УДК 622.341: 622.7.012:546.32:546-36

ОЧИСТКА ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ ОТ ПРИМЕСЕЙ РАЗБАВЛЕННЫМИ РАСТВОРАМИ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ

Стась Н.Ф.

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

Изучено применение разбавленных растворов гидроксида натрия и азотной кислоты для очистки железных руд от примесей кремния, кальция и магния. Такие растворы имеют небольшую вязкость, полную диссоциацию щёлочи и кислоты на ионы и большую подвижность ионов, что имеет положительное значение для диффузионных процессов выщелачивания. Установлено, что однопроцентный раствор гидроксида натрия при 100 °С выщелачивает из Оленегорского рядового концентрата 73 % кремния, но для достижения этого показателя требуется 6-часовая обработка исходного продукта. Скорость выщелачивания увеличивается при обработке концентрата сначала 1 %-й азотной кислотой, а затем 1 %-м раствором щёлочи; после двукратной обработки этими растворами продолжительностью по одному часу степень очистки от примесей кремния достигает 90 %, от примесей кальция и магния – 50 %. Показано, что разбавленные растворы щёлочи и кислоты можно применять для очистки железной руды от примесей.

Ключевые слова: железная руда, примеси, выщелачивание, раствор щёлочи, азотная кислота

CLARIFICATION OF IRON ORE WITH DILUTE SOLUTIONS OF ACIDS AND ALKALIES

Stas N.F.

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

The application of dilute solutions of sodium hydroxide and hydrogen nitrate for iron ore clarification from silicon, calcium and magnesium impurities is analyzed. Such solutions possess low viscosity, total dissociation of alkali and acid into ions and high iron mobility, these have positive value for the diffusion processes of leaching. It is defined that at 100°C one percent solution of sodium hydroxide leaches out 73 % of silicon from the standard Olenegorsk concentrate, but for obtaining this rate six- hours treatment of raw product is required. The leach rate increases when concentrate is first treated with one percent hydrogen nitrate and then one percent solution of the alkali. The double treatment of an hour's length with these solutions allows reaching purification efficiency of 90 % from silicon impurities and 50 % from calcium and magnesium impurities. It is shown that dilute solutions of acid and alkali can be used for iron ore clarification.

Keywords: iron-ore, impurities, leaching, alkali solution, hydrogen nitrate

Наиболее изученным способом химического обогащения железных руд является выщелачивание примесей растворами гидроксида натрия [1–3]. При этом наиболее привлекателен автоклавный процесс, который позволяет проводить обработку руды при температурах, превышающих температуры кипения растворов [4, 5]. Преимущества автоклавного процесса особенно убедительны в тех случаях, когда кремний присутствует в руде не только в форме кварца, но и в форме других более сложных по составу и строению минералов, для разложения которых необходимы высокие температуры, достижимые только в автоклаве. Это обеспечивает более высокую скорость и полноту очистки от примесей, но приводит к увеличению давления, что осложняет аппаратурное оформление технологического процесса.

Проведение выщелачивания при атмосферном давлении значительно упрощает и удешевляет аппаратурное оформление процесса, поэтому поиск эффективных вариантов выщелачивания примесей при атмосферном давлении необходимо проводить. Наибольшая полнота выщелачивания при атмосферном давлении может быть достигнута из руд, содержащих кремний преимущественно в виде кварца. Этому условию более всего удовлетворяют железные руды Оленегорского (Россия) и Криворожского (Украина) месторождений.

Важным вопросом является выбор концентрации щелочи. Обычно проводят выщелачивание растворами высокой концентрации, так как при этом можно повысить температуру процесса. Но растворы с небольшой концентрацией щёлочи имеют свое преимущество: они обладают меньшей вязкостью, 100 %-й степенью диссоциации щёлочи на ионы и большой подвижностью ионов. Эти характеристики имеют значение в процессах выщелачивания, скорость которых лимитируется диффузией. Эти соображения стали основой проведения опытов по выщелачиванию примесей из рядового Оленегорского концентрата разбавленными растворами щелочей и кислот при атмосферном давлении. Главной целью этих экспериментов является выявление принципиальной возможности использования растворов низкой концентрации при химическом обогащении железных руд.

Методика проведения опытов

В качестве реактора для проведения опытов по выщелачиванию использовалась стеклянная круглодонная колба ёмкостью 500 мл с тремя отверстиями. В центральное отверстие на шлифе через гидрозатвор введена стеклянная пропеллерная мешалка, которая приводится во вращение электродвигателем. Электропитание на двигатель подаётся через автотрансформатор, который позволяет плавно регулировать напряжение, обороты мешалки и интенсивность перемешивания. Во второе отверстие колбы вставлен термометр, а в третье – пипетка для отбора проб раствора по ходу выщелачивания. Мешалка, термометр и пробоотборник закреплены в колбе герметично на шлифах. Колба размещена в термостате, с помощью которого в опытах поддерживается постоянство температуры с точностью ±0,2 °С.

