинка в указанном растворе с 42,50 г/дм<sup>3</sup> до предельного значения 61,55 г/дм<sup>3</sup> (таблица 34, опыты 1-4; Примечание 2 к таблице). При этом, как видно из результатов опытов 1-4 (таблица 34) и Примечания 2 к таблице, противоточный режим выщелачивания руды позволяет сохранять извлечение из неё цинка в сульфатный раствор на уровне 94,61÷95,00 %.

Рекомендуемая принципиальная аппаратурная схема процесса четырехступенчатого противоточного сернокислотного выщелачивания окисленной цинковой руды представлена на рисунке 29.

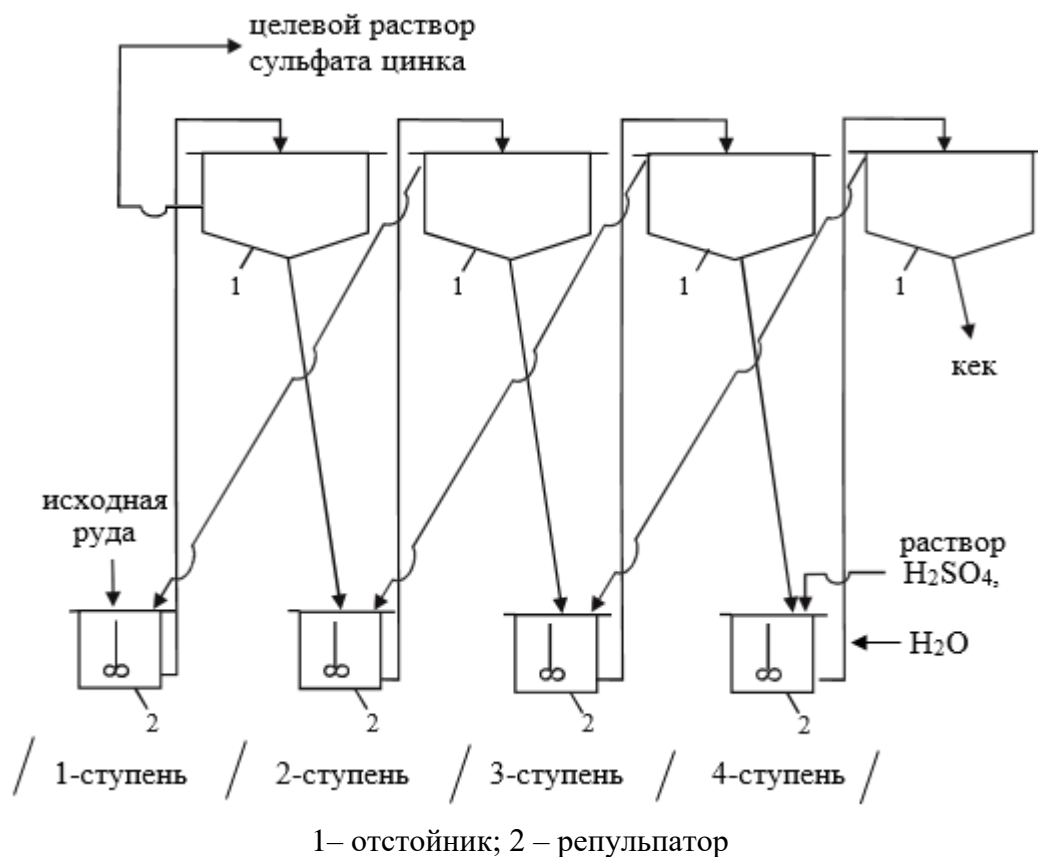


Рисунок 29 - Принципиальная схема процесса четырехступенчатого противоточного сернокислотного выщелачивания окисленной цинковой руды

Каскад отстойников обеспечивает непрерывное встречное движение сернокислотного раствора и руды во всех ступенях каскада и это предназначено для достижения максимального извлечения цинка в целевой раствор сульфата цинка.

#### 6.4 Сравнительный технико-экономический анализ переработки окисленной цинковой руды

На основании проведенных исследований были рассчитаны расходные коэффициенты переработки руды на 1 тонну и проанализированы технико-экономические показатели предлагаемого и известного способа переработки окисленных цинксодержащих руд с получением товарного цинка в количестве 100 000 тонн/год. Базовый способ включает в себя технологические переделы обжига с получением огарка, вельцевания цинковых кеков, выщелачивания цинковых оксидов, электролиза с получением катодного цинка. Предлагаемый способ состоит из процессов выщелачивания по рекомендуемой схеме и электролиза. В расчетах учтены затраты на предварительную подготовку сырья к переработке, а именно измельчение и обогащение [7].

Цена на основное сырье является договорной. Количество и цена основного сырья - труднообогатимой окисленной цинксодержащей руды месторождения Шаймерден сформировано на основании работ авторов [132,133], среднего содержания цинка в руде по цене средневзвешенной стоимости цинка на London Metal Exchange, а также затрат на горнодобывающие работы. В расчетах принята цена руды 19 300 тенге за 1 тонну, но если считать, что сырье некондиционное то цена на неё может быть ниже. В таблице 35 приведены показатели затрат по предлагаемой технологии на получение 1 тонны цинка из руды, а также на годовой объем цинка 100 000 тонн.

Таблица 35 – Себестоимость получения цинка из окисленной руды месторождения «Шаймерден» (производительность 100 000 тонн/год)

| Наименование затрат               | Цена за единицу, тенге | Расход на единицу | Количество       | Сумма, тыс. тенге |
|-----------------------------------|------------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| 1. Сырьё                          | -                      | -                 | -                | -                 |
| Руда, т                           | 19 300 [132]           | -                 | 481 147,30 [133] | 9 286 142,89      |
| 2.Вспомогательные материалы       | -                      | -                 | -                | -                 |
| Серная к-та, кг                   | 700                    | 0,13              | 61 904,80        | 43 367,35         |
| Известь, кг                       | 25                     | 0,30              | 142 857,10       | 3 626,38          |
| цинк пыль, кг                     | 550                    | 1                 | 476 190,50       | 260 943,23        |
| Футеровка, кг                     | 90 675                 | 0,0001            | 47,60            | 4 318,33          |
| Шары помолочные (D=110-120 мм), т | 87 300                 | 0,0007            | 333,30           | 29 099,38         |
| Шары помолочные (D=40-80 мм), т   | 54 425                 | 0,0006            | 285,70           | 15 548,18         |
| ИТОГО Материалы и сырьё           | -                      | -                 | -                | 9 643 045,74      |
| 3. Энергозатраты технологические  | -                      | -                 | -                | -                 |
| Электроэнергия, кВт/ч             | 25                     | 8,19              | 3 900 000,00     | 53 142,85         |

Продолжение таблицы 35

|   |         |      |            |               |
|---|---------|------|------------|---------------|
| Вода технологическая свежая, м <sup>3</sup> | 25      | 2    | 952 381,00 | 14 390,38     |
| Вода питьевая, м <sup>3</sup>               | 25      | 0,03 | 14 285,70  | 376,78        |
| ИТОГО:                                      | -       | -    | -          | 67 910,01     |
| 4. Затраты на оплату труда                  | -       | -    | -          | -             |
| основные рабочие, чел                       | 115 800 | 80   | -          | 111 390,50    |
| Вспомогательные рабочие, чел                | 68 935  | 25   | -          | 25 652,50     |
| ИТР, чел                                    | 173 925 | 20   | -          | 48 660,45     |
| ИТОГО ЗАРПЛАТЫ:                             | -       | -    | -          | 185 703,45    |
| 1. Отчисления с з/платы                     | -       | -    | -          | -             |
| налог соц., %                               | -       | 11 % | -          | 20 427,38     |
| Затраты на охрану труда, %                  | -       | 12 % | -          | 22 284,41     |
| ИТОГО:                                      | -       | -    | -          | 228 415,24    |
| 5. Транспортные расходы, %                  | -       | 5 %  | -          | 482 152,28    |
| 5.1. Прочие затраты, %                      | -       | 5 %  | -          | 525 595,68    |
| ИТОГО СЕБЕСТОИМОСТЬ:                        | -       | -    | -          | 11 064 912,39 |

В таблице 36 приведены показатели себестоимости, прибыли существующего производства цинка и предлагаемого авторами способа при производительности по руде 100 000 тонн цинка в год.

