

Г. Ж. ЖУНУСОВА, О. А. КАЛБЯНОВА\*, К. К. АНАРБЕКОВ, Ж. Д. БЕДЕЛОВА  
М. М. СЫДЫКАНОВ

Казахский Национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева,  
Алматы, Казахстан, \*o.kalyanova@bk.ru

## ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ЦИНКА ИЗ РАСТВОРОВ ОТ АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НИЗКОСОРТНОГО ЦИНКОВОГО КОНЦЕНТРАТА

**Резюме:** Исследование направлено на разработку экономически выгодной технологии переработки низкосортного цинкового концентрата с получением оксида цинка, имеющей преимущества перед промышленно освоенной технологией получения металлического цинка. С одной стороны получаемый оксид цинка имеет более высокую цену по сравнению с ценой на металлический цинк. С другой - из технологии исключается капиталоемкий и дорогостоящий процесс электролиза цинка. В предварительно очищенном от примесей сульфатном цинковом растворе от автоклавного выщелачивания низкосортного цинкового концентрата Николаевского месторождения Казахстана содержание цинка было представительным (247,48 г/дм<sup>3</sup>). В работе описаны 2 варианта эксперимента по изучению гидрометаллургического способа осаждения оксида цинка из указанного сульфатного цинкового раствора и выбран наиболее приемлемый. Определены оптимальные технологические параметры 3-х этапов гидрометаллургического способа осаждения оксида цинка из исследуемых растворов, обеспечивающих получение товарного оксида цинка. На 1-ом этапе осуществляются: нейтрализация очищенного от примесей раствора сульфата цинка раствором аммиака NH<sub>4</sub>OH с получением сложной соли Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnSO<sub>4</sub> при 40 °С в течение 30 мин; фильтрация и промывка осадка катионированной водой в соотношении Ж:Т=7:1 и сушка осадка при температуре 150 °С в течение 120 мин. На 2-ом этапе проводят карбонизацию сухого осадка Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnSO<sub>4</sub> раствором карбоната аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с получением сложной соли Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnCO<sub>3</sub> при 40 °С в течение 30 мин. На 3- этапе термическим разложением высушенного осадка сложной соли Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnCO<sub>3</sub> получают оксид цинка (ZnO) при 220 °С в течение 20 мин. Разработанная технология позволила получить оксид цинка марки «Чистый» из низкосортного цинкового концентрата.

**Ключевые слова:** нейтрализация, карбонизация, термическое разложение, оксид цинка, рентгенофазовый анализ, атомно-абсорбционный анализ

**Введение.** В отечественной и мировой практике разработаны и промышленно освоены, в основном, технологии переработки богатого или кондиционного сульфидного цинксодержащего сырья с содержанием цинка более 50 мас. % по традиционной технологии: обжиг концентратов – выщелачивание огарков – очистка растворов – электролиз цинка с получением металлического цинка [1]. Недостатками этой технологии являются использование громоздких капиталоемких операций обжига, очистки серосодержащих газов, загрязнение ими атмосферы воздуха, образование труднорастворимых ферритов и силикатов при обжиге, а также низкое сквозное извлечение цинка из богатого цинкового сырья – 60-80 % [1].

В этой связи разработка эффективных технологий переработки низкосортных цинковых концентратов с получением товарного продукта цинка - оксида цинка - является актуальной задачей металлургии цинка.

Авторами данной работы разрабатывается эффективная технология переработки низкосортных цинковых концентратов, которая исключает операции обжига низкосортного цинкового концентрата

и направлена на получение товарного оксида цинка. Это значительно дешевле промышленно освоенных традиционных технологий производства металлического цинка. С одной стороны получаемый оксид цинка имеет более высокую цену по сравнению с ценой на металлический цинк, с другой - из технологии исключается капиталоемкий и дорогостоящий процесс электролиза цинка. В данной работе исследуется гидрометаллургический способ осаждения оксида цинка из очищенных от примесей сульфатных цинковых растворов, полученных после автоклавного выщелачивания низкосортного сульфидного цинкового концентрата Николаевского месторождения Казахстана [2], на основе известной практики [3–5].