В этом исследовании температура каждого опыта была постоянной. Для этого в реактор заранее загружалась порция обрабатываемого концентрата, и с помощью термостата он выводился на заданный температурный режим. В это время раствор нагревался в отдельной колбе и вливался в реактор разогретым до необходимой температуры. В момент вливания раствора включалось перемешивание, и начинался отсчёт времени. При такой методике взаимодействие раствора с обрабатываемым концентратом протекает при постоянной температуре от начала до конца опыта.

В опытах использовался рядовой Оленегорский концентрат с размерами частиц от самых мелких (пылеобразных) до 2 мм и с содержанием примесей (%): SiO_2 – 1,30, CaO – 0,40 и MgO – 0,35. Во всех опытах использовались 1 %-е растворы гидроксида натрия и азотной кислоты, соотношение Ж:Т поддерживалось одинаковым и равным 10:1, интенсивность перемешивания составляла 90 об/мин. Контроль процесса осуществляли спектральным анализом концентрата на остаточное содержание примесей кремния, кальция и магния.

Применение разбавленного раствора щёлочи

В табл. 1 представлены результаты выщелачивания кремния, кальция и магния 1 %-м раствором гидроксида натрия при различных температурах.

Таблица 1

Остаточное содержание примесей в Оленегорском концентрате в процессе выщелачивания при различных температурах

Температура, °С	Время, ч	Остаточное содержание примесей в руде (%)		
		SiO_2	CaO	MgO
20	0	1,30	0,40	0,35
	1	0,85	0,25	0,33
	2	0,80	0,18	0,32
	4	0,74	0,12	0,29
	6	0,70	0,08	0,30
60	0	1,30	0,40	0,35
	1	0,76	0,24	0,32
	2	0,62	0,14	0,32
	4	0,59	0,13	0,32
	6	0,54	0,11	0,32
100	0	1,30	0,40	0,35
	1	0,70	0,14	0,28
	2	0,58	0,14	0,24
	4	0,42	0,13	0,24
	6	0,36	0,13	0,24

Из таблицы видно, что при обработке 1 %-м раствором щёлочи происходит заметное извлечение кремния: при 100 °С содержание SiO_2 снижается от 1,30 до 0,36 %, что соответствует степени выщелачивания 73 %. Вместе с кремнием происходит очистка от кальция и магния, но по сравнению с кремнием она меньше: 30–60 %. Бóльшая часть кремния выщелачивается в первый час; после этого наблюдается резкое уменьшение степени очистки, так что более длительное проведение процесса малоэффективно.

Замедление процесса после первого часа из-за расходования гидроксида натрия на образование силиката натрия маловероятно, так как даже при 1 %-й исходной

концентрации обеспечивается почти 10-кратный избыток щёлочи над необходимым по стехиометрии. Можно предполагать, что причиной замедления процесса после первого часа является диффузионное торможение слоем выщелоченного материала, как это происходит в опытах с более концентрированными растворами гидроксида натрия [3].

Щелочная и кислотная обработка

Уменьшению диффузионного торможения может способствовать разрыхление частиц концентрата и появление пористости за счёт более полного извлечения примесей не только кремния, но также кальция и магния, которое возможно при обработке концентрата кислотами. Исходя из этого предположения, было опробовано переменное действие на Оленегорский концентрат гидроксида натрия, взаимодействующего преимущественно с примесями кремния и алюминия, и азотной кислоты, взаимодействующей с соединениями кальция и магния. В первой серии опытов руду обрабатывали четыре раза в последовательности: щёлочь – кислота – снова щёлочь – снова кислота, а во второй серии последовательность использования щёлочи и кислоты была обратной. Продолжительность обработки тем и другим реагентом составляла 1 час. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Остаточное содержание примесей в Оленегорском концентрате после обработки гидроксидом натрия и азотной кислотой

Номер серии опытов	Реагент	Остаточное содержание (%)		
		SiO_2	CaO	MgO
1	NaOH	0,76	0,25	0,24
	HNO_3	0,44	0,20	0,20
	NaOH	0,27	0,20	0,18
	HNO_3	0,25	0,12	0,16
2	HNO_3	1,21	0,25	0,23
	NaOH	0,37	0,21	0,19
	HNO_3	0,28	0,21	0,16
	NaOH	0,17	0,19	0,16

Из таблицы видно, что последовательная обработка разбавленными растворами щелочи и кислоты приводит, как и предполагалось, к более полному выщелачиванию примесей, в особенности кремния и магния, несмотря на уменьшение общей продолжительности процесса. При этом более эффективна обработка руды вначале кислотой, а потом щёлочью. При одной обработке этими двумя реагентами содержание оксида кремния снижается до 0,37%, оксида кальция – 0,21% и оксида магния – 0,19%. После второй обработки вначале кислотой, а затем щёлочью остаточное содержание этих примесей понижается до 0,17% (SiO_2), 0,19% (CaO) и 0,16% (MgO).