Таблица 36 - Сопоставление себестоимости и прибыли базового варианта и предлагаемого способа производительностью 100 000 тонн цинка в год

| Наименование затрат                  | Базовая технология, тыс. тенге | Предлагаемая технология, тенге |
|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Себестоимость продукции              | -                              | -                              |
| 1. Сырьё и вспомогательные материалы | -                              | -                              |
| Передел обжига                       | 8 975 658,45 [132]             | -                              |
| Передел выщелачивания                | 17 826 879,27 [132]            | 9 643 045,74                   |
| Передел вельцевания                  | 11 295 324,79 [132]            | -                              |
| Передел электролиз                   | 29 218 496,37 [132]            | 29 218 496,37                  |
| 2. Энергозатраты технологические     | -                              | -                              |
| Передел обжига                       | 190 236,45                     | -                              |
| Передел выщелачивания                | 37 025,89                      | 67 910,01                      |
| Передел вельцевания                  | 52 964,86                      | -                              |
| Передел электролиз                   | 107 127,24                     | 107 127,24                     |
| 3. Затраты на оплату труда           | -                              | -                              |
| Передел обжига                       | 158 269,47                     | -                              |
| Передел выщелачивания                | 132 895,78                     | 228 415,24                     |
| Передел вельцевания                  | 115 469,25                     | -                              |
| Передел электролиз                   | 193 213,78                     | 193 213,78                     |
| ИТОГО СЕБЕСТОИМОСТЬ:                 | 68 303 561,60                  | 39 458 208,38                  |

Из таблицы видно, что себестоимость предлагаемой технологии значительно ниже себестоимости базовой. Снижение себестоимости составляет в 1,7 раза.

### **Выводы по разделу 6**

1. Определено, что оптимальными условиями прямого сернокислотного выщелачивания для мелкой фракции руды (крупность -1+0 мм) является: концентрация серной кислоты 140 г/дм<sup>3</sup>, температура 40 °С, продолжительность процесса 30 мин. Для крупной фракции руды (крупность -20+1 мм) является: концентрация серной кислоты 160 г/дм<sup>3</sup>, температура 60 °С и время выщелачивания 60 мин.

2. Установлено, что разработанный способ сернокислотного четырехстадийного проточного выщелачивания богатых окисленных цинковых руд по сравнению с классической переработкой сульфидных цинковых руд позволяет повысить сквозное извлечение цинка из руды в сульфатный раствор с ~75,00 до ~94,65 %.

3. Как следует из анализа, предложенный способ более эффективен по сравнению с известным способом [14], поскольку он позволяет снизить расход серной кислоты на 22%, продолжительность и температуру процесса, соответственно, в шесть раз и примерно в два раза, а также снизить энергозатраты на нагрев пульпы выщелачивания примерно в три раза.

4. Установлено, что в разработанном способе проточный режим выщелачивания окисленной цинковой руды позволяет поддерживать содержание цинка в целевом растворе, равным 61,55 г/л, и извлечение цинка из руды в сульфатный раствор на уровне ~95,00 %, при этом не требуя проведения дорогостоящих процессов обогащения руды с получением цинкового концентрата и окислительного обжига такого концентрата.

5. Доказано, что предлагаемый способ переработки окисленной цинковой руды обеспечивает снижение себестоимости по сравнению с базовой в 1,7 раза.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Краткие выводы по результатам диссертационных исследований

Разработана гидрометаллургическая технология переработки окисленной цинковой руды, нацеленная на расширение сырьевой базы гидрометаллургии цинка за счёт вовлечения в переработку окисленных минералов цинка.

Преимуществами технологии являются: высокая степень сквозного извлечения цинка из руды в сульфатный раствор по сравнению с классической переработкой сульфидных цинковых руд; не требуется проведение дорогостоящих процессов обогащения руды с получением цинкового концентрата и окислительного обжига такого концентрата.

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  $\Delta_f G^\circ_T$  химической реакции сфалерита (ZnS), смитсонита (ZnCO<sub>3</sub>) и каламина (Zn<sub>4</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) 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  $\Delta_r G_T^0$ :  $ZnS > ZnCO_3 > Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$ , 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 ( $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ ), цинкروزазит ( $Zn_2(CO_3)(OH)_2$ ), смитсонит ( $ZnCO_3$ ), каламин ( $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$ ), адамин ( $Zn_2AsO_4(OH)$ ), виллемит ( $Zn_2(SiO_4)$ ), 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-H<sub>2</sub>O 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-H<sub>2</sub>O установлено, что при повышении pH наблюдается следующая последовательность перехода:  $SiO_2 \rightarrow HSiO_3^- \rightarrow Si(OH)_3^- \rightarrow SiO_3OH^{3-}$ . Определено, что смещение pH в нейтральную область (pH 4-8) приводит к формированию золь кремневой кислоты. Адсорбция их на поверхности растворяющихся частиц приводит к образованию малопроницаемой пленки, т.е. к внутридиффузионному торможению выщелачивания.

При исследований кинетики сернокислотного выщелачивания цинка из каламина и смитсонита рассчитаны значения  $E_{каж.}$ , 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 проточного 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/дм<sup>3</sup> 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/дм<sup>3</sup> в целевом сульфатном растворе. При этом не требуется проведение дорогостоящих процессов обогащения руды с получением цинкового



концентрата и окислительного обжига концентрата.

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 образование и науки МОН РК 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. Кроме того получено авторское свидетельство №34238 от 31.03.2023 г.

**Оценка полноты решения поставленных задач.** Исходя из вышеизложенного поставленные в диссертационной работе задачи решены в полном объеме, а именно:

- исследован вещественный состав, определены основные минералы, содержащиеся в исследуемой руде;
- определены термодинамические характеристики основных окисленных минералов цинка и проведена сравнительная оценка реакционной способности этих минералов;
- проведены теоретические исследования, по термодинамической оценке процесса сернокислотного выщелачивания окисленной цинковой руды;
- исследована кинетика сернокислотного выщелачивания цинка из каламина и смитсонита;
- проведены экспериментальные исследования по постадийному сернокислотному выщелачиванию исследуемой руды;
- разработана технологическая схема гидрометаллургической переработки окисленной цинковой руды.

**Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов.** 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. Исходя из фактических результатов, полученных по теме диссертации, работа может быть продолжена в следующих направлениях:

1) изучение возможности переработки окисленных цинковых руд других месторождений таких как месторождение Ачисай.

Для реализации этой возможности Рамазанова Р.А. в 2022 году участвовала в конкурсе молодых ученых и получила грантовое финансирование на проведение исследований молодых ученых по проекту «Жас ғалым» и

продолжения научно-исследовательской работы приведенной в настоящей диссертации на тему АР14972774 «Разработка новой перспективной гидрометаллургической технологии переработки окисленных цинковых руд».

2) проведение исследований по термодинамике и кинетике окисленных цинковых минералов с промышленно-приемлемым содержанием цинка, таких как гидроцинкит ( $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ ), цинкروزит ( $Zn_2(CO_3)(OH)_2$ ), адамин ( $Zn_2AsO_4(OH)$ ), виллемит ( $Zn_2(SiO_4)$ ), которые могут повысить экономическую эффективность переработки окисленных цинковых руд.

**Оценка технико-экономической эффективности внедрения.** Технико-экономическая эффективность внедрения технологии обосновывается тем, что предлагаемая технология переработки окисленной цинковой руды обеспечивает снижение себестоимости по сравнению с базовой в 1,7 раза.

**Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области.**

1) Впервые изучены термодинамические характеристики окисленных цинковых минералов и построены ряды возрастания реакционной способности минералов по однотипным группам.