Усредненный сульфатный цинковый раствор от 10 экспериментов по автоклавному выщелачиванию исследуемого концентрата (таблица 1) содержал значительные примеси, особенно железа, меди, кремния и кадмия, и не соответствовал кондиционным требованиям товарного цинксодержащего продукта.

Поэтому нами предварительно были выполнены гидролитическая очистка от группы примесей:

Таблица 1 – Химический состав усредненного сульфатного цинкового раствора от 10 экспериментов по автоклавному выщелачиванию низкосортного сульфидного цинкового концентрата Николаевского месторождения

Проба раствора	pH	Содержание элементов, г/дм <sup>3</sup>												
		Zn	Fe <sub>общ</sub>	Fe (III)	Fe (II)	As	Sb	S <sub>общ</sub>	SiO <sub>2</sub>	Mn	Pb	Cu	Cd	Co
раствор после автоклавного выщелачивания концентрата	1,1	134,0	11,6	10,21	1,39	0,0013	0,026	34,57	3,21	0,29	0,11	7,54	0,90	<0,005

железа, мышьяка, сурьмы, марганца, свинца и кремния, а также цементационная очистка от меди и кадмия [6, 7]. Был получен чистый цинковый раствор с содержанием цинка 247,48 г/дм<sup>3</sup>, пригодный для получения товарного продукта – оксида цинка.

**Экспериментальная часть и обсуждение результатов.** Проведены исследования гидрометаллургического способа осаждения оксида цинка ZnO из сульфатных цинковых растворов в двух вариантах.

**Материалы.** Исходный очищенный от примесей сульфатный цинковый раствор ZnSO<sub>4</sub> поступал на нейтрализацию в объеме 0,5 дм<sup>3</sup> и содержал 123 г Zn.

Для нейтрализации раствора ZnSO<sub>4</sub> использовали 34 %-ный водный раствор аммиака NH<sub>4</sub>OH в объеме 128,3 см<sup>3</sup>.

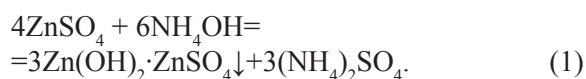
Для промывки сложной соли Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnSO<sub>4</sub> использовали катионированную воду.

Для карбонизации полученного осадка Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnSO<sub>4</sub> использовали раствор карбоната аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с концентрацией 60 г/дм<sup>3</sup> в объеме 399,41 см<sup>3</sup>, что соответствовало соотношению объема раствора к весу осадка Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnSO<sub>4</sub> равному 3:1.

**Методы анализа.** Количественный состав исходных и промежуточных продуктов определяли с применением атомно-абсорбционного спектрометра AASIN. Качественный состав полученных осадков оксида цинка определяли рентгенофазовым анализом на дифрактометре ДРОН-3.

**Методика и условия проведения экспериментов по первому варианту**

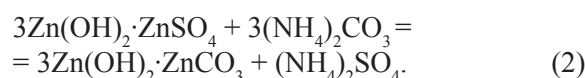
На 1 этапе проводили нейтрализацию очищенного от примесей раствора сульфата цинка раствором аммиака NH<sub>4</sub>OH, перемешивая и нагревая раствор при температуре 40 °С в течение 30 мин. В результате получили осадок сложной соли гидроксида цинка с сульфатом цинка Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnSO<sub>4</sub> по реакции:



Полученный осадок сложной соли Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnSO<sub>4</sub> отфильтровывали на вакуум-филь-

тре и трехкратно промывали катионированной водой в соотношении (Ж:Т=7:1). Вес влажного осадка сложной соли Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnSO<sub>4</sub> после отмывки составил 369 г.

На 2 этапе проводили карбонизацию полученного осадка сложной соли гидроксида цинка с сульфатом цинка (Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnSO<sub>4</sub>) раствором карбоната аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Процесс вели при перемешивании и нагревании раствора при температуре 40 °С и продолжительности 30 мин. В результате получили осадок сложной соли гидроксида цинка с карбонатом цинка Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnCO<sub>3</sub> по реакции:



Полученный осадок Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnCO<sub>3</sub> отфильтровывали на вакуум-фильтре. Вес влажного осадка Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnCO<sub>3</sub> составил 442,78 г.

