

**Рамазанова Райгүл Амангелдіқызының**  
**«ҚИЫН БАЙЫТЫЛАТЫН ТОТЫҚҚАН МЫРЫШ КЕНДЕРІН**  
**ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ ӨНДЕУДІҢ**  
**ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ӘЗІРЛЕУ»**

тақырыбындағы 6D070900 – «Металлургия» мамандығы бойынша  
философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін дайындалған

диссертациялық жұмысына

**АҢДАТПА**

**Диссертациялық жұмыстың мақсаты.** Мырыш гидрометаллургиясының шикізат базасын тотыққан мырыш минералдарын өңдеуге тарту арқылы кеңейту мақсатында қиын байытылатын тотыққан мырыш кендерін гидрометаллургиялық өңдеудің технологиясын әзірлеу.

**Зерттеу міндеттері:**

- 1) Тотыққан мырыш кенінің заттық құрамын зерттеу;
- 2) Тотыққан мырыш минералдарының термодинамикалық сипаттамаларын анықтау және олардың реакциялық қабілетін салыстырмалы бағалау;
- 3) Зерттелетін кенді күкірт қышқылымен ерітінділеу процесін термодинамикалық бағалау бойынша теориялық зерттеулер жүргізу;
- 4) Тотыққан мырыш минералдарынан – каламин мен смитсониттен мырышты күкірт қышқылды ерітінділеу кинетикасын зерттеу;
- 5) Зерттелетін кенді күкірт қышқылымен кезеңді ерітінділеу бойынша эксперименттік зерттеулер жүргізу;
- 6) Тотыққан мырыш кенін гидрометаллургиялық өңдеудің технологиялық сұлбасын әзірлеу.

**Зерттеу әдістері:**

Диссертациялық жұмысты орындау кезінде қолданылған зерттеулер мен талдаулардың негізгі әдістеріне мыналар жатады:

- гидрометаллургиялық өңдеудің шикізаты мен өнімдерін талдаудың заманауи физика-химиялық әдістерінің кешені: атомдық-абсорбциялық талдау (PinAAcle спектрометрі, PerkinElmer фирмасы), оптикалық эмиссиялық талдау (Agilent 710 ES индуктивті-байланысқан плазмасы бар спектрометр), термогравиметриялық талдау (Mettler Toledo фирмасының анализаторы), рентгенофазалық талдау (PANalytical компаниясы өндірген X'Pert PRO рентгендік дифрактометрі), құрылымдық талдау (растрлық электрондық микроскоп JSM-6390lv «JEOL Ltd.»), ИК-спектроскопиялық талдау (Simex фирмасының ИК спектрометрі ft-801);
- реакциялардың термодинамикалық сипаттамаларын есептеуге арналған арнайы әзірленген компьютерлік бағдарламалар пакеттері (HSC Chemistry 5.1);
- статистикалық деректерді талдауға, деректерді басқаруға, деректерді өңдеуге және визуализациялауға арналған бағдарламалық пакет (Statistica 7.0);

- Вольдман-Зеликманнның кинетикалық зерттеу әдісі;
- академик Х.Қ. Оспановтың термодинамикалық зерттеу әдісі;
- нәтижелерді өңдеу үшін Excel электрондық кестесін пайдалану.

**Қорғауға ұсынылатын негізгі ережелер (дәлелденген ғылыми гипотезалар және жаңа білім болып табылатын басқа тұжырымдар):**

Диссертациялық жұмысты қорғауға мынадай ережелер шығарылады:

- 1) тотыққан мырыш минералдарының термодинамикалық сипаттамаларының нәтижелері және олардың реактивтілігінің өсу қатарлары;
- 2) мырышты каламин мен смитсониттен күкірт қышқылымен ерітінділеудің кинетикалық тәуелділіктерінің нәтижелері;
- 3) күкірт қышқылды төрт сатылы қарсы ағынды ерітінділеуді пайдалана отырып, тотыққан мырыш кенін гидрометаллургиялық өңдеу технологиясы.