2) Впервые экспериментально определены закономерности кинетики процесса сернокислотного выщелачивания цинка из окисленных цинковых минералов каламина и смитсонита. При этом:

- определено значение  $E_{\text{каж.}}=3,075$  кДж/моль для каламина, которое свидетельствует о том, что исследованный процесс протекает в диффузионной области. Установлено, что данный процесс лимитируется скоростью диффузии молекул кислоты к реакционной поверхности через слой образующихся продуктов реакции – малорастворимого гидратированного кремнезёма и растворимого сульфата цинка.

- рассчитано значение  $E_{\text{каж.}}=2,633$  кДж/моль для смитсонита, которое указывает на то, что реакция смитсонита с серной кислотой протекает в диффузионной области, эта реакция также лимитируется скоростью диффузии молекул кислоты к реакционной поверхности через слой образующихся продуктов реакции - растворимого сульфата цинка и углекислого газа.

Установлено, что на основании приведённых выше результатов кинетических исследований представляется возможным повысить степень извлечения цинка из каламина и смитсонита путём обновления реакционной поверхности этих минералов в процессе выщелачивания из них цинка, т. е. за счёт интенсивного удаления с реакционной поверхности продуктов реакции.

3) Впервые на основании экспериментальных данных разработан способ противоточного сернокислотного выщелачивания окисленной цинковой руды, который позволяет повысить сквозное извлечение цинка из руды в сульфатный раствор с ~75,00 до ~95,00 %. При этом снизить расход серной кислоты на 22 %, продолжительность и температуру процесса, соответственно, в шесть раз и примерно в два раза, а также снизить энергозатраты на нагрев пульпы выщелачивания примерно в три раза.

В целом, научная новизна исследований, подтвержденная патентом на

изобретение Российской Федерации «Способ переработки окисленной цинковой руды» RU2767385, опубликованном 17.03.2022 Бюл. № 8 [117, с. 1] и патентом Республики Казахстан на полезную модель «Способ переработки окисленной цинковой руды» № 2062, опубликованном 15.03.2017 Бюл. № 8 [5, с. 1], и ее практическая значимость позволяют сделать вывод о соответствии современному научно-техническому уровню.

Автор выражает глубокую признательность доктору технических наук, профессору Мамяченкову С.В. (УРФУ им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия), кандидату химических наук, ассоциированному профессору Серой Н.В., доктору технических наук РФ, доктору PhD Самойлову В.И. за ценные рекомендации и поддержку при подготовке диссертационной работы.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Кубасов В.Л. Гидрометаллургия цинка. Процессы выщелачивания. – М.: Руда и Металлы, 2007. – 120 с.
- 2 Полтаева А., Мягкова А. Разработка рационального способа выщелачивания иранской цинковой окисленной руды. – Усть-Каменогорск: ВНИИцветмет, 1972. – 52 с.
- 3 Технология производства цинка // Производство и потребление цинка [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://sdamzavas.net/3-43747.html>
- 4 Пат. 2208059 РФ. Способ переработки окисленной цинковой руды / Гуляшинов А.Н., Антропова И.Г., Калинин Ю.О., Хантургаева Г.И. опубл. 10.07.2003 Бюл. № 19.
- 5 Инновационный патент № 26393 РК. Способ переработки оксидной цинксодержащей руды / Шевко В.М., Бишимбаев В.К., Сержанов Г.М., Тулеев М.А. опубл. 15.11.2012. Бюл. № 11.
- 6 Инновационный патент № 20807 РК. Способ переработки оксидной необогатимой цинк-свинцово-содержащей руды / Шевко В.М., Капсалямов Б.А., Бишимбаев В.К., Картбаев С.К., Колесников А.С. и др. опубл. 16.02.2009. Бюл. № 2.
- 7 Клебанов О.Б., Шубов Л.Я., Щеглова Н.К. Справочник технолога по обогащению руд цветных металлов. – М.: Недра, 1974.
- 8 Шифрин Г.Н. Metallургия свинца и цинка. – М.: Metallургия, 1982. – С. 115-118.
- 9 V. Shevko, G. Karataeva, M. Tuleev, A. Badikova, D. Amanov, A. Abzhanova. Complex electrothermal processing of an oxide zinc-containing ore of the Shaymerden deposit // Physicochemical Problems of Mineral Processing. Vol. 54(3). 2018. P. 955-964. DOI: 10.5277/ppmp1897.
- 10 V.M. Shevko, A.A. Zharmenov, D.K. Aitkulov, A.Zh. Terlikbaeva. Complex processing of oxidized copper and zinc oxide ores with simultaneous production of several products // Physicochemical Problems of Mineral Processing. Vol. 57(1). 2021. P. 226-249. DOI: 10.37190/ppmp/131091.
- 11 А.с. 1763499 СССР. Способ гидрометаллургического получения цинка / Бородай Ю.К., Коноваленко Л.И., Мягкий Д.Д., Резников Ю.Н. и др.; опубл. 23.09.1992, Бюл. № 35.
- 12 Пат. 2138570 РФ. Способ гидрометаллургического получения оксида цинка / Нечаев И.И., Артющик В.А., Фазакаш И., Войта Л. и др. опубл. 27.09.1999 Бюл. № 19.
- 13 Пат. 2400547 РФ. Способ переработки свинец-цинксодержащих руд Борисов В.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. опубл. 27.09.2010 Бюл. № 27.
- 14 Темешева Ж.К. Физико-химические исследования процесса выщелачивания цинксодержащих руд месторождения «Шаймерден»: дис. ... магистра металлургии. – Усть-Каменогорск: ВКГТУ, 2015. – 80 с.
- 15 Metallургический бюллетень // Информационно-аналитический журнал [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.metalbulletin.ru>.

- 16 Лыкасов А.А., Рысс Г.М., Власов В.Н. *Металлургия цинка*. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2009. – 69 с.
- 17 Романтеев Ю.П., Федоров А.Н., Быстров С.В. *Металлургия цинка и кадмия*. – М.: МИСиС, 2006. – 193 с.
- 18 Ramazanova R.A., Seraya N.V., Bykov R.A., Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S. Features of Shaimerden deposit Oxidized zinc ore leaching // *Metallurgist*. Nos. 5-6. Vol. 60. 2016. P. 629–634.
- 19 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.
- 20 Рамазанова Р.А., Серая Н.В., Быков Р.А. Проблема переработки низкосортных окисленных и смешанных цинковых руд // *Материалы международной научно-практической конференции*. – Алматы, 2014. – С. 507-509.
- 21 Студопедия // Основные способы извлечения цинка из сырья, Характеристика рудного цинкового сырья [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.studopedia.ru>.
- 22 Антропова И.Г. Физико-химические и технологические основы сульфидизирующего обжига окисленной свинцово-цинковой руды в атмосфере перегретого водяного пара: автореферат, дис. ... канд. техн. наук. – Улан-Удэ, 2005. – С. 4.
- 23 Снурников А.П. *Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии*. – М.: Металлургия, 1986. – 384 с.
- 24 Mei Yang, Wending Xiao, Xiang Yang and Patrick Zhang. Processing Mineralogy Study on Lead and Zinc Oxide Ore in Sichuan // *Metals*. 2016, 6, 93. P. 1–7.
- 25 Borg, G. A Review of Supergene Nonsulphide Zinc (SNSZ) Deposits-the 2014 Update. In *Current Perspectives of Zinc Deposits*; Archibald, S.M., Piercey, S.J., Eds // *Irish Association for Economic Geology*: Dublin, UK. 2015. P. 123–147.
- 26 Dong-sheng He, Yun Chen, Ping Xiang, Zheng-jun Yu, and J.H. Potgieter. Study on the pre-treatment of oxidized zinc ore prior to flotation // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. Vol. 25. Number 2. 2018. P. 117–120.
- 27 Куликов Б.Ф., Зуев В.В., Вайншенкер И.А., Митенков Г.А. *Минералогический справочник технолога-обогапителя*. 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Недра, 1985. – 264 с.
- 28 Методические рекомендации по применению классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твёрдых полезных ископаемых. Свинцовые и цинковые руды. – М.: ФГУ ГКЗ, 2007. – 40 с.
- 29 Минералы цинка // Центр информации [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org>
- 30 Живописцев В.П., Селезнева Е.А. *Аналитическая химия цинка*. – М.: Наука, 1975. – 200 с.
- 31 Григорьев В.М., Оникиенко Л.Д., Пилипенко Г.Н., Яковлев П.Д. *Лабораторный практикум по геологии полезных ископаемых: Л 12 Учеб.*

пособие для вузов. – М.: Недра, 1992. – 172 с.