На 3 этапе проводили сушку влажного осадка сложной соли гидроксида цинка с карбонатом цинка (Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnCO<sub>3</sub>) до постоянного веса в течение 120 мин при температуре 110 °С. Вес высушенного осадка составлял 340,6 г. Затем проводили термическое разложение высушенного осадка Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnCO<sub>3</sub> при температуре 750 °С и продолжительности 20 мин. В результате получили осадок оксида цинка (ZnO) массой 291 г.

В экспериментах 1-го и 3-го этапов нагрев растворов осуществляли в стеклянных термостойких стаканах на электрической плите, контроль температуры – лабораторным стеклянным термометром ТЛС-2, перемешивание – лабораторной мешалкой БП-8000 с регулируемой частотой вращения при n=700 об/мин.

**Методика и условия проведения экспериментов по второму варианту**

На 1 этапе аналогично первому варианту, получали осадок сложной соли Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnSO<sub>4</sub>. Но в отличие от первого варианта с целью частичного разложения и удаления сульфата цинка из сложной соли Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnSO<sub>4</sub> после фильтрации и трехкратной отмывки влажного осадка Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnSO<sub>4</sub> проводили его сушку в муфельной электропечи сопротивления при температуре 150 °С в течение 120 мин.

На 2 этапе также аналогично первому варианту получили осадок сложной соли  $Zn(OH)_2 \cdot ZnCO_3$  в процессе карбонизации. Но в отличие от первого варианта карбонизации подвергался сухой осадок сложной соли  $Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4$ .

На 3 этапе также получали осадок оксида цинка (ZnO), за исключением того, что термическое разложение высушенного осадка сложной соли  $Zn(OH)_2 \cdot ZnCO_3$  проводили при температуре  $220\text{ }^\circ\text{C}$ , но при той же продолжительности. Вес осадка оксида цинка составил 285,9 г.

*Результаты исследований по получению оксида цинка и их обсуждение*

На рисунке 1 видно, что осадок оксида цинка по первому варианту имеет желтый оттенок, по второму варианту – белый цвет.

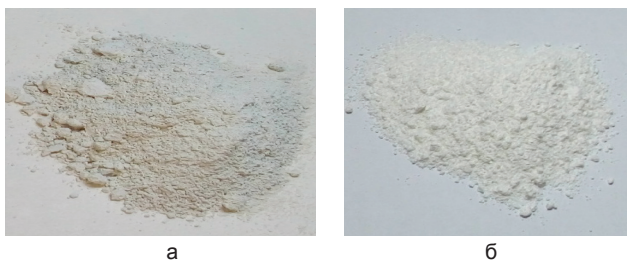


Рисунок 1 – Осадки оксида цинка, полученного по первому (а) и по второму вариантам (б)

По данным источника [8] желтый цвет осадка оксида цинка возникает при нагревании, что объясняется уменьшением ширины запрещенной зоны и сдвигом края в спектре поглощения из УФ-области в синюю. В нашем случае различия в цвете полученного оксида цинка ZnO по двум вариантам, вероятно, связаны с использованием более высокой температуры в процессе термического разложения сложной соли  $Zn(OH)_2 \cdot ZnCO_3$  в первом варианте, чем во втором.

