УДК 622.341.1:66.061.34:546.28

ОЧИСТКА ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ ОТ КРЕМНИЯ РАСТВОРАМИ ЩЁЛОЧИ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Стась Н.Ф.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, e-mail: stanif@mail.ru

Изучено выщелачивание кремния из рядового концентрата железной руды Криворожского месторождения, в котором содержание кремния (SiO_2) составляет 3,74%. Показана целесообразность применения растворов гидроксида натрия в сравнении с гидроксидом калия и карбонатом натрия. Установлено, что процесс выщелачивания протекает в основном в течение 30 минут, а затем его скорость резко снижается. Увеличению степени выщелачивания способствуют повышение концентрации и температуры раствора, увеличение избытка раствора, измельчение руды и продолжительность процесса. Влияние концентрации раствора NaOH изучено в интервале массовой доли от 10 до 50%, а температуры – от 80 до 140°С. Соотношение массы раствора и концентрата (соотношение Ж:Т) изменяли от 2:1 до 20:1, концентрат измельчали и рассеивали на отдельные фракции с размерами частиц –0,075, –0,15+0,075, –0,25+0,15, –0,5+0,25, –1,0+0,5, –2,0+1,0 мм. Но при самых максимальных технологических показателях степень выщелачивания кремния составляет только 50,6%, поэтому очистка криворожской руды от кремния раствором гидроксида натрия при атмосферном давлении для использования в промышленности не рекомендуется.

Ключевые слова: железная руда, кремний, выщелачивание, гидроксид натрия

THE CLEANING OF IRON ORE FROM SILICIUM BY ALKALI SOLUTIONS AT ATMOSPHERIC PRESSURE

Stas N.F.

*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: stanif@mail.ru *

The leaching of silicium from ordinary concentrate of iron ore of Krivorog's land deposit, in which the silicium (SiO2) mass content is 3.74% was studied. The expediency of using sodium hydroxide solutions in comparison with potassium hydroxide and sodium carbonate was showed. It was established that the process of leaching proceeds mostly within 30 minutes, and then its speed sharply reduced. The increasing of concentration and solution temperature, the increasing excess of solution, ore reduction and process time help to increase the degree of leaching. The concentration effect of the NaOH solution in the range of mass fraction from 10 to 50%, and in the range of temperature from 80 to 140°C was studied. The ratio of the solution mass and concentrate (F:S balance) were changed from 2:1 to 20:1, concentrate was grinded and leaked on individual fractions with the particle size –0,075, –0,15+0,075, –0,25+0,15, –0,5+0,25, –1,0+0,5, –2,0+1,0 mm. But at the most maximum technological exponents the degree of leaching of silicium is only 50.6%, therefore the cleaning of Krivorog's ore from silicium by the sodium hydroxide solution at atmospheric pressure for using in industry is not recommended.

Keywords: iron ore, silicium, leaching, sodium hydroxide

Материалы и методы исследования

Щёлочи взаимодействуют с оксидом кремния и силикатами, переводя кремний в растворимые соединения. Соединения кремния являются примесями в железных рудах всех месторождений, поэтому одним из способов химического обогащения железных руд является их обработка растворами щелочей [4]. Обогащение железных руд с помощью щелочей было исследовано в Болгарии [5], России [2], США [7]. Франции [6]. Результаты этих исследований свидетельствуют о том, что большое значение имеет выбор объекта исследования, щелочи и её концентрации, а также температуры.

В нашей работе в качестве объекта исследования использовался рядовой криворожский концентрат следующего состава (%): Fe_2O_3 – 92,5, SiO_2 – 4,31, Al_2O_3 – 0,76, CaO – 0,38, MgO – 0,020, TiO_2 – 1,81, сера – 0,051, фосфор – 0,042.