Непрерывное выщелачивание

Проведены опыты по выщелачиванию примесей из Оленегорского концентрата в условиях, имитирующих непрерывное выщелачивание. Для этого концентрат в первом опыте обрабатывали 3 раза свежими 1%-ми растворами гидроксида натрия, во втором опыте использовались последовательно первый, второй и третий растворы из первого опыта, а в конце – свежий раствор щелочи. Наконец в третьем опыте использовали последовательно первый – четвертый растворы второго опыта и в конце – свежий раствор. Каждая отдельная обработка проводилась в течение одного часа при температуре 100°С и Ж:Т, равном 10. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Из таблицы видно, что в первой серии опытов использование свежих растворов практически не сказывается на скорости и полноте выщелачивания – результаты почти не отличаются от данных, полученных на предыдущем этапе исследований (табл. 1); это подтверждает вывод о диффузионном механизме процесса.

Во второй и третьей серии проявляются преимущества непрерывного процесса: в первом и втором опытах степень очистки ниже, так как используются частично

«выработанные» растворы, но конечный результат (остаточное содержание примесей в последнем опыте) лучше. Например, в опытах третьей серии остаточное содержание примесей составляет 0,40% (SiO_2), 0,15% (CaO) и 0,08% (MgO). Это соответствует выщелачиванию 90% кремния и 50% – кальция и магния.

Таблица 2

Результаты выщелачивания примесей из Оленегорского концентрата гидроксидом натрия в условиях, имитирующих непрерывный процесс

Номер опыта	Характеристика раствора щелочи	Остаточное содержание (%)		
		SiO_2	CaO	MgO
1–1	Свежий	0,80	0,21	0,25
1–2	Свежий	0,68	0,20	0,24
1–3	Свежий	0,60	0,15	0,20
2–1	После опыта 1–1	1,17	0,35	0,31
2–2	После опыта 1–2	0,60	0,30	0,26
2–3	После опыта 1–3	0,50	0,20	0,23
2–4	Свежий	0,50	0,20	0,20
3–1	После опыта 2–1	1,20	0,39	0,28
3–2	После опыта 2–2	1,00	0,35	0,23
3–3	После опыта 2–3	0,70	0,16	0,11
3–4	После опыта 2–4	0,60	0,15	0,09
3–5	Свежий	0,40	0,14	0,08

Выводы

1. Разбавленный однопроцентный раствор гидроксида натрия при 100°С выщелачивает из Оленегорского рядового концентрата 73% кремния, но скорость процесса низкая, поэтому для достижения этого показателя требуется 6-часовая обработка исходного продукта.

2. Скорость выщелачивания примесей увеличивается при обработке исходного концентрата при 100°С сначала 1%-й азотной кислотой, а затем 1%-м раствором щёлочи; после двукратной обработки этими растворами продолжительностью по одному часу степень очистки от примесей кремния достигает 90%, от примесей кальция и магния – 50%.

3. Результаты проведенных экспериментов показывают, что разбавленные растворы гидроксида натрия и азотной кислоты можно применять для очистки Оленегорского железорудного концентрата и получать при этом продукты с небольшим остаточным содержанием примесей.

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.

2. Стась Н.Ф. Химическое обогащение железных руд: монография. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 170 с.

3. Стась Н.Ф. Очистка железных руд от кремния растворами щёлочи при атмосферном давлении // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6–2. – С. 300–305.

4. Стась Н.Ф. Очистка примесей из железных руд в автоклаве // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6–3. – С. 574–578.

5. Стась Н.Ф. Технологические условия обработки железных руд в автоклаве // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8–1. – С. 64–68.

References

1. Stas N.F., Sovremennye problemy nauki i obrasovaniy, 2013, No 1, available at: www.science-education.ru/107–7877.

2. Stas N.F. Khimichescoe obogaschenie zheleznykh rud:monografiya [Chemical ore processing from impurities: monograph]. Tomsk: Tomskii Polytechn. Univ., 2013. 170 p.

3. Stas N.F. Fundamentalnye issledovaniya, 2013, no 6–2, pp. 300–305.

4. Stas N.F. Fundamentalnye issledovaniya, 2013, no 6–3, pp. 574–578.

5. Stas N.F. Fundamentalnye issledovaniya, 2013, no 8–1, pp. 64–68.

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 04.04.2014.