

УДК 669.162.12.046.8

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАБОТКИ ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ В АВТОКЛАВЕ

Стась Н.Ф.

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

Статья относится к проблеме химического обогащения железной руды. В ней описаны результаты исследования процесса выщелачивания примесей кремния из рядового концентрата железной руды Криворожского месторождения. Для выщелачивания использованы 25%-е растворы гидроксида натрия, опыты проводились в автоклаве при 170 и 180°C. Изучено влияние размера частиц концентрата, соотношения между его массой и массой раствора, интенсивности перемешивания, возможности многократного использования раствора для обработки свежих порций концентрата. Установлено, что скорость выщелачивания достигает максимального значения при трёхкратном избытке раствора, и дальнейшее увеличение избытка на показатели выщелачивания не влияет. Установлена необходимая скорость перемешивания, она равна 200 об/мин. Размер частиц концентрата от 0 до 2 мм не влияет на скорость выщелачивания. Установлено, что один и тот же раствор щёлочи при соотношении Ж:Т, равном трём, можно использовать для обработки пяти порций концентрата; дальнейшее использование раствора возможно при условии отделения от него образующегося гидроалюмосиликата натрия.

Ключевые слова: железная руда, кремний, выщелачивание, автоклав, щёлочь, технологические условия

THE TECHNOLOGICAL PROCESS CONDITIONS OF IRON ORE IN THE AUTOCLAVE

Stas N.F.

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

The article refers to the problem of chemical beneficiation of iron ore. The results of studies of the leaching process of silicium impurities from ordinary iron ore concentrate of Krivovorog's land deposit were described in the article. The solutions of sodium hydroxide of 25% were used for the leaching, the experiments were carried out in the autoclave at 170 and 180°C. The effect of particle size of concentrate, the relations between its mass and solution mass, mixing intensity, the possibilities of reuse solutions for processing fresh concentrate portions were studied. It has been established that leaching speed reaches a maximum value at threefold excess of the solution, and further excess increase does not affected on the leaching data. The necessary mixing speed was established. It is 200 r/min. The particle size of concentrate from 0 to 2 mm does not affect on the leaching speed. It has been established that one and the same alkali liquor at a F:S balance equal to three, can be use for the processing of five concentrate portion; the further using of solution is possible if sodium hydroalumosilicate separated from it.

Keywords: iron ore, silicium, leaching, autoclave, alkali, technological conditions

Применение химических методов для очистки железных руд от примесей изучается в разных странах и приводит к положительным результатам [1]. Исследования по химическому обогащению становятся всё более актуальными, так как увеличиваются масштабы применения сверхчистых концентратов и возрастают требования к их составу.

В железных рудах примесями являются соединения кремния, алюминия, кальция и магния, некоторые руды содержат марганец и титан, имеются руды с повышенным содержанием серы и фосфора. Очистка от неметаллов (кремний, сера, фосфор) и амфотерных металлов (алюминий, титан, марганец) возможна растворами щелочей, от типичных металлов (кальций и магний) – растворами кислот. Мы считаем, что целесообразно использование не железной руды, а её рядовых концентратов, получаемых методом магнитной сепарации [1].

Исходя из этого, были проведены исследования по растворимости железных руд в кислотах [2], по очистке Оленегорского

концентрата от кальция и магния азотной кислотой [3], а также по выщелачиванию кремния и других примесей из Криворожского концентрата гидроксидом натрия при атмосферном давлении и в автоклаве. В автоклаве получен сверхчистый концентрат с содержанием примесей на уровне сотых долей процента. Но показатели выщелачивания зависят от многих технологических условий. Поэтому исследование автоклавного процесса были продолжены, их результаты представлены в этой статье.

В опытах использовался рядовой Криворожский концентрат, содержание кремния (SiO_2) в котором составляет 4,07%. Опыты проводились в автоклаве ёмкостью 3,5 л, схематический чертёж которого представлен на рис. 1.

Открытый автоклав заполняли раствором гидроксида натрия. Порцию концентрата помещали в небольшой металлический стакан, который закрепляли внутри автоклава, в его верхней части, таким образом, чтобы он не входил в соприкосновение с раствором, но был связан с валом

мешалки. После этого автоклав герметично закрывали, включали обогрев и после достижения заданной температуры включали перемешивание. 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; выщелачивание проводилось при постоянной температуре; её постоянство поддерживалось с точностью $\pm 2^\circ$. Часть опытов была проведена по другой методике, при которой концентрат заливали щелочным раствором при комнатной температуре. После этого включался обогрев и перемешивание, и происходило повышение температуры и выщелачивание. Эта методика соответствует проведению многих промышленных автоклавных процессов.