Обработка концентрата растворами гидроксида натрия проводилась в стальных открытых реакторах ёмкостью 25 мл. Размеры реакторов соответствовали размерам гнёзд центрифуги, поскольку после опыта проводилось центрифугирование. Порция руды массой 50 г помещалась в реактор, который прогревался в электрической печи до заданной температуры. Во время разогрева реактора готовился раствор щёлочи определённой концентрации, который в платиновой чашке подогревался на электроплите до той же температуры. Нагретый раствор щёлочи вливался в реактор с концентратом, и с этого момента начинается отсчёт времени. Температура в электропечи во время процесса выщелачивания поддерживалась постоянной точностью ±2°С. Через определённое время реактор вынимался из печи и центрифугировался. Раствор сливался в мерную колбу, а обработанный концентрат подвергался трёхкратной промывке нагретой дистиллированной водой, и промывные воды приливались к основному раствору, в котором определялось содержание кремния.

Для определение кремния использовался широко распространенный фотометрический метод [1], основанный на образовании кремнемолибденового комплексного соединения при взаимодействии кремниевой кислоты с молибдатом аммония в кислом растворе:

$$H_2SiO_3 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 12H_2SO_4 = H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]\cdot 2H_2O + 12(NH_4)_2SO_4 + 9H_2O.$$

Можно измерять оптическую плотность растворов получаемого по этой реакции желтого кремнемолибденового соединения $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]\cdot 2H_2O$, но более целесообразно его восстановление с получением кремнемолибденовой «сини»:

$$H_4[Si(Mo_3O_{10})_4] + 4FeSO_4 + 2H_2SO_4 = H_8[(Mo_2O_5)Si(Mo_2O_7)_5] + 2Fe_2(SO_4)_3.$$

Колориметрирование «сини» в сравнении с колориметрированием желтого комплекса является более чувствительным методом. Это объясняется тем, что максимум поглощения света желтым комплексом находится при 352 ммк, то есть в той области, где сказывается поглощение света свободным молибдатом аммония (он является реактивом и присутствует в растворе в значительном избытке), спектр поглощения которого представляет собой широкую полосу, растущую от 360 ммк к ультрафиолетовой области [1]. Поэтому желтый комплекс колориметрируют при 400 ммк, то есть идут на снижение чувствительности.

Максимум поглощения молибденовой «сини» находится при 815 ммк, а минимум – при 420 ммк, и колориметрирование можно вести как при 815 ммк, так и при 650 ммк – при обоих значениях оптическая плотность пропорциональна концентрации кремния [3]. Благодаря поглощению в красной области, присутствие молибдата аммония не сказывается, и чувствительность метода возрастает в 25 раз по сравнению с анализом желтого комплекса [1].

«Синие» молибденовые комплексы удобно применять при анализе растворов, содержащих железо, так как соли железа сильно поглощают свет в ближней ультрафиолетовой области и частично в видимой части спектра. Поэтому определение кремния в виде желтых комплексов в присутствии растворённых солей железа затруднительно, тогда как на поглощение «сини» в красной и инфракрасной частях спектра полоса железа не накладывается. По этой причине восстановление желтого комплекса можно проводить сульфатом двухвалентного железа. Следует иметь в виду, что для кремнемолибденовых комплексных кислот (как желтых, так и синих) характерна большая устойчивость в сильнокислой среде.

Результаты исследования и их обсуждение

Предварительные опыты были проведены с целью нахождения оптимального размера частиц рудного концентрата, соотношения массы раствора и концентрата (соотношения Ж:Т) и наилучшего выщелачивающего реагента. Поэтому было проведено три серии опытов, в каждой из них изменялся лишь один параметр, остальные поддерживались постоянными.

