

УДК 622.341.1:66.061.34:544.022/343

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД В АВТОКЛАВЕ**Стась Н.Ф.***Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, e-mail: stanif@mail.ru*

Автоклавные процессы широко используются в гидрометаллургии при получении алюминия и других цветных металлов; их применение объясняется возможностью проведения химических процессов при температурах выше температуры кипения растворов. В статье описаны результаты исследований химического обогащения рядового концентрата железной руды Криворожского месторождения при проведении опытов в автоклаве. Описаны методика проведения опытов в изотермическом режиме и при нагревании с постоянной скоростью, а также методы анализа. Получены показатели выщелачивания примесей кремния растворами гидроксида натрия с массовой долей от 10 до 60% в диапазоне температур от 140 до 200°C. Установлено увеличение степени выщелачивания и уменьшение времени процесса по сравнению с экспериментами при атмосферном давлении. Определены условия, при которых происходит полное выщелачивание кремния. Установлена полная очистка от алюминия и частичное выщелачивание примесей кальция, магния, титана, серы и фосфора.

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

THE IMPURITIES LEACHING FROM IRON ORES IN THE AUTOCLAVE**Stas N.F.***National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: stanif@mail.ru*

The autoclave processes are widely used in hydrometallurgy at the production of aluminum and other nonferrous metals; their using explained by the possibility of running a chemical processes at the temperatures higher than boiling point of preparations. The research results about the chemical beneficiation of ordinary iron ore concentrate of Krivorog's land deposit at the experiments in autoclave were described in the article. The methods of experiments in the isothermal mode and when heated at a constant rate, and also methods of analysis were described. The rates of leaching silicium by sodium hydroxide solutions with the mass fraction from 10 to 60% at the temperature range from 140 to 200°C, at a different F:S balance, and different ore particle size and mixing speed were given. The increase of leaching degree and decrease of time process as compared with leaching at the atmospheric pressure were observed in all experiments. The conditions under which there is a complete leaching of silicium and aluminium and partial leaching of other impurities were identified. The possibility of using one alkali liquor for a multiple processing fresh portions of the concentrate was showed.

Keywords: iron ore, silicium, leaching, autoclave, sodium hydroxide

Материалы и методы исследования

Из анализа литературы, посвящённой химическому обогащению железных руд, следует, что обработка руды растворами щелочей при атмосферном давлении, при температурах ниже температур кипения растворов не обеспечивает полного удаления примесей [4]. Этот вывод подтверждён нашими исследованиями, в которых изучено выщелачивание кремния из рядового Криворожского концентрата: максимальная степень выщелачивания составила при 125°C только 50%. Температуру выше температуры кипения раствора щёлочи можно поддерживать в автоклаве, при этом следует ожидать увеличения скорости и полноты выщелачивания не только кремния, но и других примесей: алюминия, кальция, магния, серы и др. Поэтому мы провели системные исследования автоклавного выщелачивания, положительные результаты которого получены ранее в работах [2, 5].

В опытах использовался рядовой Криворожский концентрат, измельчённый до прохождения через сито 2 мм, содержание кремния (SiO_2) в котором составляет 4,07%.

Опыты проводились в автоклаве ёмкостью 3,5 л, схематический чертёж которого представлен на рис. 1. Стальной корпус автоклава 1 герметично закрывается крышкой 2 с помощью болтового соединения. Автоклав обогревается нихромовой спиралью 3, которая изолирована шлаковатой 4 от внешней обечайки 5. Имеется пробоотборник 6 с игольчатым

вентилем 7, пропеллерная мешалка 8 и карман для термопары 9. Мешалка приводится во вращение от электродвигателя через привод 10. Уплотнение 11 обеспечивает герметизацию мешалки. Для измерения давления в автоклаве имеется манометр 12.

Применялась следующая последовательность операций. Открытый автоклав заполняли необходимым объёмом раствора с определённой концентрацией гидроксида натрия. Порцию концентрата размещали в небольшой металлический стакан, который закрепляли внутри автоклава, в его верхней части, таким образом, что концентрат не входил в соприкосновение с раствором, но стакан был связан с валом мешалки. После этого автоклав закрывали, с помощью болтового соединения крышки с корпусом обеспечивали его герметизацию и включали обогрев. После достижения заданной температуры включали перемешивание и начинали отсчёт времени. При первом же повороте вала мешалки связанный с ним стакан опрокидывался, и концентрат высыпался в раствор. Таким образом, из процесса выщелачивания исключалось время разогрева до температуры опыта, то есть выщелачивание проводилось при постоянной температуре. Такая методика позволяет проводить математическую обработку опытных данных, вычислять кинетические параметры процесса.