**Зерттеудің негізгі нәтижелерінің сипаттамасы:**

Мырыш гидрометаллургиясының қазіргі жағдайы мен даму перспективаларына талдау жүргізіліп, Қазақстанда және дүние жүзінің басқа елдерінде өндірістік мырыш қоры бар бай тотыққан мырыш кендерінің бірқатар кен орындары ашылғаны анықталды. Бірақ бұл кен орындарының өте аз бөлігі ғана өңдеуге тартылады және бұл мырыш өндірісінің шикізат базасының қысқаруына әкеледі. Тотыққан мырыш минералдарының жеткілікті үлкен мөлшерінде  $52,15 \div 80,30$  масс. % мырыш болатыны анықталды. Бұл мырыш металлургиясында қолданылатын негізгі минерал – сфалериттің құрамындағы мырышпен салыстырмалы болып табылады. Одан да көп тотыққан мырыш минералдары 20 масс. %-дан астам мырыш құрамды болып келеді. Мырыштың шикізат базасын одан әрі дамыту үшін тотыққан мырыш шикізатын өңдеуге тарту оны мырыш гидрометаллургиясының өзіндік құнын төмендету тұрғысынан тартымды етеді.

Зерттелетін кеннің заттық құрамын зерттеу барысында ондағы мырыштың мөлшері 21,07 % құрайтыны анықталды. Кеннің әртүрлі фракциялары  $22,23 \pm 2,15$  масс. % деңгейінде мырыштың мөлшерімен сипатталады. Спектрлік және химиялық талдаулардың нәтижелері бойынша бастапқы кеннің элементтік құрамы негізінен мырыш (21,07 масс. %), кремний диоксиді (20,70 масс. %) және кальций (13,30 масс. %) тұратыны анықталды. Көміртек, темір және күкірт кенде шамалы мөлшерде ( $0,97 \div 3,27$  масс. %) кездеседі.

Зерттелетін кеннің рентгендік фазалық талдауы мен растрлық электронды микроскопиясының нәтижелері осы кеннің құрамында мырыш ( $13,59 \div 47,91$  %), кремний ( $11,05 \div 18,70$  %) және оттегінің ( $37,85 \div 47,10$  %) жоғары мөлшерін ескере отырып, берілген кеннің құрамында мырыш силикатының – каламиннің болуын растайды. Бастапқы кеннің иммерсиялық талдауының нәтижелері бойынша бұл кеннің құрамында мырышы бар негізгі минералдар каламин мен смитсонит екені анықталды. Бұл ретте каламиннің мөлшері (24,60 %) смитсониттен (11,42 %) басым, ал сфалерит бастапқы кенде елеусіз мөлшерде – 2,65 % кездеседі.

Орташа атомдық Гиббс энергиясы  $\Delta_f \bar{G}^\circ$  түзілуінің тотыққан мырыш минералдарының көп мөлшері үшін есептелді. Сфалерит (ZnS), смитсонит ( $\text{ZnCO}_3$ ) және каламиннің ( $\text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) күкірт қышқылымен химиялық реакциясының  $\Delta_f G^\circ$  Гиббс энергиясы анықталды: сфалерит – 13,27 кДж/моль, смитсонит – 75,46 кДж/моль, каламин – 154,07 кДж/моль. Гиббс энергиясының  $\Delta_f G^\circ$  стандартты мәндерінің өзгерістер қатары анықталды:  $\text{ZnS} > \text{ZnCO}_3 > \text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , бұл зерттелетін минералдардың реактивтілігін растайды.

Алынған термодинамикалық есептеулерді талдау негізінде гидроцинкит ( $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ), цинкрозазит ( $\text{Zn}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ), смитсонит ( $\text{ZnCO}_3$ ), каламин ( $\text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), адамин ( $\text{Zn}_2\text{AsO}_4(\text{OH})$ ), виллемит ( $\text{Zn}_2(\text{SiO}_4)$ ) сияқты өнеркәсіптік қолайлы мырыш құрамды тотыққан мырыш минералдарын өңдеуге тарту тотыққан мырыш кендерін өңдеудің экономикалық тиімділігін арттыратындығы анықталды.

