

УДК 622.341.1 : 543.064

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД С КИСЛОТАМИ****Стась Н.Ф.***Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Томск, e-mail: stanif@mail.ru*

Актуальность исследования закономерностей взаимодействия железных руд с кислотами объясняется перспективой использования кислот для химического обогащения железных руд: очистки от кальция, магния, фосфора и других примесей. В статье изучено растворение природных соединений железа при обработке азотной, серной и соляной кислотами железных руд Оленегорского (Россия) и Криворожского (Украина) месторождений. Изучена кинетика процессов растворения при различных температурах и концентрациях кислот. Определена энергия активации: 38 кДж/моль для реакций с азотной кислотой, 58 кДж/моль – с серной кислотой и 67 кДж/моль – с соляной кислотой. Установлена более высокая растворимость Оленегорского магнетита по сравнению с Криворожским гематитом. Для химического обогащения железных руд рекомендуется 10%-я азотная кислота, в которой при температуре 60°C за 6 часов растворяется не более 0,7%, а при 80°C – не более 1,5% железа. При этих условиях в серной кислоте растворяется до 14%, а в соляной – до 26% железа.

**Ключевые слова:** железная руда, растворимость, кислоты, химическое обогащение**A LEARNING OF IRON ORES WITH ACIDS INTERACTION****Stas N.F.***National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: stanif@mail.ru*

The timeliness of research regularities of interaction of iron ores with acids explained by the prospect of using acids for the chemical beneficiation of iron ores: scraping from calcium, magnesium, phosphorus and other impurities. The solubilizing of natural compounds of ferrum processing by azotic, sulfuric, hydrochloric acids of iron ores of Olenogorsk's (Russia) and Kryvorog's (Ukraine) fields was studied in the article. The kinetics of dissolution processes in a different temperatures and concentrations was studied. The activation energy: 38 kJ / mol for the azotic acids reactions, 58kJ/mol – for the sulfuric acids reactions and 67kJ/mol for the hydrochloric acids reactions was determined. More higher solubility of Olenogorsk's magnetite as compared with Krivorog's hematite was detected. For the chemical beneficiation of iron ores it is recommended to use azotic acid of 10%, in which dissolves not more then 0,7% of ferrum at 60C for 6 hours, and not more then 1,5% of ferrum at 80°C. Under these conditions in sulfuric acid dissolves up to 14% of natural magnetite, and in hydrochloric acid dissolves up to 26% of natural magnetite.

**Keywords:** iron ore, solubility, acids, chemical beneficiation

В производстве железа большое значение имеет обогащение железной руды с целью её очистки от примесей и повышения в ней содержания металла. Обогащение железной руды производится методом магнитной сепарации, который обеспечивает отделение в магнитном поле парамагнитных соединений железа (рудных минералов) от диамагнитных соединений примесей. Эффективность магнитного обогащения зависит от качества добываемой руды: содержания в ней железа, состава и магнитных свойств его соединений, взаимосвязи этих соединений с примесями. Постепенно запасы легкообогащаемых железных руд истощаются, и в производственный процесс вовлекается исходное сырьё с пониженным содержанием рудных минералов, которые при этом прочно связаны с минералами примесей, образуя с ними тонкую структуру взаимных вкраплений и сростков.

Продукт обогащения железной руды методом магнитной сепарации, предназначенный для получения железа доменным способом, называется **рядовым концентратом**. Рядовые концентраты содержат от 6 до 10% примесей, в которых преобладает

кремний в виде кварца и других кремний-содержащих минералов, а также алюминий, кальций, магний, сера, фосфор и другие примеси. Более полная очистка рядового концентрата от примесей не требуется, так как в доменном процессе примеси переходят в шлак при взаимодействии с карбонатом кальция, который вводится в дому вместе с концентратом.

Положение меняется при внедоменном использовании концентрата: при получении порошкового железа, в производстве аккумуляторов, в химических процессах. Для этих целей производятся **чистые концентраты**, в которых содержание примесей снижено до 2–3%, в том числе кремния до 0,4–1,3%. Чистые концентраты получают из рядовых, применяя дополнительное измельчение, обработку в сильных магнитных полях, флотацию.

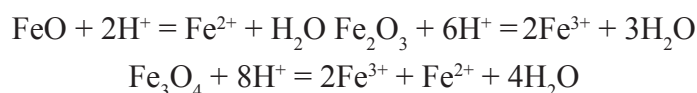
Но уже сейчас необходимы и в ближайшей перспективе технического прогресса потребуются в большом количестве **сверхчистые концентраты**, в которых содержание примесей должно быть на уровне сотых долей процента. Их получение традиционными методами магнитной сепара-

ции и флотации чрезвычайно затруднено и практически невозможно, так как требуется сверхтонкое, технически не достижимое измельчение исходного материала.