Для проведения первой серии опытов, в которой изменялся размер частиц (фракционный состав) руды, исходный концентрат был рассеян на шесть фракций, и в каждой из них было определено содержание кремния. Результаты этой серии опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость степени извлечения кремния из руды в раствор от размера частиц руды. Постоянные условия: T = 100 °C, ω(NaOH) = 40 %, Ж:Т = 10:1, t = 3 ч

Размер частиц руды, мм	Содержание SiO_2 в данной фракции, %	Номер опыта	Степень извлечения кремния (SiO_2) из руды в раствор α, %			
			В опытах без перемешивания:		В опытах с перемешиванием:	
			в каждом опыте	среднее	в каждом опыте	среднее
< 0,075	3,82	1 2 3	20,3 21,0 19,5	20,3	23,0 23,3 22,5	22,9
0,075–0,15	3,75	4 5 6	19,0 21,0 20,3	20,1	27,8 23,0 26,6	26,3
0,15–0,25	3,55	7 8 9	22,2 18,2 19,9	20,1	25,5 23,4 25,0	24,6
0,25–0,5	3,95	10 11 12	22,4 21,6 18,0	19,0	22,7 23,0 23,0	22,9
0,5–1,0	4,35	13 14 15	17,5 16,7 19,5	17,9	21,3 19,6 20,1	20,3
1,0–2,0	4,85	16 17 18	13,5 14,5 14,0	14,4	18,0 17,5 18,6	18,0

Из табл. 1 видно, что степень извлечения кремния в опытах без перемешивания тем больше, чем меньше размер частиц руды. В опытах с перемешиванием степень извлечения на несколько процентов выше, и максимум извлечения (26,3 %) наблюдается при размерах частиц 0,075–0,15 мм. Поэтому дальнейшие опыты проводились только с этой фракцией.

Опыты по изучению зависимости степени извлечения кремния от соотношения Ж:Т проводились без перемешивания пульпы при 100°С и концентрации щёлочи 40%. За 3 ч выщелачивается 9,2% кремния при Ж:Т, равном 2:1, 15,4% – при Ж:Т, равном 5:1, 20,3% – при Ж:Т, равном 10:1 и 20,8% – при Ж:Т, равном 20:1. Таким образом, прирост извлечения ($\Delta\alpha$) при переходе Ж:Т от 2:1 к 5:1 составляет 6,2%, а при переходе от 5:1 к 10:1 – 4,9%. Но дальнейшее увеличение избытка щёлочи даёт незначительный эффект, поэтому дальнейшие опыты проводились при Ж:Т, равном десяти.

В опытах по определению зависимости степени извлечения кремния от природы реагента были испытаны вода и растворы карбоната натрия, гидроксида калия и гидроксида натрия. Результаты этих опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Степень извлечения кремния из руды в раствор при применении различных реагентов. Постоянные условия: размер частиц руды 0,075–0,15 мм; Т = 100 °С; Ж:Т = 10:1; ω = 40%; τ = 3 ч

Реагент	Массовая доля реагента в растворе ω, %	Степень извлечения кремния (SiO_2) α, %			
		опыт 1	опыт 2	опыт 3	средняя
NaOH	40	19,0	21,0	20,3	20,1
KOH	40	10,5	12,6	9,8	10,6
Na_2CO_3	40	1,9	1,9	1,9	1,9
H_2O	–	1,4	0,9	1,3	1,2

Из полученных результатов следует, что по эффективности выщелачивания кремния изученные реагенты располагаются в ряд NaOH > KOH > Na_2CO_3 > H_2O, а их выщелачивающее действие приблизительно соответствует соотношению 20:10:2:1. Самый эффективный реагент – гидроксид натрия, поэтому в дальнейших опытах использовались растворы только этой щёлочи. В этих опытах изучалось влияние концентрации гидроксида натрия и температуры на степень выщелачивания кремния.

Гидроксид натрия – самая распространённая щёлочь, получаемая в химической промышленности. Температура кипения растворов этой щелочи (°С) повышается при увеличении концентрации и равна (°С): при 10% – 103,4, 20% – 108,1, 30% – 119,0, 40% – 131,4, 50% – 142,5. Следовательно, при использовании растворов высокой концентрации можно проводить выщелачивание при атмосферном давлении при температурах до 140°С.

Влияние концентрации гидроксида натрия

Влияние концентрации гидроксида натрия на степень выщелачивания кремния изучалось в интервале 10–50% при постоянной температуре 100°С и постоянном соотношении Ж:Т, равном 10:1. Полученные результаты приведены в табл. 3 и на рисунках в координатах степень выщелачивания α–время τ (рис. 1) и скорость выщелачивания $\Delta\alpha/\Delta\tau$–τ (рис. 2).