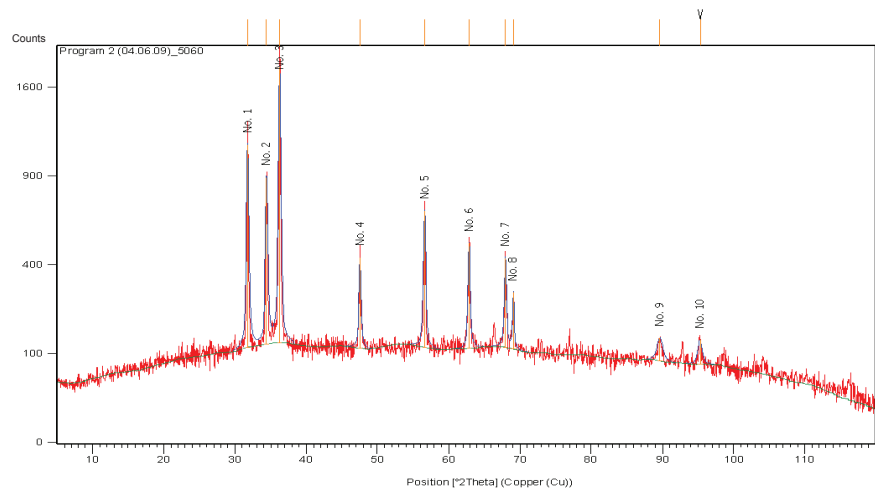


Рисунок 2 – Рентгенограмма осадка оксида цинка, полученного по первому варианту

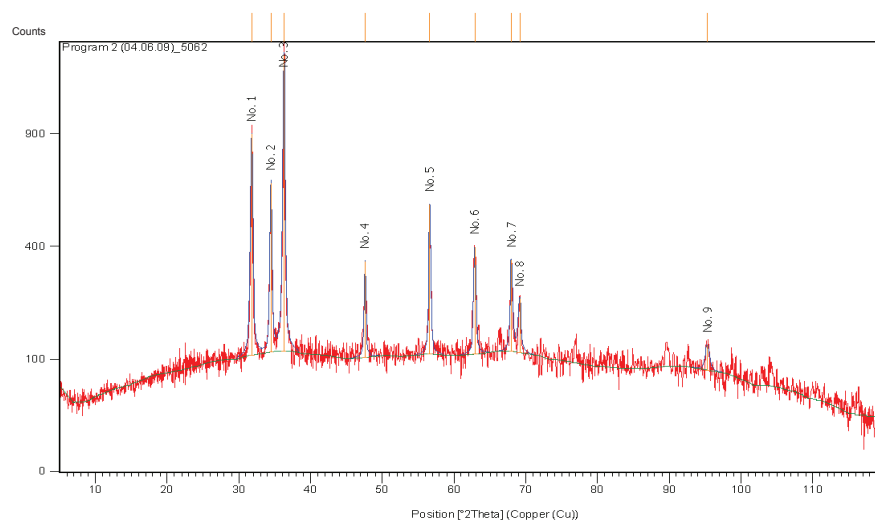


Рисунок 3 – Рентгенограмма осадка оксида цинка, полученного по второму варианту

Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа оксида цинка ZnO приведены на рентгенограмме по первому варианту (рисунок 2, таблица 1) и второму варианту (рисунок 3, таблица 2).

В исследуемой пробе по значениям межплоскостного расстояния и пиков относительной интенсивности дифракционных отражений в кристалле оксида цинка ZnO, идентифицированы по данным различных рентгенографических карточек. Наиболее близкими к значениям параметров оксида цинка ZnO являются значения из базы карточек № 01-089-0510 (по первому варианту, рисунок 2, позиции 1-10) и № 01-071-6424 (по второму варианту, рисунок 3, позиции 1-9). При этом значения этих величин по карточке № 01-076-1364 идентифицируют наличие фазы пероксида цинка  $ZnO_2$  (по первому варианту, рисунок 2, позиции 1,5 из 1-10).

Таблица 2 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа оксида цинка, полученного по первому варианту (соответствуют рисунку 2, позициям 1,5 из 1-10)

№	Номер рентгенографической карточки	Название соединения	Химическое соединение	Содержание фазы, %
1	01-089-0510	Оксид цинка	ZnO	56
2	01-076-1364	Пероксид цинка	ZnO <sub>2</sub>	44

Таблица 3 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа осадка оксида цинка, полученного по второму варианту (соответствуют рисунку 3, позициям 1-9)

№	Номер рентгенографической карточки	Название соединения	Химическое соединение	Содержание фазы, %
1	01-071-6424	Оксид цинка	ZnO	100

По данным таблицы 2 видно, что по значениям межплоскостного расстояния в кристалле оксида цинка, характеризующим присутствие пероксида водорода (по первому варианту, рисунок 2, позиции 1,5 из 1-10), идентифицированная фаза состоит на 56 % из оксида цинка – ZnO и на 44 % из пероксида цинка – ZnO<sub>2</sub>.

По данным таблицы 3 в исследуемой пробе оксида цинка ZnO определено 100 %-ное содержание фазы оксида цинка (ZnO).