Постоянство температуры поддерживалось с точностью $\pm 2^\circ$, максимальная продолжительность опытов составляла 2,5 ч, отбор проб проводили сначала через 5, затем через 15 и 30 мин. Содержание

кремния в пробах определяли фотометрическим методом [1, 3]; по результатам анализа определяли степень выщелачивания кремния за каждый промежуток времени. Показатели очистки от других примесей определяли по данным спектрального анализа их содержания в концентрате до и после выщелачивания.

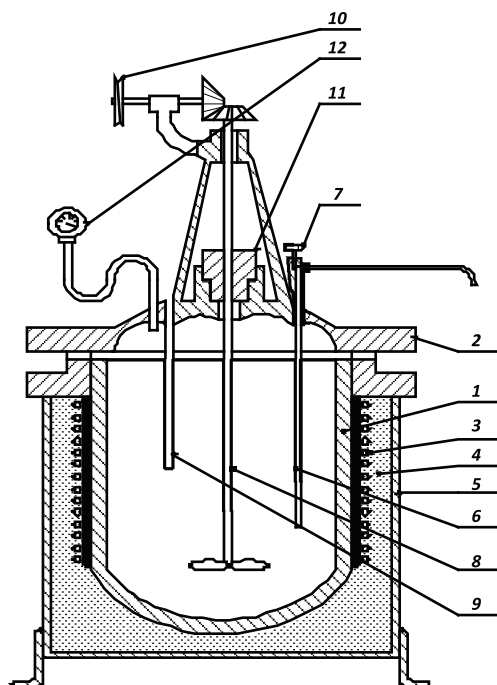


Рис. 1. Схема лабораторного автоклава:

- 1 – корпус, 2 – крышка, 3 – спираль,
- 4 – изоляция, 5 – обечайка, 6 – пробоотборник,
- 7 – игольчатый вентиль, 8 – мешалка, 9 – карман для термпары,
- 10 – привод, 11 – уплотнение, 12 – манометр

Часть опытов была проведена по другой методике, при которой концентрат заливали щелочным раствором при комнатной температуре, то есть до вклю-

чения разогрева автоклава. После этого включался обогрев и перемешивание, и происходило одновременное повышение температуры и выщелачивание. Такая методика соответствует технологии проведения многих промышленных автоклавных процессов. Математическая обработка результатов таких опытов возможна при условии повышения температуры с постоянной скоростью.

Результаты опытов при различных температурах

Автоклавная обработка концентрата проведена при температурах от 140 до 200 °С. Во всех опытах массовая доля гидроксида натрия в растворе была равна 40% (576 г/л), соотношение Ж:Т – 5:1, число оборотов мешалки – 90 об/мин. Полученные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 2.

Из таблицы видно, что в автоклаве процесс выщелачивания протекает достаточно быстро, что приводит к повышению концентрации кремния в растворе и степени его извлечения при значительном сокращении времени обработки руды. При одной и той же температуре степень выщелачивания кремния тем выше, чем больше время процесса, а при одинаковом времени степень выщелачивания быстро увеличивается с повышением температуры. Полное извлечение кремния наблюдается за 90 мин при 150 °С, за 60 мин при 160 °С, за 45 мин при 170 °С, за 30 мин при 180 °С и всего лишь за 15 мин при 200 °С. Избыточное давление в автоклаве (по сравнению с атмосферным) при этих температурах равно 2,5 (150 °С); 3,2 (160 °С); 4,5 (170 °С); 6,0 (180 °С) и 9,4 (200 °С). Но при самой низкой температуре 140 °С (избыточное давление 2,0) полное выщелачивание кремния за 2,5 ч (150 мин) не достигнуто.