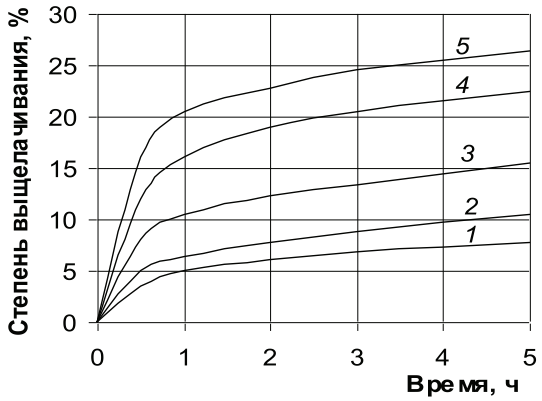

Рис. 1. Выщелачивание кремния из криворожского концентрата при 100°С раствором гидроксида натрия с массовой долей 10% (1), 20% (2), 30% (3), 40% (4) и 50% (5)

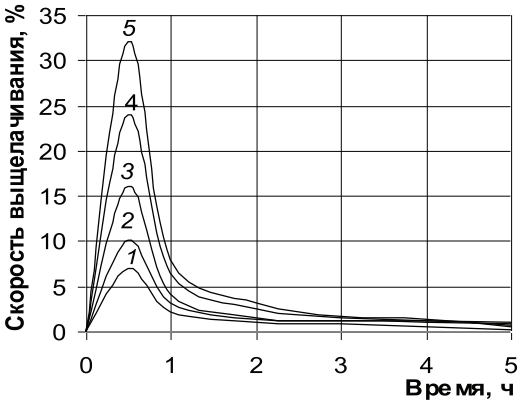

Рис. 2. Скорость выщелачивания кремния из криворожского концентрата при 100°С раствором гидроксида натрия с массовой долей 10% (1), 20% (2), 30% (3), 40% (4) и 50% (5)

Таблица 3

Степень выщелачивания кремния и скорость процесса при различных концентрациях гидроксида натрия. Постоянные условия: размер частиц руды 0,075–0,15 мм; Т = 100 °С; Ж:Т = 10:1

Массовая доля NaOH, %	Время выщелачивания, ч	Концентрация SiO_2 в растворе, г/л	Степень выщелачивания кремния, %	Скорость выщелачивания, $\Delta\alpha/\Delta\tau$
10	0,5	0,12	3,5	7,0
	1,0	0,18	5,0	3,0
	2,0	0,21	6,0	1,0
	3,0	0,24	6,8	0,8
	4,0	0,26	7,3	0,5
	5,0	0,28	7,7	0,4
20	0,5	0,18	5,0	10,0
	1,0	0,23	6,4	2,8
	2,0	0,28	7,7	1,3
	3,0	0,31	8,8	1,1
	4,0	0,35	9,7	0,9
	5,0	0,38	10,5	0,8
30	0,5	0,29	8,0	16,0
	1,0	0,34	10,5	5,0
	2,0	0,38	12,2	1,7
	3,0	0,43	13,3	1,1
	4,0	0,48	14,4	1,1
	5,0	0,50	15,4	1,0
40	0,5	0,43	12,0	24,0
	1,0	0,57	16,0	8,0
	2,0	0,67	18,9	2,9
	3,0	0,74	20,4	1,5
	4,0	0,77	21,5	1,1
	5,0	0,81	22,5	1,0
50	0,5	0,57	16,0	32,0
	1,0	0,70	20,4	8,8
	2,0	0,81	22,8	2,4
	3,0	0,88	24,5	1,7
	4,0	0,92	25,4	0,9
	5,0	0,94	26,4	1,0

Опытные данные, приведенные в табл. 3, свидетельствуют о том, что с повышением концентрации гидроксида натрия степень выщелачивания кремния из руды в раствор увеличивается. Так, если при массовой доле щёлочи 10% степень выщелачивания за 5 ч составляет лишь 7,7%, то при массовой доле 50% она достигает 26,4%.