Следовательно, наиболее приемлемыми условиями получения оксида цинка ZnO являются условия второго варианта исследованного гидрометаллургического способа.

Количественное содержание цинка и примесей в осадках оксида цинка ZnO, полученных по первому и второму вариантам, приведено в таблице 4.

Из таблицы 4 видно, что в пробах 1 и 2 содержание цинка практически одинаковое 79,4 мас. % (1-ый вариант) и 79,8 мас. % (2-ой вариант), содержания примесей меди, железа, свинца и мышьяка – ниже нормированных значений по ГОСТ –10262-73 и соответствуют марке «Чистый»

(ч.) ОКП 26 1121 1081 05. В данном ГОСТ содержания сурьмы, кобальта и марганца не приведены, кадмия не нормируется [9].

Наличие пероксида водорода отмечено лишь в двух из десяти линий пиков относительной интенсивности дифракционных отражений в кристалле оксида цинка (по первому варианту, рисунок 2, позиции 1,5 из 1-10), поэтому является не характерным для пробы оксида цинка, полученного по первому варианту.

**Выводы.** Решена задача получения товарного оксида цинка из очищенных сульфатных цинковых растворов от автоклавного выщелачивания низкосортного цинкового концентрата Николаевского месторождения Казахстана. Полученный оксид цинка соответствует марке «Чистый» (ч.) ОКП 26 1121 1081 05 по ГОСТ –10262-73.

Выполненные исследования позволили определить оптимальные технологические режимы 3-х этапов гидрометаллургического способа осаждения оксида цинка из указанных очищенных сульфатных цинковых растворов.

На 1 этапе проводятся нейтрализация очищенного от примесей раствора сульфата цинка раствором аммиака NH<sub>4</sub>OH с получением сложной соли Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnSO<sub>4</sub> при температуре 40 °С и продолжительности 30 мин; фильтрация и трехкратная промывка влажного осадка Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnSO<sub>4</sub> катионированной водой в соотношении Ж:Т=7:1; сушка влажного осадка в муфельной электропечи сопротивления при температуре 150 °С в течение 120 мин.

На 2 этапе проводится карбонизация сухого осадка сложной соли Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnSO<sub>4</sub> раствором карбоната аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с получением сложной соли Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnCO<sub>3</sub> при температуре 40 °С и продолжительности 30 мин.

На 3 этапе проводится термическое разложение высушенного осадка сложной соли Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnCO<sub>3</sub> с получением оксида цинка ZnO при температуре 220 °С и продолжительности 20 мин.

Таблица 4 – Химический состав оксида цинка, полученного по первому и второму вариантам

Проба	Содержание определяемых элементов в оксиде цинка по ГОСТ, мас. %								
	Zn	Cu	Cd	Fe	Pb	As	Sb	Co	Mn
ZnO	79,5	0,001	не нормируется	0,001	0,01	0,0002	-	-	-
Проба 1	Содержание определяемых элементов в оксиде цинка, полученном по первому варианту, мас. %								
ZnO	79,4	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,002
Проба 2	Содержание определяемых элементов в оксиде цинка, полученном по второму варианту, мас. %								
ZnO	79,8	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Снурников А.П. Гидрометаллургия цинка. - М.: Metallurgia, 1981. – 384 с.
- 2 Жунусова Г.Ж., Беделова Ж.Д., Кальянова О.А., Буршуква Г.А. Исследование процесса сернокислотного автоклавного выщелачивания цинка из низкосортного сульфидного цинкового концентрата месторождения Казахстана // Вестник КазНУ. – 2016. – № 5. – С. 539-543.
- 3 Пат. 1207 РК. Способ получения оксида цинка из цинк-содержащих продуктов / Абевова Т.Е., Пономарева Е.И., опублик. 15.09.94, бюл. № 3.
- 4 Баратов Л.В. Обезвоживание осадка гидроксида цинка при получении оксида цинка из бедных сульфатных растворов: дис. ... канд. техн. наук. / Сев.-Кавказ. гор.-металлург. ин-т. – Владикавказ: 2010. – 124 с.
- 5 Пат. 2393249 РФ. Способ получения оксида цинка из сернокислого раствора / Воропанова Л.А., Баратов Л.Г.; опублик. 27.06.10, бюл. № 6.
- 6 Жунусова Г.Ж., Кальянова О.А., Сыдыканов М.М., Беделова Ж.Д., Анарбеков К.К. Исследование процесса очистки цинковых сульфатных растворов от примесей // Вестник КазНУ. – 2017. - №1. – С. 487 – 493.
- 7 Жунусова Г.Ж., Кальянова О.А., Беделова Ж.Д., Сыдыканов М.М., Анарбеков К.К. Процесс очистки цинкового сульфатного раствора от меди и кадмия // Комплексное использование минерального сырья. – 2016. – №4. – С. 17-20.
- 8 Справочник химика / Под ред. Никольского Б.П. . – 3-е изд., испр. – Л.: Химия, 1971. – Т. 2. – 1168 с.
- 9 ГОСТ 10262-73. Реактивы. Цинка окись. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1989. – 19 с.