Пурбэ диаграммалары бойынша жаңа ерімейтін фазалардың – реакциялар өнімдерінің болуы еритін бөлшектердің бетін экрандауға қабілетті, диффузия ішілік қиындықтар тудыратындығы анықталды. Zn-S- $\text{H}_2\text{O}$  жүйесі үшін мырыш катиондарының тұрақтылық аймағы 25 °C температурада pH 5,4-5,5 мәнімен шектелген, ал 60 °C температурада гидратация түзілу процестері неғұрлым қышқыл аймақта pH 4,7-4,8 басталады. Zn-Si-S- $\text{H}_2\text{O}$  жүйесі үшін pH жоғарылаған кезде келесі ауысу тізбегі байқалатындығы анықталды:  $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{HSiO}_3^- \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_3^- \rightarrow \text{SiO}_3\text{OH}^{3-}$ . pH-тың бейтарап аймаққа ығысуы (pH 4-8) кремний қышқылы зольдерінің түзілуіне әкеледі. Олардың еритін бөлшектердің бетіне адсорбциясы өткізгіштігі төмен қабыршақтың пайда болуын туғызады, яғни ерітінділеудің диффузия ішілік тежелуіне әкеледі.

Мырышты каламин мен смитсониттен күкірт қышқылымен ерітінділеу кинетикасын зерттеу кезінде  $E_{\text{акт}}$  мәндері сәйкесінше 3,075 кДж/моль және 2,633 кДж/мольге тең болатындығы есептелді. Табылған мәндер каламин мен смитсониттің күкірт қышқылында еру реакциялары диффузиялық аймақта жүретіндігін растайды. Бұл реакциялар түзілетін реакция өнімдерінің қабаты - еритін мырыш сульфаты мен көмірқышқыл газы арқылы қышқыл молекулаларының реакция бетіне диффузия жылдамдығымен шектеледі деп болжауға болады.

Каламин мен смитсониттен мырышты бөліп алу дәрежесін олардан мырышты ерітінділеу процесінде осы минералдардың реактивті бетін жанарту арқылы жоғарылатуға болатындығы дәлелденді. Бұл реакция өнімдерін реакциялық беттен қарқынды алып тастауға әкелетін кезеңді ерітінділеу процесін қолдану арқылы мүмкін болып табылады.

Сульфидті мырыш кендерін классикалық өңдеумен салыстырғанда бай тотыққан мырыш кенін күкірт қышқылды төрт сатылы тікелей ағынды ерітінділеу әдісі мырыштың кеннен сульфатты ерітіндіге өтпелі шығарылуын мақсатты сульфат ерітіндісіндегі мырыштың мөлшері 40-45 г/дм<sup>3</sup> болатын

кеннен мырышты ~75,00-ден 94,65 %-ға дейін арттыруға мүмкіндік беретіндігі анықталды.

Тотыққан мырыш кенін төрт сатылы қарсы ағынды ерітінділеудің технологиялық сұлбасы әзірленді, ол мақсатты сульфат ерітіндісіндегі мырыштың мөлшері 61,55 г/дм<sup>3</sup> болатын кеннен мырышты ~95,00 % сульфат ерітіндісіне бөліп алуға мүмкіндік береді. Бұл мырыш концентратын алу және концентратты тотықтыра күйдіру сияқты кенді байытудың қымбат процестерін қажет етпейді.

### **Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығын негіздеу:**

**Жаңашылдық** мырыш гидрометаллургиялық өндірістерінің шикізат базасын кеңейту, олардың экономикалық тиімділігі мен экологиялық қауіпсіздігін арттыру арқылы тотыққан мырыш кендерін өңдеудің технологиясын әзірлеу болып табылады.

Жаңа ғылыми нәтижелер алынды:

– тотыққан мырыш минералдарының негізгі термодинамикалық сипаттамалары және олардың реактивтілігі бойынша өсу қатарлары осы минералдарды гидрометаллургиялық өңдеуге орынды тарту үшін анықталды;

– бұл минералдардың күкірт қышқылымен реакциясының «айқын» активтену энергиясының мәнін есептеу және осы реакциялардың шекті сатыларын анықтау үшін мырышты каламин мен смитсониттен күкірт қышқылды ерітінділеудің кинетикалық тәуелділіктері анықталды;

– күкіртқышқылды төрт сатылы қарсы ағынды ерітінділеу әдісімен тотыққан мырыш кенін гидрометаллургиялық өңдеудің технологиясы әзірленді.