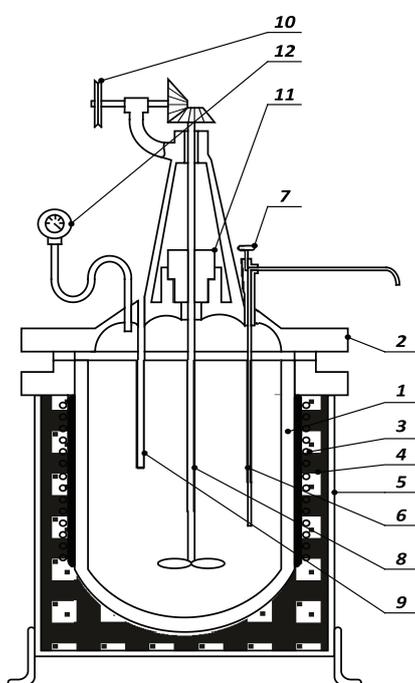


Рис. 1. Схема лабораторного автоклава:
1 – корпус; 2 – крышка; 3 – спираль;
4 – изоляция; 5 – обечайка; 6 – пробоотборник;
7 – игольчатый вентиль; 8 – мешалка;
9 – карман для термометра; 10 – привод;
11 – уплотнение; 12 – манометр

Влияние размера частиц концентрата

Опыты по влиянию размера частиц концентрата на результаты выщелачивания кремния проводились по методике, соответствующей периодическим процессам в промышленных автоклавах. Концентрат и раствор щёлочи одновременно загружались в автоклав при комнатной температуре, после чего включался обогрев, перемешивание

и начинался отсчёт времени. Нагревание автоклава проходило с постоянной скоростью 1 град/мин. После достижения заданной температуры автоматическое устройство переключало режим нагревания на поддержание достигнутой температуры с точностью $\pm 2^\circ$.

Опыты проведены с концентратом различного гранулометрического состава, который обрабатывался 40%-м раствором гидроксида натрия при Ж:Т, равным четырём, при нагревании до максимальной температуры 170°C. Начальная температура в автоклаве была равна 20°C, через 150 мин она достигла значения 170°C за счёт нагрева со скоростью 1 град/мин. К этому времени выщелачивалось около 50% кремния, а после 30-минутной выдержки при 170°C концентрат очищался от кремния практически полностью.

Такие результаты были получены при обработке пяти образцов руды с различным размером частиц (мм):

- 1) 0–0,15;
- 2) 0,15–0,5;
- 3) 0,5–1,0;
- 4) 1,0–2,0;
- 5) 0–2,0.

Из этого следует, что размер частиц концентрата (до 2 мм) не влияет на скорость процесса.

Влияние соотношения Ж:Т

Важным показателем промышленных гетерогенных процессов является соотношение между жидким реагентом и твёрдым продуктом (соотношение Ж:Т). Опыты по влиянию соотношения Ж:Т были проведены с целью изучения возможности снижения расхода щёлочи. Было проведено две серии опытов. В первой серии температуру в автоклаве выдерживали равной 170°C, концентрацию гидроксида натрия – 40%. Соотношение Ж:Т изменяли в широких пределах: от трёх до десяти. Полученные результаты представлены в табл. 1 на рис. 2.

Таблица 1

Выщелачивание кремния из рудового Криворожского концентрата при различном соотношении Ж:Т.

Постоянные условия: Т – 170°C, $\omega(\text{NaOH})$ – 40%, размер частиц – до 2 мм, интенсивность перемешивания – 90 об/мин

Время τ , мин	Степень извлечения кремния α (%) при соотношении Ж:Т			
	3:1	4:1	5:1	10:1
15	29,3	34,1	81,1	80,8
30	52,1	60,9	89,3	88,3
45	67,7	78,2	96,5	96,4
60	88,2	95,9	100	100
90	100	100	–	–

Из таблицы и рисунка видно, что скорость выщелачивания при Ж:Т, равном пяти и десяти, практически одинакова, при уменьшении числа Ж:Т до четырёх скорость процесса уменьшается, а при Ж:Т, равном трём, скорость уже заметно меньше. Но даже при таком небольшом избытке щёлочи время полного выщелачивания кремния составляет 90 мин.