## REFERENCES

- 1 Snurnikov A.P. *Gidrometallurgiya tsinka*. (Hydrometallurgy of zinc) Moscow: Metallurgy. **1981**. 384 (in Russ.)
- 2 Zhunussova G.Zh., Bedelova Zh.D., Kal'janova O.A., Burshukova G.A. *Issledovanie protsessa sernokisloto avtoklavnogo vyshchelachivaniya tsinka iz nizkosortnogo sulfidnogo cinkovogo koncentrata mestorozhdeniya Kazakhstana* // Vestnik KazNITU. – 2016. – № 5. – С. 539-543.

*nogo vyshchelachivaniya tsinka iz nizkosortnogo sul'fidnogo tsinkovogo koncentrata mestorozhdeniya Kazakhstana* (Investigation of the process of sulfuric acid autoclave leaching of zinc from low-grade zinc sulfide concentrate of Kazakhstani deposit). *Vestnik KazNITU = Herald of KazNRTU*. **2016**. 5.539-543 (in Russ.)

3 Pat. 1207 RK. *Sposob polucheniya oksida tsinka iz tsink-soderzhashchih produktov* (The method for producing zinc oxide from zinc-containing products). Abevova T.E., Ponomareva E.I., opubl.15.09.1994. 3. (in Russ.)

4 Baratov L.V. *Obezvozhivanie osadka gidroksida tsinka pri poluchenii oksida tsinka iz bednykh sul'fatnykh rastvorov* (Dehydration zinc hydroxide precipitate in the preparation of zinc oxide from poor sulfate solutions): *dis... kand. tekhn. nauk.* (Thesis for PhD, tech. sci.). North-Caucasus Mining Metallurgical Inst. Vladikavkaz, **2010**. 124. (in Russ.)

5 Pat. 2393249 RF. *Sposob polucheniya oksida tsinka iz sernokisllogo rastvora* (The method for producing zinc oxide from the sulfate solution). Voropanova L.A., Baratov L.G.; opubl.27.06.2010. 6. (in Russ.)

6 Zhunussova G.Zh., Kal'janova O.A., Sydykanov M.M., Bedelova Zh.D., Anarbekov K.K. *Issledovanie protsessa otchistki tsinkovykh sulfatnykh rastvorov ot primesei* (Research of process of zinc-containing sulphate solutions cleaning from admixtures) *Vestnik KazNITU = Herald of KazNRTU*. **2017**. 1. 487-493. (in Russ.)

7 Zhunussova G.Zh., Kal'janova O.A., Bedelova Zh.D., Sydykanov M.M., Anarbekov K.K. *Protsess otchistki tsinkovogo sulfatnogo rastvora ot medi i kadmiya* (Process of zinc-containing sulphate solutions cleaning from copper and cadmium) *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*. **2016**. 4. 17-20. (in Russ.)

8 *Spravochnik khimika* (Handbook of chemist). Under the editorship of Nikol'skij B.P. 3<sup>rd</sup> issue, corrected. Leningrad: Chemistry. **1971**. 2. 1168 (in Russ.)

9 GOST 10262-73. *Reaktivy. Tsinka okis'*. *Tekhnicheskie usloviya* (Reagents. Zinc oxide. Specifications). Moscow: Standard Publisher, **1989**. 19. (in Russ.)