При одной и той же концентрации степень выщелачивания возрастает с увеличением времени процесса, но из рис. 1 видно, что быстрое увеличение α в начале опыта сменяется затем медленным ростом этой величины. Кинетика выщелачивания наглядно иллюстрируется в координатах: скорость выщелачивания $\Delta\alpha\Delta\tau$ – время τ (рис. 2). Для всех концентраций высокая скорость выщелачивания наблюдается в первые 30 мин, но в дальнейшем она уменьшается и после 3 ч становится крайне низкой и практически одинаковой для всех концентраций. Максимальная степень извлечения кремния, достигнутая в этой серии опытов, составляет 26,4% при концентрации гидроксида натрия 50% и времени выщелачивания 5 ч.

Влияние температуры

Влияние температуры изучено в интервале 80–125 °С при концентрации гидроксида натрия 40% и Ж:Т, равном 10:1. Опыты проведены вначале без перемешивания, а затем повторены с перемешиванием. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Из таблицы видно, что повышение температуры приводит к увеличению степени выщелачивания кремния: при 80 °С она составляет 18,0% за 5 ч, а при 125 °С – 35,0%. Применение перемешивания приводит к дополнительному выщелачиванию кремния. Максимальный показатель в этой серии опытов составляет 41,0% при температуре 125 °С и времени выщелачивания 5 ч.

Графические зависимости степени и скорости выщелачивания от времени имеют такой же вид, что и в предыдущей серии опытов, поэтому они не приводятся.

Таблица 4

Степень выщелачивания кремния и скорость процесса при различных температурах. Постоянные условия: размер частиц руды 0,075–0,15 мм; ω(NaOH) = 40 %; Ж:Т = 10:1

Температура, °С	Время выщелачивания, ч	Опыты без перемешивания		Опыты с перемешиванием	
		Степень выщелачивания, %	Скорость процесса, $\Delta\alpha\Delta\tau$	Степень выщелачивания, %	Скорость процесса, $\Delta\alpha\Delta\tau$
80	0,5	8.0	16,0	10,0	20,0
	1,0	11,6	7,2	13,8	7,6
	2,0	14,3	2,7	16,5	2,7
	3,0	15,9	1,6	18,1	1,6
	4,0	17,1	1,2	19,0	0,9
	5,0	18,0	0,9	19,6	0,6
100	0,5	11,5	23,0	15,2	30,4
	1,0	15,6	8,2	21,0	11,6
	2,0	18,9	3,3	25,1	4,1
	3,0	20,4	3,0	27,4	2,3
	4,0	21,5	1,1	28,7	1,3
	5,0	22,5	1,0	29,5	0,8
115	0,5	13,4	26,8	19,0	38,0
	1,0	19,2	11,6	24,8	11,6
	2,0	22,6	3,4	29,3	4,5
	3,0	24,5	1,9	31,6	2,3
	4,0	26,0	1,5	33,0	1,4
	5,0	27,6	1,6	34,4	1,4
125	0,5	16,8	33,6	22,8	45,8
	1,0	22,7	11,8	29,5	13,4
	2,0	27,5	4,8	35,1	5,6
	3,0	30,5	3,0	38,0	4,9
	4,0	32,7	2,2	39,7	1,7
	5,0	34,8	1,8	41,0	1,3

Максимальное выщелачивание кремния

Поскольку повышение концентрации щёлочи и температуры приводит к увеличению степени выщелачивания, то были проведены опыты по обработке концентрата 50 %-м раствором гидроксида натрия при температуре 140 °С (температура кипения этого раствора равна 142,5 °С) с применением перемешивания. Получены следующие результаты.