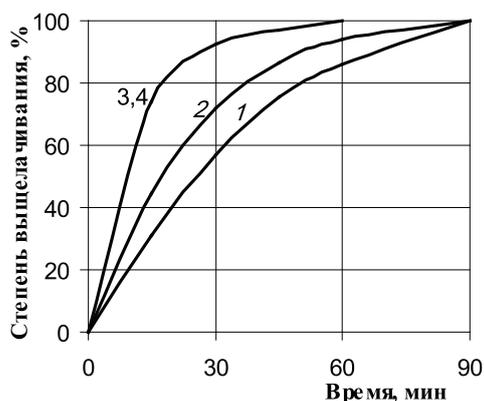


Рис. 2. Выщелачивание кремния из рядового Криворожского концентрата (температура 170°C) при соотношении Ж:Т: 3:1 (1), 4:1 (2), 5:1 (3), 10:1 (4)

Вторая серия опытов проведена при температуре 180°C и концентрации щёлочи 25%. При этом были изучены показатели процесса при небольших числах Ж:Т – от единицы до пяти. Полученные результаты представлены в табл. 2 и на рис. 3.

Таблица 2

Выщелачивание кремния из рядового Криворожского концентрата при различном соотношении Ж:Т.

Постоянные условия: Т – 180°C, ω(NaOH) – 25%, размер частиц – до 2 мм, интенсивность перемешивания – 90 об/мин

Время τ, мин	Степень извлечения кремния (α, %) при соотношении Ж:Т				
	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1
15	15,0	32,5	54,6	53,2	53,9
30	28,2	51,0	78,0	79,8	79,5
45	40,1	66,1	91,1	90,0	90,5
60	51,2	75,0	95,0	95,1	95,7
90	68,6	89,8	98,9	99,4	99,2
120	80,0	97,9	100	100	100
150	88,0	100	-	-	-

Из полученных опытных данных видно, что степень выщелачивания кремния при Ж:Т, равном 3, 4 и 5, практически одинаковая. При Ж:Т, равном двум, скорость выщелачивания снижается, но показатели процесса можно считать хорошими: за 2,5 ч

кремний выщелачивается полностью. При Ж:Т, равном единице, 100%-е выщелачивание за 2,5 ч не достигается.

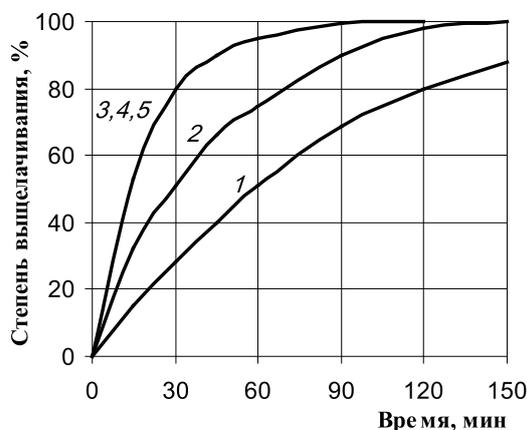


Рис. 3. Выщелачивание кремния из рядового Криворожского концентрата (температура 180°C) при соотношении Ж:Т: 1:1 (1), 2:1 (2), 3:1 (3), 4:1 (4) и 5:1 (5)

Влияние интенсивности перемешивания

Опыты по влиянию перемешивания проводились по методике, аналогичной опытам по влиянию размера частиц руды. Максимальная температура в опытах равна 180 °С, концентрация NaOH – 25%, соотношение Ж:Т равно двум. Невысокая концентрация щёлочи в растворе и небольшое соотношение Ж:Т выбраны из следующего соображения: если интенсивность перемешивания оказывает влияние на скорость процесса, то это влияние должно проявляться больше всего при пониженной концентрации раствора и при его небольшом избытке над твёрдой фазой. Полученные результаты представлены в табл. 3 и на рис. 4.

Из таблицы следует, что увеличение скорости вращения мешалки приводит к увеличению степени выщелачивания кремния в начальной стадии процесса, когда температура не превышает температуру кипения раствора и выщелачивание протекает при атмосферном давлении. Но после 2-х ч от начала опыта, когда температура становится равной 140°C и в автоклаве появляется избыточное давление, табличные результаты выщелачивания не дают оснований для их однозначной интерпретации.