## ТҮЙІНДЕМЕ

Бұл жұмыс мырыш тотығын алу мақсатымен төменсұрыпты мырыш концентраттарын экономикалық тиімді технологияны өңдеуге бағытталған. Жұмыс өндірісте енгізілген металдық мырыш алу технологиясымен салыстырғанда мынадай артықшылықтарға ие, біріншіден, металдық мырышқа қарағанда алынатын мырыш тотығының бағасы әлдеқайда жоғары, екіншіден, әрі қымбат үрдіс – мырыш электролизін қолданбауға мүмкіндік береді. Қазақстанның Николаев кенорнының төменсұрыпты мырыш концентраттарының автоклавты шаймалауынан алынған алдын-ала тазартылған сульфатты мырыш ерітінділеріндегі мырыштың құрамы 247,48 г/дм<sup>3</sup> құрады. Жұмыста аталған сульфатты мырыш ерітіндісінен мырыш тотығын гидрометаллургиялық тұндыру әдісін тәжірибелік зерттеудің 2 нұсқасы зерттелді. Зерттеу нәтижесінде зерттелуші ерітіндіден мырыш тотығын гидрометаллургиялық тұндырудың 3-сатысының оңтайлы технологиялық параметрлері анықталды, бұл тауарлық мырыш тотығын алуға мүмкіндік берді. Өзірленген технология төменсұрыпты мырыш концентраттарынан «Таза» маркалы мырыш тотығын алуды қамтамасыз етті.

**Түйінді сөздер:** тұнба, бейтараптандыру, сүзгілеу, карбонизация, термиялық ыдырау, мырыш тотығы, рентгенфазалық талдау, атомды-абсорбциялық талдау.

## ABSTRACT

This work aims to develop cost-effective technology for processing of low-grade zinc concentrate to produce zinc oxide, which has advantages over the industrially implemented technology for producing metallic zinc. Firstly, it is higher price of the resulting zinc oxide compared to the price of zinc metal. Secondly, it is the exception of technology the capital-intensive and expensive process – electrolysis of zinc. In the pre-cleaned from impurities zinc sulphate solution from the autoclave leaching of low-grade zinc concentrate of Nikolaev deposit of Kazakhstan the zinc content was representative (247,48 g/dm<sup>3</sup>). The study examined two options of experimental investigations of hydrometallurgical method of sedimentation of zinc oxide from this zinc sulphate solution and the more acceptable was chosen. The studies determined the optimal technological parameters of the 3 stages of hydrometallurgical method of sedimentation of zinc oxide from the studied solutions, providing the commercial production of zinc oxide. At 1<sup>st</sup> stage, the solution of zinc sulfate cleared from impurity was

neutralized by a solution of ammonia  $\text{NH}_4\text{OH}$  with obtaining complex salt  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4$  at 40 °C during 30 minutes; then the filtration and washing of a sediment by cation-polished water in the ratio L:S=7:1 and drying of a sediment at temperature 150 °C during 120 minutes are carried out. At 2<sup>nd</sup> stage carbonization of dry sediment  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4$  by ammonium carbonate  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  solution was conducted with obtaining complex salt  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCO}_3$  at 40 °C during 30 minutes. At 3<sup>rd</sup> stage zinc oxide (ZnO) was obtained by thermal decomposition of the dried sediment of complex salt  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCO}_3$  at 220 °C during 20 minutes. The developed technology allows to obtain zinc oxide of brand "Pure" from low-grade sulphide concentrate.

**Key words:** neutralization, carbonation, thermic decomposition, zinc oxide, X-ray analysis, atomic absorption analysis

Поступила 24.10.2016.

UDC 669.181.4:669.046.4

Complex Use of Mineral Resources. № 1. 2017.