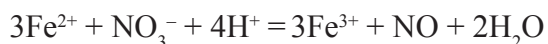
Производство сверхчистых концентратов возможно методами химического обогащения либо непосредственно железной руды, либо её концентратов. Более целесообразно использование в качестве исходного материала рядовых или чистых концентратов, так как в этом случае снижается расход химических реагентов. Исследования в этом направлении проводятся во многих промышленно развитых странах.

Актуальность исследований по химическому обогащению железных руд объясняется двумя причинами:

1) истощаются запасы железных руд, легко обогащаемых традиционным методом



Кроме того, в азотной кислоте возможна реакция окисления двухвалентного железа:



Все эти реакции имеют отрицательные значения энергии Гиббса, следовательно, термодинамических ограничений на эти процессы не имеется. Но на практике главное значение имеют кинетические характеристики, зависящие от конкретных условий. Следует исходить из того, что выбор кислоты, её концентрации, температуры и продолжительность процесса должны соответствовать минимальной растворимости соединений железа.

Эти соображения были положены в основу данной работы, в которой было изучено взаимодействие концентратов железных руд с различными минеральными кислотами.

### Материалы и методы исследований

В исследованиях использовались чистые концентраты железных руд оленегорского (Россия) и Криворожского (Украина) месторождений. В рядовом концентрате Оленегорской железной руды содержится (%): железо – 65,36; SiO<sub>2</sub> – 7,90; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,28; CaO – 0,30; MgO – 0,39; MnO – 0,069; сера – 0,033; фосфор – 0,009. На Красноярском заводе «Сибэлектросталь» этот концентрат был улучшен с помощью дополнительного измельчения, двухступенчатой мокрой магнитной сепарации в сильном магнитном поле и флотации. В результате реализации этой сложной технологической схемы содержание железа было доведено до 71,5%, а содержание примесей снижено до 1,6%, в том числе SiO<sub>2</sub> – 0,44%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,20%, CaO – 0,26%, MgO – 0,10%. Этот концентрат использовался в данной работе. Железо в этом концентрате содержится в составе магнетита, а размер его частиц относится к классу минус 0,05 мм: содержание частиц с размером менее этой величины составляет 92%.

магнитной сепарации, и в переработку поступают руды со сложным минералогическим составом, в которых примеси образуют с минералами железа тонкую систему взаимных вкраплений и химические соединения;

2) увеличиваются масштабы применения чистых и сверхчистых концентратов и возрастают требования к их составу.

Во всех железных рудах и концентратах примесями являются соединения кремния, очистка от которых возможна щелочами, и кальция, магния, фосфора, мышьяка и серы, для удаления которых применимы кислоты [3, 4]. Но при изучении технологий кислотного обогащения необходимо иметь в виду возможность растворения оксидных минералов железа.

Взаимодействие оксидов железа соответствует уравнениям:

Чистый концентрат криворожской руды, который ранее использовался в химической технологии при получении гидроксида натрия ферритным методом, содержит 69,3% железа в виде гематита, а среди примесей преобладают кремний (SiO<sub>2</sub> – 0,60%), алюминий (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,40%) и кальций (CaO – 0,14%). Криворожский концентрат отличается от оленегорского грубым помолом: он содержит частицы с размерами минус 3 мм.

Обработка концентратов кислотами проводилась в стеклянном реакторе, снабжённом пропеллерной мешалкой и пробоотборником. Для определения содержания железа в пробах его отделяли от кальция и магния осаждением щёлочью при pH, равном 10. Осадок гидроксидов железа, содержащий также гидроксид алюминия, обрабатывали концентрированной соляной кислотой, и перешедшее в раствор железо определяли титрованием раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты при 60°C и pH 2–3 в присутствии сульфосалициловой кислоты в качестве индикатора. Эта методика позволяет анализировать растворы на содержание железа в присутствии алюминия [5]. Растворимость железа вычисляли по отношению массы железа, перешедшего в раствор, к его массе в исходной порции.