Таблица 5

Время выщелачивания (ч):	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Содержание SiO_2 в растворе (г/л):	0,89	1,20	1,53	1,67	1,76	1,82
Степень выщелачивания SiO_2 (%):	27,5	33,5	42,0	47,0	49,2	50,6

Видно, что в этих опытах достигнуто выщелачивание 50,6 % кремния. С целью достижения ещё большей очистки были проведены опыты по многократной обработке одной и той же порции концентрата свежими порциями 50 %-го раствора щёлочи при 140 °С. Но повторная обработка не даёт существенного результата: если при первой обработке извлекается 50,6 % кремния, то после второй обработки свежим раствором щёлочи также в течение 5 ч степень выщелачивания кремния достигает 56,1 % (прирост 5,5 %), а после третьей обработки – 57,3 % (прирост 1,2 %). Исходя из этого, применение многократной обработки свежими порциями раствора щёлочи нецелесообразно.

Вывод

Обработка рядового криворожского концентрата растворами гидроксида натрия с массовой долей NaOH от 10 до 50 % при температурах от 80 до 140 °С, которые возможны при атмосферном давлении, обеспечивает выщелачивание до 50 % примесей кремния, но этого недостаточно для получения сверхчистого железорудного концентрата. Поэтому необходимо продолжение исследований при более высоких температурах, достижение которых возможно при использовании специальных химических реакторов – автоклавов.

Список литературы

1. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. – М.: «Химия», 1968. – С. 385.

2. Киселёв Н.А., Корниенко М.П. Разработка технологии получения высококачественных магнетитовых концентратов для порошковой металлургии // Обогащение руд черных металлов: сборник статей. – М.: Недра, 1976. – Вып. 5. – С. 32–40.

3. Колориметрические методы определения неметаллов. Кремний: пер. с анг. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. – С. 34–68.

4. Стась Н.Ф. Химическая очистка железных руд от примесей // Современные проблемы науки и образования: электронный журнал. – 2013. – № 1. – URL: http://www.sciense-education.ru/107-7877 (дата обращения 15.01.2013).

5. Николов Т., Алипиева К. Исследование возможности обогащения бедной железной руды щелочной обработкой для получения железного концентрата // Ежегодник высшего химико-технологического института, 1969. – Т. 16. – № 1. – С. 153–166. (болг.)

6. Способ обработки железных руд // Французский патент № 1369313 от 06.07.1964.

7. Способ удаления кремнезема из железной руды // Патент США № 3163518 от 29.12.1964.

References

1. Babko A.K., Pilipenko A.T. Fotometricheskij analiz. Obshhie svedeniya i apparatura. M.: «Ximiya», 1968. pp. 385.

2. Kiselyov N.A., Kornienko M.P. Razrabotka texnologii polucheniya vysokokachestvennyx magnetitovyx koncentratov dlya poroshkovoj metallurgii // Obogashhenie rud chernyx metallov. Sbornik statej, M.: Nedra, 1976. Vyp. 5. pp. 32–40.

3. Kolorimetricheskie metody opredeleniya nemetallov. Kremnij. Per. s ang., M.: Izdatel'-stvo inostrannoj literatury, 1963. pp. 34–68.

4. Stas' N.F. Ximicheskaya ochistka zheleznyx rud ot primesej // Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya: e'lektronnyj zhurnal, 2013. no. 1. URL: http://www.sciense-education.ru/107-7877 (data obrashheniya 15.01.2013).

5. Nikolov T., Alipieva K. Issledovanie vozmozhnosti obogashheniya bednoj zheleznoj rudy shhelochnoj obrabotkoj dlya polucheniya zheleznogo koncentrata // Ezhegodnik vysshego ximiko-texnologicheskogo instituta, 1969. T. 16. no. 1. pp. 153–166. (bolg.)

6. Sposob obrabotki zheleznyx rud // Francuzskij patent no. 1369313 ot 06.07.1964.

7. Sposob udaleniya kremnezema iz zheleznoj rudy // Patent SShA no. 3163518 ot 29.12.1964.

Рецензенты:

Ерёмин Л.П., д.х.н., профессор кафедры неорганической химии Томского государственного педагогического университета, г. Томск;

Коробочкин В.В., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой общей химической технологии Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск.

Работа поступила в редакцию 11.04.2013.