Таблица 1

Концентрация кремния в растворе (С, г SiO₂/л) и степень его выщелачивания (α, %) при различных температурах. Постоянные условия: ω(NaOH) – 40%, Ж:Т – 5:1, размер частиц концентрата – до 2 мм, интенсивность перемешивания – 90 об/мин.

Время τ, мин	140 °С		150 °С		160 °С		170 °С		180 °С		200 °С	
	С	α	С	α	С	α	С	α	С	α	С	α
5	1,4	12,6	2,1	19,7	3,4	31,7	4,6	42,6	6,5	59,3	9,3	87,0
10	2,5	23,3	4,0	37,0	6,2	57,3	7,2	67,4	8,8	87,1	10,4	97,3
15	3,8	35,0	5,2	48,2	7,6	70,5	8,7	82,2	10,0	95,4	10,7	100
30	5,9	55,8	7,9	73,8	9,6	89,3	10,4	96,5	10,7	100	–	–
45	7,5	70,2	9,3	86,4	10,4	96,5	10,7	100	–	–	–	–
60	8,5	79,2	10,0	93,0	10,7	100	–	–	–	–	–	–
75	9,3	86,7	10,3	96,4	–	–	–	–	–	–	–	–
90	9,8	91,2	10,7	100	–	–	–	–	–	–	–	–

Графические зависимости степени выщелачивания от времени для опытов в автоклаве, приведенные на рис. 2, дают основание для предположения о протекании процесса автоклавного выщелачивания в кинетической области и отсутствии диф-

фузионного торможения. Но для выводов о лимитирующем факторе автоклавного выщелачивания необходимы исследования по влиянию концентрации щёлочи, соотношения Ж:Т, гранулометрического состава и скорости перемешивания.

Исходя из полученных результатов и учитывая, что при температуре 200 °С в автоклаве развивается высокое давление, дальнейшие исследования проводились при 170 и 180 °С.

Результаты опытов при различных концентрациях щёлочи

При температуре 170 °С концентрацию гидроксида натрия в растворе изменяли в широком диапазоне от 10 до 60%, и для

сравнения провели обработку руды чистой водой. Полученные результаты приведены в табл. 2 и на рис. 3.

Из табл. 2 и рис. 3 видно, что повышение концентрации щёлочи увеличивает скорость процесса, обеспечивая полное извлечение кремния за 2,5 ч при массовой доле NaOH 20%, за 2 ч при 30%, за 1 ч при 40% и за 45 мин при 50%. Но в 60%-м растворе процесс замедляется и наблюдается обратный процесс уменьшения степени выщелачивания.

Таблица 2

Степень выщелачивания кремния при различных концентрациях гидроксида натрия в растворе. Постоянные условия: Т – 170 °С, Ж:Т – 5:1, размер частиц руды – до 2 мм, интенсивность перемешивания – 90 об/мин

Время τ , мин	Степень извлечения кремния α , (%) при массовой доле NaOH (%):						
	0	10	20	30	40	50	60
5	–	5,2	10,4	17,8	40,8	56,7	14,6
10	–	11,3	20,1	30,6	65,5	81,0	28,1
15	–	17,9	29,8	41,7	76,5	90,8	44,6
30	0,9	33,8	51,7	65,8	91,4	99,3	76,2
45	0,9	45,8	65,5	80,2	96,5	100	88,1
60	1,1	57,0	75,9	88,1	100	–	89,2
90	1,3	73,4	87,8	96,3	–	–	80,8
120	1,6	86,5	94,8	100	–	–	70,3
150	3,1	96,1	100	–	–	–	58,1
Избыточное давление в автоклаве	10,5	9,2	8,5	7,1	4,5	3,5	2,2

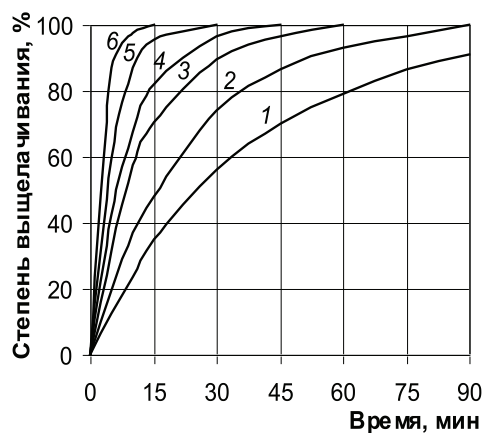


Рис. 2. Выщелачивание кремния из рядового Криворожского концентрата при температурах (°С): 140 (1), 150 (2), 160 (3), 170 (4), 180 (5), 200 (6)