Но из графика на рис. 4 видно, что в двух первых опытах (скорость вращения мешалки 90 и 200 об/мин) ускорение выщелачивания наблюдается в области и низких, и высоких температур: кривые выщелачивания имеют расходящийся вид. Но при сравнении данных второго и третьего

опытов (200 и 400 об/мин) видна иная закономерность: кривые выщелачивания имеют расходящийся вид в первые два часа, когда температура ниже 140°C, а после этого они

идут параллельно. Следовательно, перемешивание 400 об/мин ускоряет выщелачивание при низких температурах и не влияет на выщелачивание при высоких температурах.

Таблица 3

Выщелачивание кремния из рядового Криворожского концентрата при различной интенсивности перемешивания
 Постоянные условия: максимальная температура 180°C, ω(NaOH) – 25%, соотношение Ж:Т – 2:1, размер частиц руды – до 2 мм

Интенсивность перемешивания (число оборотов мешалки):								
90 об/мин			200 об/мин			400 об/мин		
τ, мин	T, °C	α, %	τ, мин	T, °C	α, %	τ, мин	T, °C	α, %
0	20	–	0	20	–	0	20	–
30	50	–	30	50	–	30	50	–
60	80	4,5	60	80	6,4	60	80	9,2
90	110	21,5	90	110	25,6	90	110	31,6
120	140	26,5	120	140	33,8	120	140	40,3
150	170	40,6	150	170	53,4	150	170	65,8
160	180	49,4	160	180	76,0	160	180	90,0
170	180	70,0	170	180	94,6	170	180	100
180	180	87,2	180	180	100	180	180	100

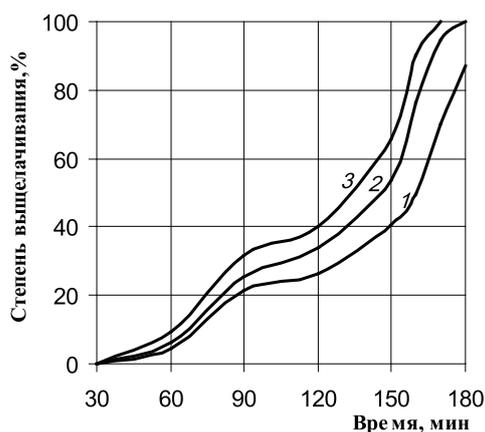


Рис. 4. Выщелачивание кремния 25%-м раствором гидроксида натрия при нагревании со скоростью 1 град/мин до 180°C и при перемешивании со скоростью 90 (1), 200 (2) и 400 об/мин (3)

Таким образом, при данной конструкции мешалки наилучшим режимом переме-

шивания является скорость 200 об/мин. Но в общем случае характеристикой перемешивания растворов, содержащих твёрдую дисперсную фазу, является критерий Рейнольдса [4]:

$$Re = \frac{\rho_c \cdot n \cdot d^2}{M_c}$$

где ρ_c – плотность среды (кг/м³) при данном числе Ж:Т; n – скорость вращения мешалки (об/с); d – диаметр мешалки (м); M_c – вязкость среды, которая вычисляется по формуле:

$$M_c = M_{ж} \cdot \left(1 + 2,5 \cdot \frac{V_m}{V_c} \right)$$

где M_ж – вязкость жидкости; V_т – объём твёрдой дисперсной фазы; V_c – объём среды.

Значения вязкости растворов гидроксида натрия в диапазоне температур 20–200°C и концентрацией гидроксида натрия от 10 до 40% приведены в табл. 4.

Таблица 4

Вязкость растворов гидроксида натрия при различных концентрациях и температурах

Массовая доля NaOH в растворе, %	Вязкость в сантипуазах при различных температурах (°C):									
	20	40	60	80	110	120	140	160	180	200
10	2,0	1,3	0,97	0,60	0,40	0,30	0,22	0,18	0,15	0,12
15	3,3	1,9	1,3	0,85	0,57	0,39	0,28	0,23	0,17	0,15
20	4,8	2,7	1,8	1,2	0,74	0,48	0,34	0,26	0,20	0,17
30	15,0	6,3	3,5	2,3	1,5	0,90	0,55	0,40	0,25	0,20
40	38,0	15,0	6,8	3,9	2,4	1,4	0,80	0,50	0,30	0,24

С использованием данных табл. 4 был вычислен критерий Рейнольдса. Его значение, равное 8,5·10⁵, необходимо учитывать

при проведении автоклавного выщелачивания в реакторах с другой конструкцией перемешивающего устройства.