### Результаты исследований и их обсуждение

#### *Растворимость в азотной кислоте*

Взаимодействие оленегорского концентрата с азотной кислотой изучали при температурах 20, 40, 60 и 80°C. В первой серии опытов использовали 5%-ю кислоту; соотношение между массой раствора и массой концентрата (соотношение Ж:Т) было во всех опытах одинаковым и равным 20:1. Интенсивность перемешивания пульпы в реакторе также была одинаковой – 200 об/мин. Результаты этой серии опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Растворимость оленегорского концентрата в 5%-й азотной кислоте при различных температурах

Время опыта, мин	Растворимость (%) при температурах:			
	20°C	40°C	60°C	80°C
10	0,026	0,050	0,120	0,278
20	0,034	0,072	0,171	0,402
30	0,051	0,102	0,205	0,502
60	0,068	0,154	0,294	0,711
120	0,103	0,205	0,445	1,04
180	0,119	0,257	0,580	1,28
240	0,137	0,308	0,684	1,50

Полученные результаты показывают, что с увеличением температуры и времени обработки растворимость концентрата в 5%-й азотной кислоте возрастает, но по абсолютной величине она невелика: даже

при 80°C за 4 ч в раствор переходит только 1,5% железа.

Во второй серии использовали 10%-ю кислоту, а остальные условия были аналогичны опытам в первой серии. Полученные результаты приведены в табл. 2 и на рис. 1.

Таблица 2

Растворимость оленегорского концентрата в 10%-й азотной кислоте при различных температурах

Время опыта, мин	Растворимость (%) при температурах:			
	20°C	40°C	60°C	80°C
10	0,038	0,081	0,195	0,325
20	0,045	0,142	0,346	0,641
30	0,072	0,178	0,438	0,846
60	0,085	0,247	0,664	1,39
120	0,160	0,343	0,948	2,31
180	0,212	0,448	1,22	3,23
240	0,258	0,561	1,52	4,11

В 10%-й азотной кислоте наблюдается повышение растворимости железа, которая достигает максимального в этой серии значения 4,11% при температуре 80°C.

В третьей серии все условия были такими же, как в первой и второй, кроме концентрации азотной кислоты, которая здесь была равна 20%. Результаты этой серии приведены в табл. 3 и на рис. 2.

Из этих опытных данных видно, что увеличение концентрации кислоты и температуры приводит к увеличению растворимости концентрата, которая достигает максимального значения 8,95% при температуре 80°C.

Ещё одна серия опытов была проведена для определения влияния соотношения Ж:Т. В опытах использовали 10%-ю кислоту, обработку проводили при 40°C, а соотношение Ж:Т брали равным 5:1, 10:1 и 20:1. Результаты этой серии приведены в табл. 4.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что соотноше-

ние Ж:Т, равное 10:1, увеличивает растворимость примерно в 2 раза, а соотношение Ж:Т, равное 20:1, – в три раза по сравнению с растворимостью при соотношении Ж:Т, равном 5:1.

Растворение оленегорского концентрата в азотной кислоте можно объяснить нахождением железа в нём в составе магнетита, так как при обработке Криворожского гематитового концентрата получены совершенно другие результаты.

Опыты с использованием криворожского концентрата проведены при соотношении Ж:Т, равном 20:1, и времени обработки 4 ч. Установлено, что с криворожским концентратом азотная кислота при массовой доле в растворе 5 и 10% и при температурах 20, 40 и 60°C практически не взаимодействует, и только при температуре 80°C наблюдается небольшая растворимость: 0,140% в 5%-й и 0,186% в 10%-й кислоте. В 20%-й азотной кислоте растворимость также незначительна:

0,11% при 40°C, 0,14% при 60°C и 0,24% при 80°C.

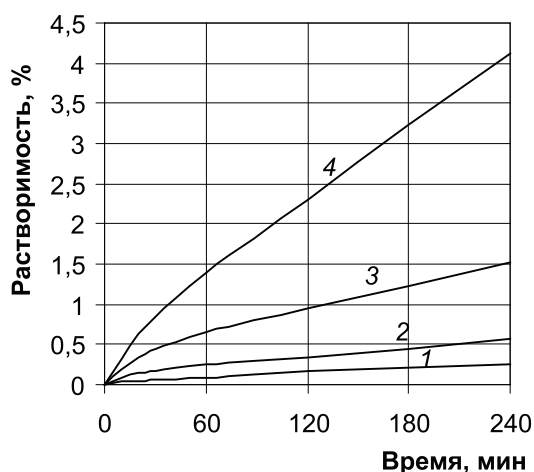
Опытами при 80°C и концентрации кислоты 20% установлено, что на растворимость железа в составе криворожско-

го концентрата незначительно влияет его гранулометрический состав: при размере частиц выше 0,25 мм растворимость составляет 0,19%, а при обработке частиц с размерами от 0,04 до 0,15 мм – 0,24%.