32 Каталог минералов // Центр информации [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.catalogmineralov.ru/mineral/hemimorphite.html>.

33 Новые способы переработки цинксодержащего сырья за рубежом // Производство тяжелых цветных металлов: обзор. информ. – М.: ЦНИИЭИЦМ, 1984. – Вып. 1. – 43 с.

34 Северная Родезия // Полезные ископаемые [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://geo-nature.ru/severnaya-rodeziya-poleznye-iskopaemye/>

35 Полезные ископаемые СССР // Минеральные ресурсы, месторождения свинца и цинка, стратиформные месторождения [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://rosmotrel.net/karatau2011/minres.html>.

36 Паленова Е.Е., Белогуб Е.В. Минералогия друзовых окисленных цинковых руд месторождения Шаймерден: минералогические музеи. – СПб., 2008. – С. 231-233 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.minsoc.ru/FilesBase/2010-1-85-0.pdf>.

37 Скорпион цинк: Современные данные о рафинировании цинка // Центр информации [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://jgnoinski@skorpionzinc.com.na>.

38 Месторождение Mehdiabad (Иран) цинксодержащей руды // Центр информации [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://geonews.com.ua/news/detail/iran-union-resources-nashla-bogatuuy-5742>.

39 Горная энциклопедия в составе БСЭ // Центр информации [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.mining-enc.ru>.

40 Абрамов А.А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов, книга 1. – М.: МГГУ, 2005. Т. 3. – 575 с.

41 Абрамов А.А. Переработка окисленных руд. – М.: Наука, 1985. – 232 с.

42 Абрамов А.А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов. Рудоподготовка и Cu, Cu-Py, Cu-Fe, Mo, Cu-Mo, Cu-Zn руды, книга 1. – М.: МГГУ, 2005. Т. 3. – 575 с.

43 Матвеев Ю.Н., Стрижко В.С. Технология металлургического производства цветных металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 368 с.

44 Алгебраистова Н. К., Кондратьева А.А. Технология обогащения руд цветных металлов: конспект лекций. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – 283 с.

45 Абрамов А.А. Собрание сочинений: Т. 8. Флотация. Сульфидные минералы: учебное пособие. – М.: Горная книга, 2013. – Т. 8. – 704 с.

46 Абрамов А.А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов: учебное пособие для вузов: в 2 кн. Рудоподготовка и Cu, Cu-Py, Cu-Fe, Mo, Cu-Mo, Cu-Zn руды, Кн. 1. – М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2005. – 575 с.

47 Кузнецова И.Н. Повышение эффективности флотации сфалерита на основе оптимизации степени окисления бутилового ксантогената: дис. ... канд. техн. наук. – Москва, 2008.

48 Николаев А.А., Со Ту, Горячев Б.Е. Исследование закономерностей кинетики флотации неактивированного сфалерита композициями сульфгидрильных собирателей флотометрическим методом // Горный информационно-

аналитический бюллетень. 2015.

49 Глембоцкий Е.А, Анфимова Е.А. Флотация окисленных руд цветных металлов. – М.: Недра, 1966. – 250 с.

50 Стендер В.В. Прикладная электрохимия. – Харьков: Издательство Харьковского ордена трудового красного знамени государственного университета им. А.М. Горького. – 1961. – 541 с.

51 Орлов А.К. Металлургия свинца и цинка: учебное пособие. – СПб.: Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет), 2004. – 71 с.

52 Пирометаллургическая схема получения цинка // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://sdamzavas.net/3-43748.html>.

53 Уткин Н.И. Metallургия цветных металлов. – М.: Metallургия, 1985. – 432 с.

54 Студопедия // Дистилляция цинка из агломерата [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://studopedia.ru/3\\_55056\\_distillyatsiya-tsinka-iz-aglomerata.html](https://studopedia.ru/3_55056_distillyatsiya-tsinka-iz-aglomerata.html).

55 Пат. РФ 2284361. Шихта для вельцевания цинксодержащих материалов / Л.А. Казанбаев, П.А. Козлов, А.В. Колесников и др.; опубл. 2006, Бюл. № 27.

56 Пат. РФ 2509815. Шихта для вельцевания цинк-свинцеоловосодержащих материалов / П.А. Козлов, А.М. Панышин, А.В. Затонский и др.; опубл. 2014, Бюл. № 8.

57 Пат. РФ 2329312. Способ переработки железоцинксодержащих материалов / В.Г. Мизин, И.Е. Сперкач, Е.А. Самсиков и др.; опубл. 2008, Бюл. № 20.

58 Пат. РФ 2150525. Способ вельцевания цинковых кеков / Л.А. Казанбаев, П.А. Козлов, А.В. Колесников и др.; опубл. 2000, Бюл. № 16.

59 Мельник М.А. Физико-химические основы и комплексная хлоридная технология переработки цинк-олигонитовых руд Жайремского месторождения: автореферат дис. ... канд. техн. наук – Шымкент, 1992. – 18 с.

60 Капсалямов Б.А. Разработка теоретических основ и технологии получения ферросплавов из труднообогатимых руд и техногенного сырья с извлечением цветных металлов: автореферат дис. ... докт. техн. наук, город, 2010. – 32 с.

61 Романтеев Ю.П., Федоров А.Н., Быстров С.В. Metallургия цинка и кадмия. – М.: МИСиС, 2006. – 193 с.

62 Клушин Д.Н., Серебренникова Э.Я. и др. Кипящий слой в цветной металлургии. – М.: Metallургия, 1978. – 280 с.

63 Кучин Г.М. Обжиг цинковых концентратов в кипящем слое. – М.: Metallургия, 1966. – 75 с.

64 Серебренникова Э.Я. Обжиг сульфидных материалов в кипящем слое. – М.: Metallургия, 1982. – 111 с.

65 Снурников А.П. Гидрометаллургия цинка. – М.: Metallургия, 1981. – 384 с.

66 Выщелачивание огарка и возгонов. Электроосаждение цинка. Часть 1., Учебное пособие ОАО Казцинк, Усть-Каменогорск, 2003. – 80 с.

67 Выщелачивание огарка и возгонов. Электроосаждение цинка. Часть 2., Учебное пособие ОАО Казцинк, Усть-Каменогорск, 2003. – 80 с.

68 Козлов П.А. Вельц-процесс. – М.: Руда и металлы, 2002. – 176 с.

69 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. – С. 124-130.

70 Рамазанова Р.А., Самойлов В.И., Серая Н.В., Мамяченков С.В. Способы сернокислотного выщелачивания окисленных цинковых руд различных месторождений // *Материалы XIII международной научной и практической конференции. Научные горизонты – 2018. г. Шиффелд, 2018.* – С. 58-67.

71 Абрамов А.А. Переработка окисленных руд. – М.: Наука, 1985. – 232 с.

72 Абрамов А.А. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых. Технология обогащения полезных ископаемых. – М.: МГГУ, 2004. – Т. 2. – 510 с.

73 Тянь В.Д., Митряева Н.М. Саденов М.А. и др. Цинковые хемогенные карбонатные руды Жайрема. – *Известия АН РК*, 1992. – №4. – С. 28-35.