Многократное использование щёлочи

После однократной обработки концентрата при соотношении Ж:Т, равном двум, в щёлочи содержится около 24 г/л силиката натрия Na_2SiO_3 . Но его растворимость на порядок выше [5], поэтому возможно многократное использование щелочного раствора. Было проведено две серии опытов, в которых не очищенные от кремния порции концентрата обрабатывали одним и тем же раствором щёлочи. Концентрат и 25%-й раствор гидроксида натрия загружали в автоклав при комнатной температуре. При включённой мешалке автоклав нагревали до 180°C и при этой температуре выдерживали в течение часа. По окончании опыта щёлочь отфильтровывали и вновь использовали для обработки свежей порции концентрата.

В первой серии опытов использовали концентрат с содержанием кремния 4,85% и провели 6 опытов. Степень выщелачивания в трёх первых опытах сохраняется постоянной на уровне 98–99%, но в 4–6-м опытах она уменьшается до 94,7; 91,5 и 90,3%. Во второй серии использовали концентрат с меньшим содержанием кремния (3,60% SiO_2). Степень выщелачивания в пяти опытах достигала 99–100%, а в шестом она снизилась до 92,5%.

Щелочные растворы после пятикратного применения для очистки свежих порций концентрата содержат растворённый силикат натрия и другие соединения. Они прозрачны и при охлаждении устойчивы в течение длительного времени. Но после шестого опыта при охлаждении раствора до комнатной температуры в нём кристаллизуется и выпадает в осадок гидроалюмосиликат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Осадок этого мало-растворимого соединения появляется примерно через 12 ч от начала хранения раствора.

Таким образом, пятикратное использование раствора гидроксида натрия для выщелачивания кремния из рядового железорудного концентрата Криворожской руды возможно без каких-либо дополнительных условий. Дальнейшее использование раствора возможно при условии отделения от него образующегося осадка алюмосиликата натрия.

Выводы

1. Экспериментально исследовано выщелачивание кремния из рядового Криворожского концентрата гидроксидом натрия при различном соотношении раствора и твердой фазы (отношении Ж:Т), разном гранулометрическом составе исходного вещества и разной интенсивности перемешивания, обеспечиваемой изменением скорости вращения мешалки.

2. При увеличении отношения Ж:Т от единицы до трёх скорость выщелачивания увеличивается, а при дальнейшем увеличении этого отношения остаётся постоянной.

3. Скорость выщелачивания зависит от интенсивности перемешивания, если критерий Рейнольдса имеет значение менее $8,5 \cdot 10^5$, и не зависит от этого фактора, если критерий Рейнольдса имеет более высокое значение.

4. Изменение размера частиц исходного рядового концентрата от 0 до 2 мм не влияет на скорость и полноту выщелачивания кремния.

5. Один и тот же раствор щёлочи при соотношении Ж:Т, равном трём, можно использовать для обработки пяти порций концентрата; дальнейшее использование раствора возможно при условии отделения от него образующегося гидроалюмосиликата натрия.

Список литературы

1. 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).
2. Стась Н.Ф. Изучение взаимодействия железных руд с кислотами // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 1(2). – С. 422–427.
3. Стась Н.Ф. Очистка железной руды от примесей кальция и магния // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 2. – URL: <http://www.science-education.ru/108-8476> (дата обращения 27.02.2013).
4. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. – 753 с.
5. Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. – СПб.: Стройиздат, 1996. – 216 с.

References

1. Stas N.F. Chemical Refining of the iron stone from the dirt // Modern Problems Of Science and Education, 2013. – № 1. <http://www.science-education.ru/107-7877> (date of treatment 15.01.2013).
2. Stas N.F. The Perscrutation of the Iron Stone and Conjugate Acid Interreacting // Fundamen-tal Investigation, 2013. no. 1(2). pp. 422–427
3. Stas N.F. Chemical Refining of the iron stone from calcium and magnesium // Problems Of Science and Education, 2013. no. 2. URL: <http://www.science-education.ru/108-8476> (date of treatment 27.02.2013).
4. Kasatkin A.G. The main processes and apparatuses of chemical technology. M.: ООО TID «Alyans», 2004. 753 p.
5. Korneev V.I., Danilov V.V. Soluble and liquid glass. SPb.: Стройиздат, 1996. 216 p.

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 10.06.2013.