Тотыққан мырыш кендерін өңдеудің әзірленген гидрометаллургиялық технологиясын мырыш өндіруге мамандандырылған және өңделетін шикізат қорымен мәселелері бар кәсіпорындарда қолдануға болады. Мырыш құрамды тотыққан кендерді гидрометаллургиялық өңдеуге тікелей тартқан кезде оны сульфидті мырыш концентратынан немесе вельц-оксидтен алынған өртендіні күкірт қышқылды ерітінділеу сатыларындағы байытуды айналып өтіп, өңдеуге арналған шикізат ретінде қарастыруға болады. Аталған шикізатты пайдалану оны байытуға, сондай-ақ тотықтыра күйдіру және мырыш гидрометаллургиясындағы өртендіні күкірт қышқылымен ерітінділеу кектерінен мырышты қосымша бөліп алу процесін жүргізуге кететін шығындарды талап етпейді.

Жалпы, зерттеудің ғылыми жаңалығы Ресей Федерациясының 17.03.2022 жарияланған RU2767385 «Тотыққан мырыш кенін өңдеу әдісі» №8 бюл. өнертабысқа патентімен және және Қазақстан Республикасының 15.03.2017 жарияланған №2062 «Тотыққан мырыш кенін өңдеу әдісі» №8 бюл. пайдалы модельге патентімен расталады.

**Ғылымның даму бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі.**

Бүгінгі таңда мырыш өнімдеріне сұраныстың артуына қарамастан, оны

тұтыну мырыштың шектеулі минералды-шикізаттық базасымен де, мырыштың жоғары құнымен де шектеледі. Мырыш гидрометаллургиясында шикізат базасы іс жүзінде бір минералмен – мырыш сульфидімен (сфалерит) шектеледі. Бірақ басқа да мырыш минералдары жоғары реактивтілікке ие және құрамдарында пайдалы компоненттің жоғары мөлшері болатын болса, өнеркәсіптік қызығушылық тудыруы мүмкін. Мұндай мырыш минералдарына кейбір тотыққан минералдар – мырыш силикаты (каламин), мырыш карбонаты (смитсонит) және басқаларды жатқызуға болады.

Қазақстанда және әлемнің басқа елдерінде мырыштың өнеркәсіптік қорлары бар бай тотыққан мырыш кендерінің бірқатар кен орындары ашылды. Бірақ осы кен орындарының елеусіз бөлігі ғана өңдеуге тартылады, бұл мырыш өндірісінің шикізат базасын азайтады. Оның үстіне осы кен орындарының кейбірінде кендегі мырыштың мөлшері оның мырыш гидрометаллургиясында тұтынатын сфалерит концентраттарындағы мөлшерімен сәйкес болып келеді. Бұл жағдай бай тотыққан мырыш кендерін қымбат байытусыз-ақ пайдаланудың орындылығы туралы айтуға мүмкіндік береді. Яғни, энергияны көп қажет ететін шикізатты тотықтыра күйдіру сатысынсыз мырыш гидрометаллургиясында күкірт қышқылды ерітінділеу сатысында тікелей қолдану тиімді болып табылады. Осылайша, тотыққан мырыш шикізатын өңдеуге тарту оны мырыш гидрометаллургиясының өзіндік құнын төмендету тұрғысынан тартымды етеді.

Тотыққан мырыш кендерін өңдеу мәселесін зерттеуге арналған әзірлемелердің елеулі базасының болуына қарамастан, бүгінгі күнге дейін өңдеуге өнеркәсіптік қолайлы мырыштың мөлшері бар тотыққан мырыш минералдарын тартуға мүмкіндік беретін үнемді технология ұсынылмаған.

Бұл жұмыста қиын байытылатын тотыққан мырыш кендерін өңдеу технологияларына талдау жүргізілді және байыту қалдықтарымен мырыштың айтарлықтай жоғалуына байланысты минералдық шикізатты қымбат байытуды жүргізу мәселелері белгіленді, сондай-ақ (энергияны көп қажет ететін процестер) бастапқы концентратты қымбат тотықтыра күйдіру және кектерді өңдеуге арналған вельц-процесті пайдалану мәселелері қарастырылған. Бұл жұмыста бұл мәселені тотыққан мырыш кендерін келесі сұлба бойынша өңдеу арқылы шешу ұсынылады: тотыққан мырыш кенін төрт сатылы қарсы ағынды режимде күкірт қышқылымен ерітінділеу. Бұл сұлбаға сәйкес, кенді байыту және мырышты қосымша бөліп алу үшін кектерді өңдеуге арналған вельц-процесін жүргізу талап етілмейді.