74 E. Abkhoshk, E. Jorjani, M. S. Al-Narahsheh, F. Rashchi, M. Naazeri. Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores // *Hydrometallurgy. Vol. 149. 2014. P. 153–167.*

75 Hong Yong Sohn. *Hydrometallurgical Principles // Encyclopedia. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. 2017.*

76 Новые способы переработки цинксодержащего сырья за рубежом: Обз. инф. Производство тяжелых цветных металлов. – М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1974. – Вып. 1. – 44 с.

77 Sajjad Maghfouri, Mohammad Reza Hosseinzadeh, Abdorrahman Rajabi, Flavien Choulet. A review of major non-sulfide zinc deposits in Iran // *Geoscience Frontiers. Vol. 9. Issue 1. 2018. P. 249–272.*

78 Maria Boni, Nicola Mondillo. The «Calamines» and the «Others»: The great family of supergene nonsulfide zinc ores // *Ore Geology Reviews. Vol. 67. 2015. P. 208–233.*

79 Каталог минералов // *Минералы и горные породы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.catalogmineralov.ru>.*

80 Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Кубасов В.Л., Колесников А.В. Гидрометаллургия цинка. Очистка растворов и электролиз. – М.: Руда и Металлы, 2006. – 176 с.

81 Комков Н.М., Луганов В.А. Особенности фазовых превращений при обжиге низкосортных цинковых сульфидных концентратов. – Усть-Каменогорск: ВКГТУ, 2008. – 293 с.

82 Комков Н.М., Луганов В.А. Особенности обжига цинковых сульфидных концентратов с повышенным содержанием примесей. – Усть-Каменогорск: ТЕХЦЕНТР, 2005. – 360 с.

83 Комков Н.М., Луганов В.А. Обжиг сульфидных цинковых концентратов. – Усть-Каменогорск: ВКГТУ, 2004. – 387 с.

84 Карлов В.И. Технологические расчёты по металлургии цинка. – Владикавказ, Издательство СКГТУ «Терек», 2002. – 48 с.

85 Лакерник М.М., Пахомова Г.Н. Металлургия цинка и кадмия: учебное пособие. – М.: Металлургия, 1969. – 488 с.



- 86 Булатов К.В. Плавка-конвертирование медно-свинцово-цинковых концентратов: дис. ... канд. техн. наук – Екатеринбург, 2015. – 140 с.
- 87 Жарменов А.А. Комплексная переработка минерального сырья Казахстана: в 10 т. – Алматы: [б. и.], 2008. – Т.2. – 462 с.
- 88 Набойченко С.С. Автоклавная переработка медно-цинковых и цинковых концентратов. – М.: Металлургия, 1989. – 111 с.
- 89 Пат. РФ 2179194. Способ гидрометаллургического получения оксида цинка / В.С. Анашкин, А.Н. Бухаров, В.П. Горбачевский и др.; опубл. 2002, Бюл. №4.
- 90 Маргулис А.Е. О поведении кремнезёма при выщелачивании окисленных материалов в гидрометаллургии цинка. – М.: Цветные металлы, 1983. – №1. – С. 3-5.
- 91 Файнсберг С.Ю., Филиппова Н.А. Анализ руд цветных металлов. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 871 с.
- 92 Христофоров Б.С. Поведение мореснетита при определении форм соединений цинка в рудах // Сборник трудов ВНИИцветмета. – М.: Metallurgizdat, 1959. – №5. – С. 156-157.
- 93 Остапенко П.Е. Технологическая оценка минерального сырья: справочник / под ред. П.Е. Остапенко. – М.: Недра, 1990. – 272 с.
- 94 Марченко Н.В. Металлургия тяжелых цветных металлов. – Красноярск.: ИПК, СФУ, 2009. – 394 с.
- 95 Тарасов А.В., Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Тимошенко Э.М. Гидрометаллургическая переработка цинкового сульфидного сырья // Цветная металлургия. – 2005. – №4. – С. 24-29.
- 96 Шифрин Г.Н. Металлургия свинца и цинка. – М.: Металлургия, 1982. – С. 115-118.
- 97 Снурников А.П. Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1986. – 384 с.
- 98 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.
- 99 Руды и концентраты цветных металлов. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения влаги. Межгосударственный стандарт. М.: Стандартинформ, 2010. – 20 с.
- 100 Митрофанов С.И. Исследование полезных ископаемых на обогатимость. – М.: Госгортехиздат, 1963. – 518 с.
- 101 Олевский В.А. Размольное оборудование обогатительных фабрик. – М.: Госгортехиздат, 1986. – 447 с.
- 102 Файнсберг С.Ю., Филиппова Н.А. Анализ руд цветных металлов. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 871 с.
- 103 Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа. – М.: Химия, 1971. – 375 с.
- 104 Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1965. – 975 с.
- 105 Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: МГУ, 1976. – 224 с.

106 Рамазанова Р.А., Серая Н.В., Быков Р.А., Куленова Н.В., Ван Е.Ю. «Шаймерден» кенорнының тотыққан мырыш кенінің заттық құрамын зерттеу // Вестник КазНТУ. – 2015. – №5. – С. 423-430.

107 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.

108 Рамазанова Р.А., Серая Н.В., Быков Р.А. Проблема переработки низко-сортных 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.

109 Куликов Б.Ф., Зуев И.А., Вайншенкер И.А., Митенков Г.А. Минералогический справочник технолога-обогапителя. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Недра, 1985. – 264 с.

110 M. R. Bissengaliyeva, N. S. Bekturganov, D. B. Gogol. Thermodynamic characteristics of a natural zinc silicate hemimorphite. Researches by the method of low-temperature adiabatic calorimetry and quantum chemical computation of vibrational states. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2010) 101: 49-58. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0852-3>.

111 Edgar Dachs, Charles A. Geiger. Heat-capacity behaviour of hemimorphite,  $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ , and its dehydrated analogue  $Zn_4Si_2O_7(OH)_2$ : A calorimetric and thermodynamic investigation of their phase transitions. European Journal of Mineralogy, 2009. 21(5):971-983. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2009/0021-1975>.

112 B. Terry, A. J. Monhemius. Acid Dissolution of Willemite ( $(Zn,Mn)_2 SiO_4$ ) and Hemimorphite ( $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ ). Metallurgical Transactions B. 1983. Volume 14 B, Pages: 335-346.

113 M.R. Bissengaliyeva, D.B. Gogol, Sh.T. Taimassova, N.S. Bekturganov. Experimental determination of thermodynamic characteristics of smithsonite. The Journal of Chemical Thermodynamics Volume 51, August 2012, Pages 31-36. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.02.028>.

114 Wolfgang Preis, Erich Ko'nigsberger, and Heinz Gamsja'ger. Solid-Solute Phase Equilibria in Aqueous Solution. XII. Solubility and Thermal Decomposition of Smithsonite. Journal of Solution Chemistry, Volume 29, No. 7, 2000, Pages 605-618.

115 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. <https://doi.org/10.3303/CET2188193>.

116 Оспанов Х.К. Общие принципы прогнозирования различия реакционной способности минералов и «растворителей» в условиях переработки минерального сырья: учеб. пособие. – Алматы: ТОО BTS paper, 2012. – 368 с.

117 Оспанов Х.К. Термодинамика и кинетика гетерогенных (неравновесных) химических процессов: учеб. пособие / под ред. Х. К. Оспанова. – 2-е изд. перераб. и доп. – Алматы: Комплекс, 2006. – 328 с.