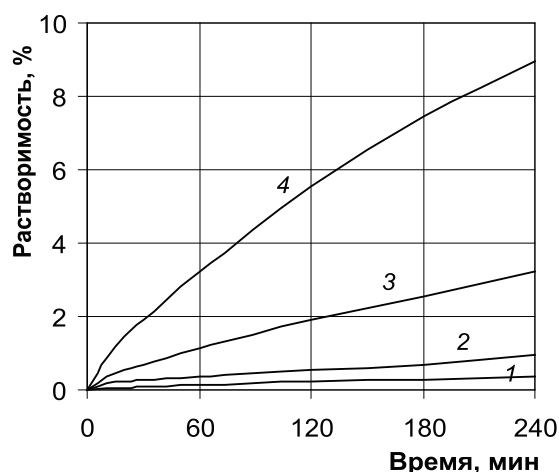
**Таблица 3**

Растворимость оленегорского концентрата в 20%-й азотной кислоте при различных температурах

Время опыта, мин	Растворимость (%) при температурах:			
	20°C	40°C	60°C	80°C
10	0,048	0,172	0,382	0,856
20	0,067	0,213	0,543	1,46
30	0,112	0,261	0,675	1,91
60	0,143	0,374	1,13	3,25
120	0,223	0,540	1,89	5,54
180	0,274	0,686	2,54	7,46
240	0,352	0,954	3,21	8,95



*Рис. 1. Растворение оленегорского концентрата в 10%-й азотной кислоте при температурах 20 (1), 40 (2), 60 (3) и 80°C (4)*



*Рис. 2. Растворение оленегорского концентрата в 20%-й азотной кислоте при температурах 20° (1), 40 (2), 60 (3), 80°C (4)*

**Таблица 4**

Растворимость оленегорского концентрата в азотной кислоте при различном соотношении Ж:Т

Время опыта, мин	Растворимость (%) при соотношениях Ж:Т:		
	5:1	10:1	20:1
10	0,026	0,050	0,083
20	0,038	0,072	0,138
30	0,049	0,096	0,176
60	0,071	0,144	0,251
120	0,101	0,205	0,358
180	0,119	0,257	0,458
240	0,137	0,308	0,554

*Растворимость в соляной и серной кислотах*

Изучена растворимость оленегорского концентрата в соляной и серной кислотах по той же методике эксперимента и анализа, но с небольшим уменьшением интерва-

ла изученных температур (20, 40 и 60 °С) и концентраций кислот (5 и 10 % для HCl и 10 % для H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Сводные данные опытов представлены в табл. 5, а графики кинетических зависимостей приведены отдельно для каждой кислоты на рис. 3 и 4.

Таблица 5

Растворимость оленегорского концентрата в соляной и серной кислотах

Время опыта, мин	Растворимость (%) при различных температурах								
	HCl (5%)			HCl (10%)			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10%)		
	20 °С	40 °С	60 °С	20 °С	40 °С	60 °С	20 °С	40 °С	60 °С
10	0,074	0,258	0,865	0,432	0,822	2,81	0,337	0,652	1,45
20	0,113	0,352	1,45	0,583	1,33	4,53	0,412	1,06	2,32
30	0,159	0,462	1,93	0,764	1,84	6,23	0,554	1,48	3,22
60	0,276	0,648	3,14	1,05	2,93	10,2	0,635	2,32	4,87
120	0,365	1,03	5,12	1,34	3,98	16,9	0,784	3,05	8,13
180	0,457	1,43	6,82	1,56	4,92	22,6	0,918	3,64	11,4
240	0,554	1,86	8,22	1,86	5,89	27,3	1,06	4,12	14,4

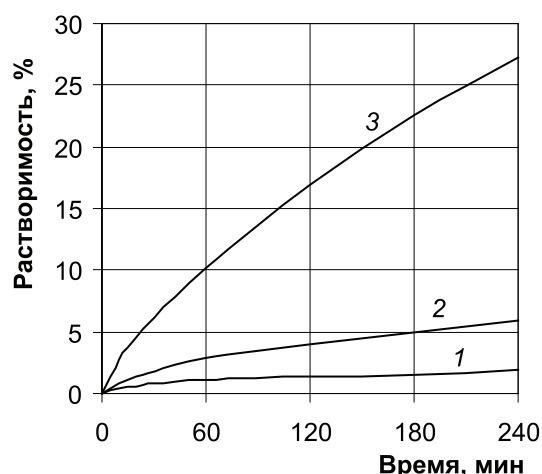


Рис. 3. Растворение оленегорского концентрата в 10%-й соляной кислоте при температурах 20 (1), 40 (2) и 60 °С (3)