Тотыққан мырыш кенін гидрометаллургиялық әдіспен өңдеудің әзірленген технологиялық сұлбасы өндірістің экологиялық қауіпсіздігін арттырады, өнеркәсіптік қолайлы мырыштың мөлшері бар тотыққан мырыш минералдарын өңдеуге тарту үшін мүмкіндік береді.

Ғылыми-зерттеу жұмысы Қазақстан Республикасы ғылымының дамуының «Табиғи, оның ішінде су ресурстарын, геологияны, өңдеуді, жаңа материалдар мен технологияларды, қауіпсіз өнімдер мен құрылымдарды ұтымды пайдалану» басым бағытына сәйкес келеді. 2022 жылы Рамазанова Р.А. AP14972774 «Тотыққан мырыш кендерін өңдеудің жаңа перспективті

гидрометаллургиялық технологиясын жасау» тақырыбында «Жас ғалым» жобасы бойынша жас ғалымдардың ғылыми зерттеулерін гранттық қаржыландыру түріндегі ғылыми-зерттеу жұмыстарын одан әрі дамыту және жалғастыру үшін мемлекет тарапынан қолдау алды.

**Докторанттың әрбір жарияланымды дайындауға қосқан үлесінің сипаттамасы.**

Автордың жеке үлесі жұмыстың мақсаты мен міндеттерін қоюдан, эксперименттік зерттеулер жүргізуден, алынған нәтижелерді өңдеуден және талдаудан, қорытындыларды тұжырымдаудан, мақалалар, патенттер мен баяндама тезистерін жазудан тұрады.

Диссертациялық зерттеу нәтижелері бойынша 12 жұмыс жарияланды, оның ішінде: Scopus және Web of Science дерекқорларында индекстелген басылымдарда 5 мақала (CiteScore пайыздық көрсеткіші 35 %-дан астам); Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету Комитеті ұсынған басылымдарда 2 мақала; Халықаралық және Республикалық ғылыми-практикалық конференциялар жинақтарында 3 жұмыс. Сондай-ақ 2 патент – Ресей Федерациясының өнертабысқа 1 патенті және Қазақстан Республикасының пайдалы модельге 1 патенті жарияланды.

**Scopus және Web of Science дерекқорларына енгізілген халықаралық рецензияланған ғылыми басылымдардағы мақалалар:**

1) Ramazanova R.A., Mamyachenkov S.V., Seraya N.V., Daumova G.K., Aubakirova R.A., Bagasharova Z.T. Research of kinetics of zinc leaching with sulfuric acid from smithsonite // *Metalurgija*, Vol. 60, Nos. 3-4, 2021, p. 407–410.

2) Ramazanova R.A., Samoilov V.I., Seraya N.V., Daumova G.K., Azbanbayev E.M., Aubakirova R.A. Investigation of the kinetics of sulphuric acid leaching of zinc from calamine // *Metalurgija*, Vol. 60, Nos. 1-2, 2021, p. 113-116.

3) Ramazanova R.A., Zhussupova A.K., Mamyachenkov S.V., Seraya N.V., Daumova G.K., Azbanbayev E.M. Thermodynamic Description of Oxidized Zinc Minerals and Comparative Analysis of Their Reactivity // *Chemical engineering transactions*. 2021, Vol. 88, pp. 1159-1164.

4) Ramazanova R.A., Seraya N.V., Samoilov V.I., Daumova G.K., Azbanbayev E.M. New Method of Rich Oxidized Zinc Ore Sulfuric Acid Leaching // *Metallurgist*, 2020, Vol. 64, Nos. 1-2, pp. 169-175.

5) Ramazanova R.A., Seraya N.V., Bykov R.A., Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S. Features of Shaimerden deposit Oxidized zinc ore leaching // *Metallurgist*. 2016, Vol. 60, Nos. 5-6, pp. 629-634.

**ҚР ҒЖЖБМ Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету Комитеті ұсынған басылымдардағы мақалалар:**

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

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

**Патенттер:**

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

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

**Отандық және шетелдік халықаралық конференциялар материалдарындағы ғылыми жұмыстар:**

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

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

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