V. A. KIM, T. A. TREBUKHOVA\*, D. G. BIVOINO

Chemical-Metallurgical Institute named after Zh. Abishev, Karaganda, Kazakhstan,  
\*ferrum303@mail.ru

### COMPARATIVE ANALYSIS of TECHNOLOGY PARAMETERS of CHARGE PREPARATION for DIRECT IRON RECOVERY from SSOMDE IRON CONCENTRATE with VARIOUS REDUCTANTS

**Abstract:** The paper describes results of experimental determination of basic technology parameters of charge preparation for direct iron recovery. The charge consists of Sokolovsko-Sarbajsk Ore Mining and Dressing Enterprise (SSOMDE) iron concentrate and carbon reductants: blast-furnace coke, charcoal and carbonizate recsil. SSOMDE concentrate consists mainly of magnetite and contains, %: Fe – 66.51; FeO – 22.63;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 69.90;  $\text{SiO}_2$  – 5.05;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1.70; CaO – 3.47; MgO – 0.78; S – 0.32; P – 0.05. Reductants chemical composition is as follows, %: blast-furnace coke:  $\text{Fe}_{\text{total}}$  – 0.76; FeO – 0.05;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1.04;  $\text{SiO}_2$  – 6.05;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2.62; CaO – 0.41; MgO – 0.46; S – 0.82; P – 0.01;  $\text{C}_{\text{solid}}$  – 88.02; charcoal:  $\text{Fe}_{\text{total}}$  – 0.58; FeO – absent;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0.83;  $\text{SiO}_2$  – 0.10;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0.05; CaO – 0.73; MgO – 0.29; S – 0.02; P – 0.09;  $\text{C}_{\text{solid}}$  – 79.85; and carbonizate recsil: Fe – 0.28; FeO – absent;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0.40;  $\text{SiO}_2$  – 1.56;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1.04; CaO – 0.27; MgO – 0.32; S – 0.34; P – 0.02;  $\text{C}_{\text{solid}}$  – 94.84. Calculation of initial charge composition was made by the method of Yu. Yusfin and N. Pashkov. It was found that the charge for ore-carbon pellets should contain 83.78 % of SSOMDE concentrate and 16.22 % of blast-furnace coke; 82.39 % of SSOMDE concentrate and 17.61 % of charcoal; 84.78 % of SSOMDE concentrate and 15.22 % of carbonizate recsil. Differential-thermal analysis was used to find the temperature of initial interaction of SSOMDE magnetite concentrate with carbon reductants. It was found that active recovery of iron begins at the following temperatures: blast furnace coke 930 °C, charcoal 780 °C, carbonizate recsil 840 °C. Ore-carbon pellets metallization experiments in Tamman resistance furnace (as binder – liquid glass,  $\rho = 1.20 \text{ g/sm}^3$ ) show that recsil allows getting highest degree of metallization about 83 – 90 %. Metallized with recsil pellets contained 55 – 60 % of metal iron.

**Keywords:** SSOMDE concentrate, carbon reductants, blast-furnace coke, charcoal, carbonizate recsil, ore-carbon pellets

**Introduction.** Throughout its history, the industrial coke-free metallurgy is continuously increasing the production of direct recovery iron (DRI) due to growing demand for high-quality scrap iron for steep-making needs. Shortage of scrap metal makes steel producers to use metallized pellets and sponge iron containing 85-95 % Fe; 0,5-2,0 % carbon and minimal levels of non-ferrous metals, phosphorus and sulfur. Midrex Technologies company forecasts DRI production to reach 120 million tons annually by 2020, which is 70 % higher than in 2010 [1].

Major conventional technologies of metallized products are Midrex, HYL-III and Finmet. These methods use gas from reformers as a reductant. Metallization is carried out in shaft furnaces. Metallization degree averages to 90-94 %, carbon level in the product is 0,5-3,0 %.

ITMK3 process uses coal, coke and coal wastes as reductants and the final product is pig iron regulus containing 2,5-3,5 % carbon. Recovery of ore-coal pellets is carried out in rotating bed furnaces. Metallization of ore and ore-coal pellets can be made in conveyor, annular and revolving furnaces [1, 2].

Conventional methods of deep metallization have a number of substantial disadvantages: high carbon level in the product (up to 4 %), complex and bulky equipment, high energy consumption, low reliability of certain units and parts, necessity of reductant gas reforming. Combined with shortage of scrap metal and depletion of iron ore reserves this situation calls for new technologies of high-iron metallized product, suitable for substitution of scrap iron for steelmaking industry [2].