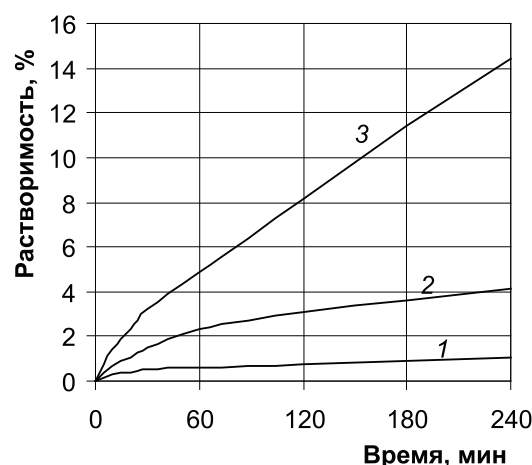


Рис. 4. Растворение оленегорского концентрата в 10%-й серной кислоте при температурах 20 (1), 40 (2) и 60 °С (3)

Из таблицы и рисунков видно, что растворимость оленегорского концентрата в соляной кислоте заметно выше, чем в азотной: в 5%-й HCl при 60 °С за 4 ч растворяется 8,05 % железа, а в 10%-й – 25,9%. В 10%-й серной кислоте при 60 °С за 4 ч растворяется 14,2 % железа, что меньше, чем в соляной, но значительно больше, чем в азотной кислоте.

Следует отметить, что при обработке 49%-й серной кислотой гидрогематитового железорудного концентрата Лисаковского месторождения (Казахстан), которую проводили авторы патента [2] с целью очист-

ки концентрата от фосфора, потери железа при 60 °С составили 8%. В наших опытах за один час теряется 4,87 % железа, что объясняется использованием менее концентрированной кислоты и отличием минерального состава концентрата.

Кинетическая обработка опытных данных проведена по уравнению для скорости растворения полидисперсных порошков [1]. Она позволила определить энергию активации (с погрешностью ±12%), которая для азотной кислоты равна 38, для серной – 58 и для соляной – 67 кДж/моль. Пониженное значение энергии активации при взаимодей-



ствии с азотной кислотой свидетельствует о процессах пассивации, которые характерны для этой кислоты.

### Выводы

1. Установлены кинетические показатели растворимости железа при обработке азотной, соляной и серной кислотами магнетитового и гематитового железорудных концентратов.

2. Минимальная растворимость и незначительные потери железа наблюдаются при обработке концентратов 10%-й азотной кислотой, поэтому очистку железных руд от кальция, магния и других примесей следует проводить с использованием азотной кислоты.

### Список литературы

1. Барам И.И. Макрокинетика гетерогенных процессов. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 208 с.
2. Способ очистки железорудного концентрата от примесей фосфора // Патент Российской Федерации № 2184158 от 27.06.2002.
3. Способ удаления фосфора из железных руд // Австралийский патент № 457026 от 20.12.1974.
4. Удаление мышьяка из железной руды путем обработки соляной кислотой // Японский патент № 9891 от 24.03.1972.

5. Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ: пер. с англ. – М.: Мир, 1978 – 577 с.

### Refereces

1. *Baram I.I. Macrokinetika geterogennykh protsessov* [Macrokinetics of heterogenous processes]. *Alma-Ata, Nauka, 1986. 208 p.*
2. *Sposob ochistki zhelesorudnogo kontsentrata ot primsey fosfora* [The decontaminating system of iron-ore concentrate from the phosphorous]. *Patent Rossiyskoy Federatsii no. 2184158 ot 27.06.2002.*
3. *Sposob udaleniya fosfora iz zheleznykh rud* [The method for removing the iron-ore of phosphorous] *Avstraliyskiy patent no. 457026 ot 20.12.1974.*
4. *Udalenie myshyaka iz zheleznoy rudy putem obrabotki solyanoy kislotoy* [The removing arsenium from the iron-ore treating with the hydrochloric acid] *Yaponskiy patent no. 9891 ot 24.03.1972.*
5. *Fritts J., Shenk G. Colichestvennyy analis* [Yuantification] *M. Mir. 1978. 577 p.*

### Рецензенты:

Саркисов Ю.С., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии Томского государственного архитектурно-строительного университета, г. Томск;

Лотов В.А., д.т.н., профессор кафедры силикатов и наноматериалов Томского политехнического университета, г. Томск.

Работа поступила в редакцию 12.11.2012.