- 118 Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. – М.: Атомиздат, 1976. – 240 с.
- 119 Abdel-Aal, E.A. (2000). Kinetics of sulfuric acid leaching of low-grade zinc silicate ore. *Hydrometallurgy*, 55(3): 247–254. [https://doi.org/10.1016/s0304-386x\(00\)00059-1](https://doi.org/10.1016/s0304-386x(00)00059-1).
- 120 Erkan Guler. Pressure acid leaching of sphalerite concentrate. Modeling and optimization by response surface methodology. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2016; 52(1) :479–496. <https://doi.org/10.5277/ppmp160139>.
- 121 Агеев Н.Г., Набойченко С.С. *Металлургические расчеты с использованием пакета прикладных программ HSC CHEMISTRY: учебное пособие.* – Екатеринбург.: Изд-во Урал. Ун-та, 2016. – 124 с.
- 122 Kozlov P. *The Waelz Process.* – Moscow.: Ore and Metals, 2003. – 160 p.
- 123 Evdokimov, S.I., Pan'shin, A.M. (2009). Selecting the concentration technology of clinker using the Waelz process on zinc cakes. *Russ. J. Non-ferrous Metals* 50: 81–88. <https://doi.org/10.3103/S1067821209020023>.
- 124 Hongsheng Xu, Chang Wei, Cunxiong Li, Zhigan Deng, Minting Li, Xingbin Li. (2014). Kinetic Study and Mathematical Model of Hemimorphite Dissolution in Low Sulfuric Acid Solution at High Temperature. *Metallurgical and Materials Transactions B.*, 45(5): 1622-1633. <https://doi.org/10.1007/s11663-014-0108-x>.
- 125 Вольдман Г. Зеликман А. *Теория гидрометаллургических процессов: учебное пособие для вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Интернет Инжиниринг, 2003. – 464 с.*
- 126 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. *Metalurgija*, Vol. 60, Nos. 1-2, 2021. p. 113–116. <https://hrcak.srce.hr/246104>.
- 127 N. Dhawan, M. Sadegh Safarzadeh, M. Birinci. Kinetics of Hydrochloric Acid Leaching of Smithsonite // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2011. Vol. 52. No. 3, P. 209-216.
- 128 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. *Metalurgija*, Vol. 60, Nos. 3-4, 2021. p. 407–410. <https://hrcak.srce.hr/256122>.
- 129 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, P. 169-175.
- 130 Чантурия Е. Л., Иванова Т. А., Зимбовский И. Г. О повышении селективности флотации сульфидов колчеданных руд // *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. 2013. – № 1. – С. 146-152.
- 131 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.
- 132 Татаркин А.И., Брянцева О.С., Дюбанов В.Г. Оценка влияния новых технологий на изменение цепочек создания стоимости при переработке цинксодержащего техногенного сырья // *Экономика региона*. 2014. №4.
- 133 Колмаков А.А., Садилова Л.Г., Спектор О.В. *Расчеты технологических процессов в металлургии свинца и цинка: Учеб. пособие / М-во общ. и проф. образования РФ. Краснояр. гос. акад. цв. металлов и золота. - Красноярск, 1998. - 120 с.*

**ПРИЛОЖЕНИЕ А**  
**Патентные исследования**

Таблица – Результаты патентного поиска

| Название и номер патента, дата публикации  | Авторы  | Патентообладатель   | Формула изобретения   |
|--|---|---|---|
| 1  | 2   | 3   | 4   |
| Способ переработки окисленной цинковой руды<br>№ 2208059<br>10.07.2003 Бюл. №19  | Гуляшинов А.Н.,<br>Антропова И.Г.,<br>Калинин Ю.О.,<br>Хантургаева Г.И.                 | Байкальский институт природопользования СО РАН  | 1. Способ переработки окисленной цинковой руды, включающий сульфидизирующий обжиг окисленной цинковой руды с сульфидизатором, отличающийся тем, что обжиг осуществляют в атмосфере водяного пара при температуре 923-973 К.<br>2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве сульфидизатора используют некондиционный пиритный концентрат с содержанием серы не ниже 40 %.   |
| Способ переработки оксидной необогатимой цинк-свинцоводержащей руды<br>№ 20807<br>Инновационный патент РК. 16.02.2009. Бюл.№2. | Шевко В.М.,<br>Капсалямов Б.А.,<br>Бишимбаев В.К.,<br>Картбаев С.К.,<br>Колесников А.С. | РГКП "Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова" Министерства образования и науки РК" | Способ переработки оксидной необогатимой цинк-свинцоводержащей руды электроплавкой в присутствии кокса с отгонкой цинка, свинца и получением ферросплава, отличающийся тем, что процесс проводят в присутствии смеси кокса и длиннопламенного некоксуемого угля при расходе 13-21 % кокса и 29-37 % угля от массы руды и отношении угля к коксу, равном 1,38-2,84.  |
| Способ переработки окисленных свинцово-цинковых руд<br>№2782839<br>03.11.2022 Бюл. № 31  | Антропова И.Г.,<br>Меринов А.А.,<br>Гуляшинов П.А.                                      | ФГБУН Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (БИП СО РАН)  | Способ переработки окисленных свинцово-цинковых руд, включающий сульфидизирующий обжиг окисленных свинцово-цинковых руд с сульфидизатором в атмосфере водяного пара, отличающийся тем, что в качестве сульфидизатора используют сульфидную свинцово-цинковую руду, в том числе труднообогатимую, того же месторождения с содержанием серы пиритной 100-150 % от суммарного содержания свинца и цинка в окисленной руде. |

Продолжение таблицы

|   |  |  |  |
|---|--|--|--|
| <p>Способ гидрометаллургического получения оксида цинка № 2138570<br/>27.09.1999 Бюл. № 19.</p> | <p>Нечаев И.И.,<br/>Артющик В.А.,<br/>Фазакаш И.,<br/>Войта Л.</p>                             | <p>Нечаев И.И., Артющик В.А., Фазакаш И., Войта Л.</p>   | <p>1. Способ гидрометаллургического получения оксида из цинксодержащих силикатных материалов, включающий выщелачивание исходного материала раствором едкого натра, фильтрацию, обескремнивание цинкатного раствора оксидом кальция с последующим выделением из него оксида цинка, его отделение и сушку, отличающийся тем, что исходный материал измельчают до крупности менее 0,074 мм, выщелачивают раствором едкого натра в автоклаве, отфильтрованный остаток от выщелачивания смешивают с оксидом кальция, спекают в присутствии свободного едкого натра, спек измельчают до крупности менее 0,044 мм и выщелачивают раствором едкого натра, затем промытый остаток от выщелачивания обрабатывают серной кислотой при рН 1,0-1,5, раствор нейтрализуют до рН 4,3-4,5 и отфильтровывают осадок, а отфильтрованный кислый раствор объединяют со щелочными обескремненными растворами и промывными водами, поддерживая концентрацию едкого натра в объединенном растворе 80-170 г/л, и выделяют из него оксид цинка.<br/>2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что спекание осуществляют при температуре 850-1000 °С, соотношении CaO: SiO<sub>2</sub>, равном (1-1,5):1 и содержании свободного едкого натра 5-10 мас.%.<br/>3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что выщелачивание опека ведут обратным раствором при концентрации едкого натра 270-350 г/л, Т:Ж=1:(3-6) и температуре 80-100 °С.</p> |
| <p>Способ переработки оксидной цинксодержащей руды №26393<br/>15.11.2012 Бюл. №11</p>           | <p>Шевко В.М.,<br/>Бишимбаев В.К.,<br/>Сержанов Г.М.,<br/>Колесников А.С.,<br/>Тулеев М.А.</p> | <p>РГКП "Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова" Министерства образования и науки РК"</p> | <p>Способ переработки оксидной цинксодержащей руды электроплавкой в присутствии кокса, отличающийся тем, что процесс проводят с одновременным получением в электропечи карбида кальция, ферросилиция и цинксодержащих возгонов при отношении CaO/SiO<sub>2</sub> в шихте, равном 1,8-3,2.</p>  |