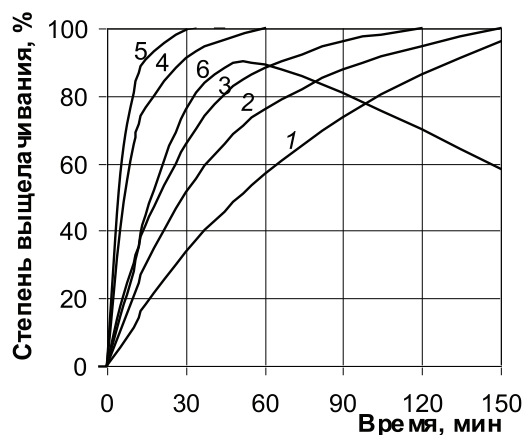


Рис. 3. Выщелачивание кремния из рядового Криворожского концентрата (температура 170 °С) при концентрациях щёлочи 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5) и 60% (6)

Вторая серия опытов была проведена при температуре 180 °С, и в ней изучалось выщелачивание растворами с пониженным содержанием гидроксида натрия от 10 до 30%. Полученные результаты представлены в табл. 3 и на рис. 4.

Опытные данные, приведенные в табл. 3 и на рис. 4, свидетельствуют о том, что при 180 °С можно применять растворы щёлочи с концентрацией гидроксида натрия от 15 до

30%. Степень выщелачивания кремния 99–100% достигается при этом в 15–20%-х растворах за два часа, а в 25–30%-х – за 1,5 ч.

Результаты экспериментов, приведенные в табл. 1–3, показывают, что скорость выщелачивания увеличивается при повышении температуры и концентрации щёлочи. Для данного исходного продукта (рядовой Криворожский концентрат) полное выщелачивание кремния возможно при температу-

рах 150–180 °С, если используется раствор с массовой долей гидроксида натрия от 10 до 40%. Но рекомендации по всем условиям выщелачивания преждевременны, так

как не изучено влияние всех технологических параметров: соотношения реагентов, интенсивности перемешивания, многократного использования раствора и др.

Таблица 3

Степень выщелачивания кремния при различных концентрациях гидроксида натрия. Постоянные условия: Т – 180 °С, Ж:Т – 5:1, размер частиц – до 2 мм, интенсивность перемешивания – 90 об/мин

Время τ, мин	Степень извлечения кремния α (%) при массовой доле NaOH (%):				
	10	15	20	25	30
5	15,9	18,5	21,9	23,0	25,0
10	29,4	33,6	27,9	40,3	43,0
15	40,0	45,3	50,5	53,9	56,7
30	63,6	70,6	75,8	79,5	82,5
45	78,6	83,8	88,2	90,5	91,8
60	87,0	89,4	94,2	95,7	96,6
90	95,6	97,5	98,7	99,1	100
120	98,4	99,2	99,3	100	–
150	99,4	100	100	–	–
Избыточное давление в автоклаве	11,5	11,0	10,4	10,0	9,3

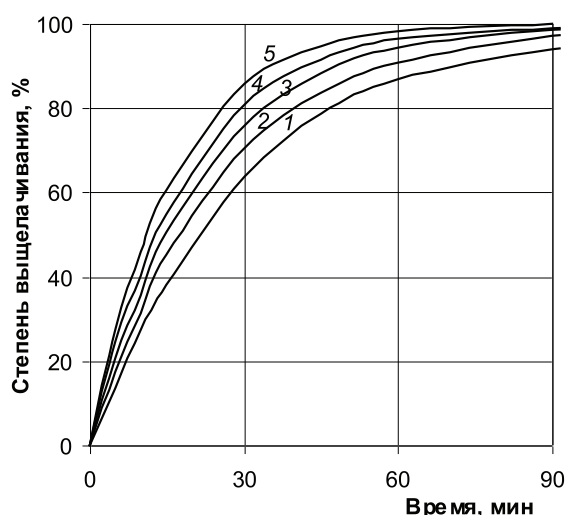


Рис. 4. Выщелачивание кремния из рядового Криворожского концентрата (температура 180 °С) при концентрациях гидроксида натрия: 10% (1), 15% (2), 20% (3), 25% (4) и 30% (6)