Продолжение таблицы

|   |  |   |   |
|---|--|---|---|
| <p>Способ получения оксида цинка из руды № 024717<br/>31.10.2016</p>                  | <p>Шоу Реймонд Уолтер (AU)</p>                     | <p>МЕТАЛЛИК УЭЙСТ СОЛЮШНЗ ПТИ ЛТД. (AU)</p>   | <p>Способ извлечения оксида цинка из цинковой руды, включающий стадии выщелачивания цинковой руды щелочным выщелачивателем, содержащим водную смесь <math>\text{NH}_3</math> и <math>\text{NH}_4\text{Cl}</math> или ионный эквивалент, имеющим концентрацию <math>\text{NH}_4\text{Cl}</math> от приблизительно 10 до 150 г/л <math>\text{H}_2\text{O}</math> и концентрацию <math>\text{NH}_3</math> от 20 до 250 г/л <math>\text{H}_2\text{O}</math>, для получения содержащего цинк продукта выщелачивания и твердого остатка, отгонки аммиака из продукта выщелачивания для получения подвергнутого отгонке щелока, который включает содержащий цинк осадок, причем подвергнутый отгонке щелок имеет концентрацию <math>\text{NH}_3</math> от 7 до 30 г/л <math>\text{H}_2\text{O}</math>, отделения содержащего цинк осадка от подвергнутого отгонке щелока и превращения извлеченного содержащего цинк осадка в оксид цинка с использованием по меньшей мере одной из стадий: обжига содержащего цинк осадка при температуре от 400 до 900 °С или гидролиза содержащего цинк осадка в воде, имеющей температуру от 80 до 300 °С.</p> |
| <p>Способ переработки свинец-цинксодержащих руд №2400547<br/>27.09.2010 Бюл. № 27</p> | <p>Борисов В.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И.</p> | <p>Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Томский политехнический университет</p> | <p>Способ переработки цинковых руд, включающий обработку с использованием хлорида аммония, получение раствора хлоридов, извлечение из раствора цинка, отличающийся тем, что обработке подвергают сульфидные, окисленные или смешанные цинк-свинец-содержащие руды с использованием хлорида аммония в твердом виде в количестве 100-130 % от стехиометрического соотношения при температуре 200-320 °С, получение раствора хлоридов осуществляют выщелачиванием водой образовавшейся смеси хлоридов, из полученного раствора отделяют железо в виде гидроксида при pH 4, после отделения железа извлекают цинк в виде гидроксида цинка добавлением аммиака в раствор до pH 7, и полученные гидроксиды прокачивают до оксидов, а из остатка водного выщелачивания извлекают свинец в виде хлорида выщелачиванием раствором хлорида натрия с концентрацией 300-320 г/л при температуре 70-95 °С.</p>   |

Продолжение таблицы

|  |   |   |   |
|--|---|---|---|
| <p>Способ переработки бедных окисленных цинковых руд и концентратов с извлечением цинка, марганца, железа, свинца, серебра, кальция и двуокиси кремния<br/>№ 2441930<br/>10.02.2012 Бюл. № 4</p> | <p>Маматкулов Х.,<br/>Цой Ю.Н.,<br/>Ким Л.Д.,<br/>Маматкулов П.Х.,<br/>Вежливцев А.А.,<br/>Туляганов Ш.Р.,<br/>Мавланкулов Р.К.</p> | <p>Маматкулов Хушвахт</p>                                       | <p>Способ переработки бедных цинковых окисленных руд и концентратов с извлечением цинка, марганца, железа, свинца, серебра, кальция и двуокиси кремния, включающий дробление, измельчение, выщелачивание, осаждение из растворов вышеуказанных компонентов, при этом выщелачивание ведут стадийно: на первой и второй стадиях выщелачивают раствором серной кислоты в присутствии восстановителя при окислительно-восстановительном потенциале <math>\varphi</math> на первой стадии при <math>\varphi=380-420</math> мВ, на второй стадии при <math>\varphi=420-460</math> мВ, на третьей стадии выщелачивают аммиачно-карбонатным раствором состава (<math>\text{г/дм}^3</math>) <math>60-110 \text{ NH}_3</math> общ. и <math>30-65 \text{ CO}_2</math> общ., на четвертой стадии - азотной кислотой <math>\text{HNO}_3</math>, на пятой стадии проводят сульфатизирующий обжиг с <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> конц. с последующим водным выщелачиванием, на шестой стадии - водным раствором фторида аммония кислого <math>\text{NH}_4\text{HF}_2</math>, полученные растворы подвергают очистке и проводят из них осаждение цинка, марганца, железа, свинца, серебра, кальция, двуокиси кремния, сульфата натрия, нитрата аммония.</p> |
| <p>Способ получения оксида цинка из окисленной цинко-содержащей руды<br/>№ 32398<br/>29.09.2017, бюл. №18</p>  | <p>Найманбаев М.А.,<br/>Онаев М.И.,<br/>Зайцев А.В.,<br/>Тертышников М.С.,<br/>Лохова Н.Г.,<br/>Малдыбаев Г.К.</p>                  | <p>Акционерное общество "Институт металлургии и обогащения"</p> | <p>Способ получения оксида цинка из окисленной цинкодержащей руды, включающий смешение руды с флюсом, содержащим оксиды железа, и вельцевание смеси с углеродсодержащим восстановителем с получением цинковых возгонов, отличающийся тем, что в качестве флюса используют пыли электросталеплавильного передела черной металлургии, при этом железистый модуль поддерживают в пределах 0,5-0,75.</p>  |
| <p>Извлечение металлов из окисленных металл-содержащих материалов<br/>№WO 2005/093107 A1<br/>06.10.2005 Бюл.ЕАВ20803</p>   | <p>Мойес Джон,<br/>Хауллис Фрэнк,<br/>Тонг Эндрю.</p>   | <p>ИНТЭК ЛТД</p>  | <p>1. Способ извлечения целевого металла из окисленного металлсодержащего материала, включающий стадии, на которых на стадии получения кислоты добавляют серную кислоту в раствор, включающий галогенид металла, для образования кислого водного галогенидного раствора;</p>  |

Продолжение таблицы

|  |  |  |  |
|--|--|--|--|
|  |  |  | <p>на стадии выщелачивания, которая является отдельной от стадии получения кислоты, выщелачивают окисленный металлсодержащий материал кислым водным галогенидным раствором для выщелачивания целевого металла в раствор;</p> <p>подают раствор со стадии выщелачивания на стадию извлечения целевого металла, на которой целевой металл извлекают из раствора, пока галогенид металла сохраняется в растворе; и</p> <p>возвращают раствор с галогенидом металла в нем со стадии извлечения целевого металла на стадию получения кислоты.</p> <p>2. Способ по п.1, в котором металлом раствора галогенида металла является металл, который образует осадок с сульфатным анионом серной кислоты, так что с образованием кислого водного галогенидного раствора на стадии образования кислоты галогенводородная кислота образуется вместе с осадком сульфата металла.</p> <p>3. Способ по п.2, в котором металлом раствора галогенида металла является кальций с тем, чтобы осадком сульфата металла был сульфат кальция.</p> |
|--|--|--|--|



## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Свидетельство о государственной регистрации

КАЗАКСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

**СВИДЕТЕЛЬСТВО**  
**О ВНЕСЕНИИ СВЕДЕНИЙ В ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РЕЕСТР**  
**ПРАВ НА ОБЪЕКТЫ, ОХРАНЯЕМЫЕ АВТОРСКИМ ПРАВОМ**

№ 34238 от «31» марта 2023 года

Фамилия, имя, отчество, (если оно указано в документе, удостоверяющем личность) автора (ов):  
**РАМАЗАНОВА РАЙГУЛЬ АМАНГЕЛЬДИНОВНА**

Вид объекта авторского права: **произведение науки**

Название объекта: **СПОСОБ СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКИСЛЕННОЙ ЦИНКОВОЙ РУДЫ**

Дата создания объекта: **30.03.2023**





Құжат тұлғасына қатысты: <http://www.kazpatent.kz/ru> сайтының  
"Авторлық құқық" Бөлімінде тексеруге болады. <https://copyright.kazpatent.kz>

Подлинность документа возможно проверить на сайте [kazpatent.kz](http://kazpatent.kz)  
в разделе «Авторское право» <https://copyright.kazpatent.kz>

Подписано ЭЦП Е. Оспанов



## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### Акт внедрения в учебный процесс

УТВЕРЖДАЮ:

Член правления-проректор  
по академическим вопросам  
ВКТУ им. Д. Серикбаева  
Конурбаева Ж.Т.



09 2023 г.

АКТ

об использовании результатов НИР по теме докторской диссертации PhD  
«Физико-химические исследования и разработка гидрометаллургической  
технологии переработки труднообогатимых окисленных цинковых руд»

Мы нижеподписавшиеся,

Начальник управления  
по академической деятельности  
Декан ШМиОПИ  
Председатель комиссии по обеспечению качества

А.Х. Машекенова  
Ж.С. Оналбаева  
М.С. Еркешева

составили настоящий акт в том, что результаты диссертационной работы  
«Физико-химические исследования и разработка гидрометаллургической  
технологии переработки труднообогатимых окисленных цинковых руд»  
докторанта специальности 6D070900 – «Металлургия» Рамазановой Райгуль  
Амангельдиновны внедрены в учебный процесс Школы металлургии и  
обогащения полезных ископаемых при изучении дисциплин: «Металлургия  
свинца, цинка и кадмия» и «Теория гидрометаллургических процессов».

Начальник управления  
по академической деятельности

Декан ШМиОПИ

Председатель комиссии по обеспечению качества

А.Х. Машекенова

Ж.С. Оналбаева

М.С. Еркешева

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

### Акт об использовании результатов НИР

УТВЕРЖДАЮ:

директора по научной  
работе филиала РГП «НЦ КПМС РК»  
«ВНИИцветмет»

А.И. Ананин



2023 г.

#### АКТ

о представлении интересов диссертационной работе  
Рамазановой Райгуль Амангельдиновны на тему  
«Физико-химические исследования и разработка гидрометаллургической  
технологии переработки труднообогатимых окисленных цинковых руд»

настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационной работы Рамазановой Райгуль Амангельдиновны на тему «Физико-химические исследования и разработка гидрометаллургической технологии переработки труднообогатимых окисленных цинковых руд» обладают актуальностью, представляют практический интерес и были использованы при укрупненно-лабораторных испытаниях выщелачивания окисленных цинковых руд. Кроме того, представляют научный интерес по переработке окисленного цинкового сырья в виде рекомендаций расширения сырьевой базы цинковых гидрометаллургических производств, повышения их экономической эффективности и экологической безопасности.

Ученый секретарь  
филиала РГП «НЦ КПМС РК»  
«ВНИИцветмет»

З.К. Тунгушбаева



# ПРИЛОЖЕНИЕ Д

## Патент на изобретение Российской Федерации

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2767385

### Способ переработки окисленной цинковой руды

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта" (БФУ им. И. Канта) (RU)*

Авторы: *Ван Елена Юрьевна (RU), Рамазанова Райгуль Амангельдиновна (KZ), Самойлов Валерий Иванович (KZ), Серая Наталья Владимировна (KZ), Даумова Гульжан Камалбеккызы (KZ), Аубакирова Роза Аблакимоовна (KZ), Азбанбаев Эльдар Муратович (KZ)*

Заявка № 2020135956

Приоритет изобретения 18 февраля 2021 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации 17 марта 2022 г.

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 18 февраля 2041 г.



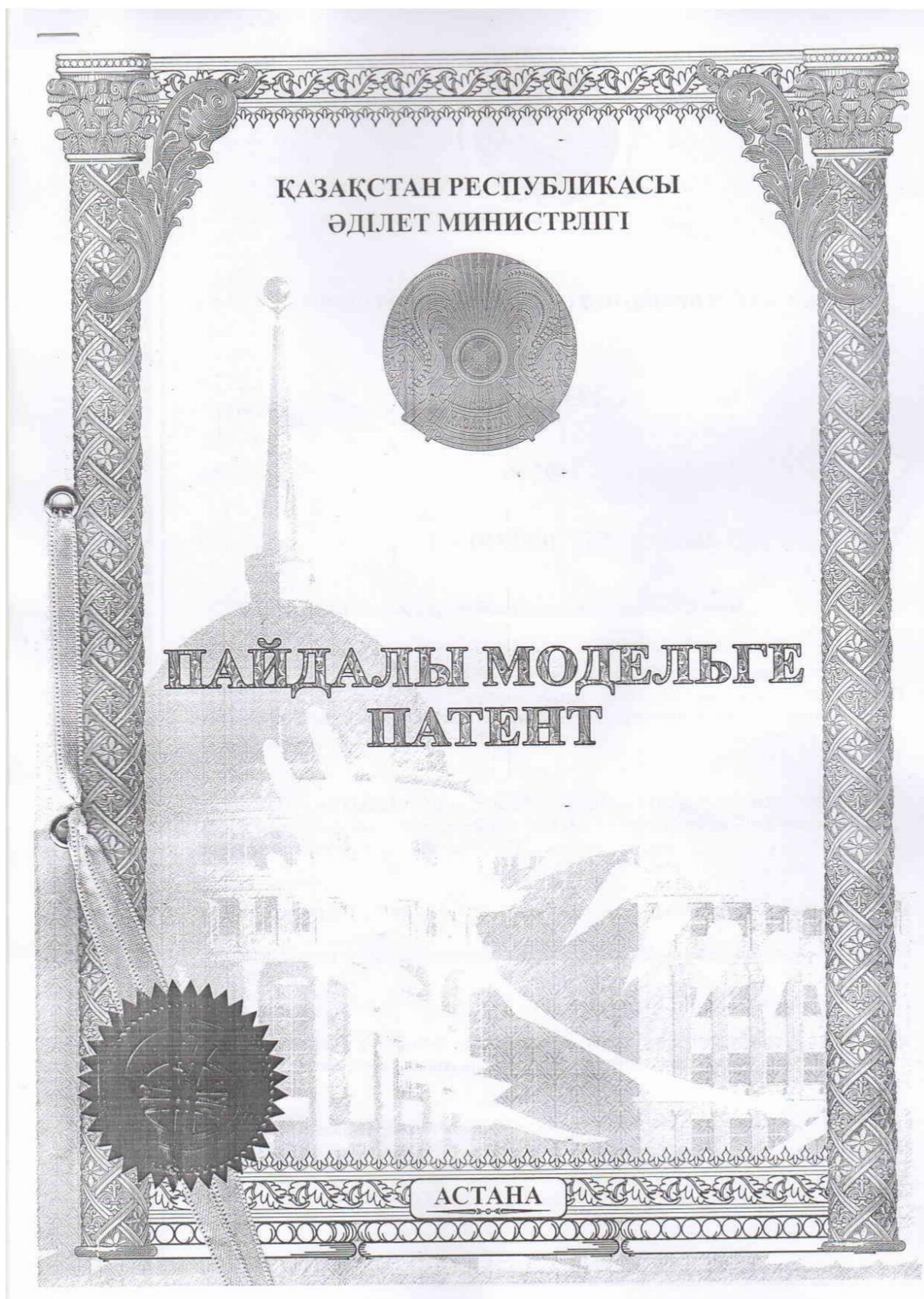
Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Патент Республики Казахстан на полезную модель







ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ӘДІЛЕТ МИНИСТРЛІГІ

№ 96949

## АВТОРДЫҢ КУӘЛІГІ

Рамазанова Райгуль Амангельдиновна (KZ)

және Быков Рудольф Анатольевич (KZ); Ван Елена Юрьевна (KZ); Серая Наталья Владимировна (KZ); Мамяченев Сергей Владимирович (RU)

*пайдалы модельге авторы(лары) болып табылатындығы осымен куәландырылады*

(11) 2062

(54) Тотықан мырыш кенін өңдеу тәсілі

(73) *Патент иеленушісі:* Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің "Д.Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан мемлекеттік техникалық университеті" шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорны (KZ)

(21) 2016/0189.2

(22) 01.04.2016

Қазақстан Республикасы  
Әділет министрінің орынбасары

Э. Əзімова