Очистка от других примесей

При автоклавной обработке руды происходит выщелачивание не только кремния. Возможно взаимодействие гидроксида натрия с соединениями амфотерных металлов алюминия и титана и неметаллов серы и фосфора, возможна некоторая очистка от кальция и магния, так как их соединения с кремнием и алюминием взаимодействуют с раствором гидроксида натрия. Очистку руды от этих примесей оценивали по результатам спектрального анализа исходного рядового концентрата и после его обработки раствором щёлочи. Результаты спектрального анализа и вычисленная по ним степень выщелачивания указанных примесей приведены в табл. 4.

Из таблицы видно, что автоклавное выщелачивание **обеспечивает получение сверхчистого концентрата**, в котором содержание самых нежелательных примесей (кремния, алюминия, серы, фосфора) находится на уровне сотых и тысячных долей процента.

Таблица 4

Показатели очистки Криворожского концентрата от кремния, алюминия и других примесей. Условия выщелачивания: ω(NaOH) – 25%, Ж:Т – 2:1, размер частиц концентрата – до 2 мм, нагрев до 180 °С и выдержка в течение 1 ч

Компоненты руды	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	S	P
Содержание до выщелачивания, %	90,5	4,31	0,76	1,81	0,050	0,38	0,020	0,051	0,042
Содержание после выщелачивания, %	96,5	0,01	0,01	1,60	0,035	0,30	0,010	0,005	0,006
Степень выщелачивания, %	–	99,8	98,7	11,6	30,0	26,7	50,0	90,0	85,7

Выводы

1. При температурах 140–180°C и концентрациях гидроксида натрия от 10 до 50% кремний выщелачивается из Криво-рожского концентрата полностью; при этом скорость его выщелачивания увеличивается при повышении температуры и концентрации раствора.

2. При температуре 180°C и концентрации гидроксида натрия 25% выщелачивается 98,7% алюминия, 90,0% серы, 85,7% фосфора; происходит частичное выщелачивание примесей кальция, магния, титана и марганца.

3. Автоклавное выщелачивание обеспечивает получение сверхчистого концентрата, в котором содержание примесей находится на уровне сотых и тысячных долей процента.

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 англ. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. – С. 34–68.
4. Стась Н.Ф. Химическая очистка железных руд от примесей // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 1. – URL: <http://www.science-education.ru/107-7877> (дата обращения 15.01.2013).

5. Tiemann T. D. Щелочной способ выделения кремнезема из бедной кремнистой железной руды // Transactions of the Amerikan Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. – 1962. – Т. 223. – С. 173–178.

References

1. Babko A.K., Pilipenko A.T. *Fotometricheskii analiz. Obschie svedeniya i apparatura* [The colorimetry. A general reductions and equipment]. M.: Chemistry, 1968, pp. 385.
2. Kiselyov N.A., Kornienko M.P. *Rasrabotka tehnology polucheniya vysokokachestvennykh magnetitovykh konzentratov dlya poroshkovoy metallurgii* [The project of technology for producing premium magnetite concentrated products to powder metallurgy] // *Obogaschenie rud zhernykh metallov. Zbornik statey*, M.: Nedra, 1976, Rel. 5, pp. 32–40.
3. *Kolorimetricheskie metody opredeleniya nemetallov. Kremniy*. [The colorimetric non-metals' estimation methods. The silicon]. Izdatelstvo inostrannoy literatury, 1963, pp. 34–68.
4. Stas N.F. *Chimicheskaya ochistka zhelesnykh rud ot primesey*. [The chemical treatment of iron ore] // *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya*, 2013, no. 1. URL: <http://www.science-education.ru/107-7877>.
5. Tiemann T.D. *Schelochnoy sposob vydeleniya kremnezema iz bednoy kremnistoy rudy* [The alkali method of discharge the silica from poor siliceous iron ore] // Transactions of the Amerikan Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1962, T. 223, pp. 173–178.

Рецензенты:

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

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

Работа поступила в редакцию 22.04.2013.