

## САМОТОРМОЗЯЩИЙСЯ ПРОЦЕСС ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КРЕМНИЯ ИЗ ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ

Стась Н.Ф.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30), e-mail: [stanif@mail.ru](mailto:stanif@mail.ru)*

---

Статья относится к проблеме химического обогащения железной руды. Выщелачивание кремния из железной руды растворами гидроксида натрия является гетерогенным процессом. Он развивается во времени вначале с большой скоростью, но после первого часа от начала опыта резко замедляется. Уменьшение скорости объясняется медленным процессом диффузии раствора через слой очищенной руды на поверхности твёрдых частиц. В статье показано, что эта закономерность описывается кинетическим уравнением для самотормозящихся реакций, которое применяется при изучении многих гетерогенных процессов (выщелачивание, цементация, спекание и т.д.). Установлено, что при повышении концентрации раствора уровень диффузионного торможения процесса практически не изменяется. Показано, что при повышении температуры кинетика процесса выщелачивания переходит в более глубокую диффузионную область. Применение логарифмического уравнения позволило определить энергию активации, которая в изученном температурном интервале (от 80 до 125 °С) равна 23 кДж/моль, что подтверждает диффузионный характер процесса выщелачивания.

Ключевые слова: железная руда, кремний, выщелачивание, кинетика, энергия активации.

## SELF-STOPPING PROCESS OF LEACHING SILICON FROM THE IRON ORE

Stas N.F.

*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia (634050, Tomsk, Lenin Street 30), e-mail: [stanif@mail.ru](mailto:stanif@mail.ru)*

---

The article considers the problem of chemical ore processing. Leaching of silicon from iron ore with the solution of sodium hydroxide is a heterogeneous process. At the beginning it evolves in time at high speed, but after the first hour of the experiment it slows down dramatically. The deceleration is caused by slow diffusion process of the solution through the purified ore layer on the surface of the solid particles. The article shows that this mechanism follows the kinetic equation for the self-stopping reactions, which is used in studies of many heterogeneous processes (leaching, cementation, sintering, etc.). It is determined that when strengthening solution concentration the rate of diffusion resistance changes slightly. It is observed that with increasing the solution concentration the rate of diffusion resistance of the process doesn't change. It is shown that with increasing the temperature, leaching kinetics develops into deep diffusion. The use of logarithmic equation helps to determine the activation energy, the tested temperature range is (from 80 to 125 °C) 23 kJ/mol, that proves the diffusion nature of the leaching process.

Keywords: iron-ore, silicon, leaching, kinetics, activation energy.

### Введение

Наиболее перспективной технологией получения чистых и сверхчистых железорудных концентратов является химическое обогащение железных руд, которое изучается во многих странах [3]. В лабораторных исследованиях и промышленных испытаниях получены с помощью химического обогащения, сверхчистые железорудные концентраты с содержанием примесей на уровне сотых долей процента [4].

Системные исследования, проведенные в Томском политехническом университете, показали возможность очистки рядовых железорудных концентратов, предназначенных для доменного получения железа, растворами кислот от кальция и магния [5, 6]; при этом наибо-

лее полная очистка наблюдается при обработке исходного концентрата 10–20 %-й азотной кислотой одновременно с процессом его измельчения [7].

Во всех железных рудах и рядовых концентратах основной примесью являются соединения кремния, очистка от которых обеспечивается растворами щёлочи – гидроксида натрия. Изучен процесс выщелачивания кремния в широком интервале концентраций щёлочного раствора при температурах ниже температур кипения растворов, то есть при атмосферном давлении [8] и при повышенных температурах в автоклаве [9, 10].

Следует иметь в виду, что во всех исследованиях по химическому обогащению железных руд основное внимание уделяется определению технологических параметров выщелачивания, тогда как изучению скорости и механизма процессов, протекающих при выщелачивании, не уделяется должного внимания. В этой статье мы частично заполняем этот пробел математическим описанием процесса выщелачивания кремния из рядового Криворожского концентрата растворами гидроксида натрия при атмосферном давлении.

### Результаты экспериментов

Математическое описание процесса относится к опытным данным по выщелачиванию кремния из рядового Криворожского концентрата при температурах ниже температур кипения растворов, которые приведены в работе [8] и здесь на рис. 1, 2 и 3.

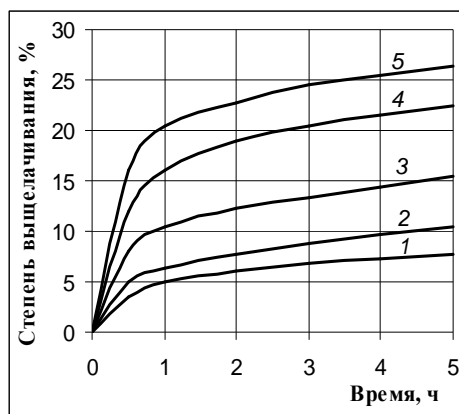


Рис. 1.

Выщелачивание кремния при 100 °C раствором NaOH с массовой долей 10 % (1), 20 % (2), 30 % (3), 40 % (4) и 50 % (5)

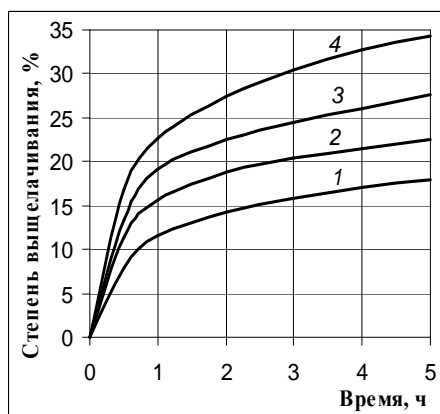
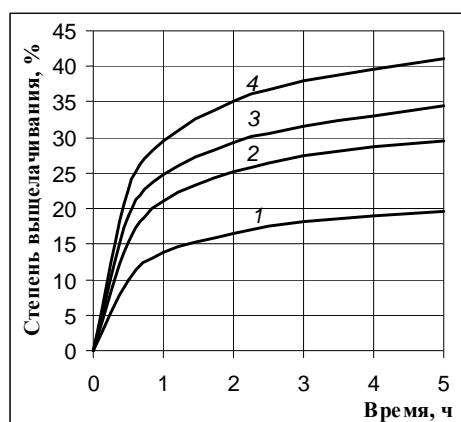


Рис. 2.

Выщелачивание кремния 40 %-м NaOH при 80 °C (1), 100 °C (2), 115 °C (3) и 125 °C (4) без перемешивания пульпы

На этих рисунках видно, что после 30 минутного выщелачивания происходит резкое уменьшение скорости процесса. Но равновесие реакции между оксидом кремния и гидроксидом натрия смещено вправо, и с термодинамической стороны нет причин для прекращения этой реакции. Растворимость силиката натрия в щелочах достаточно высока: известно, что растворы с содержанием  $\text{SiO}_2$  до 20 г/л при концентрации NaOH 70 г/л вполне устойчивы [1].

В наших опытах [8] максимальная концентрация кремния (в расчёте на SiO<sub>2</sub>) к концу 5-часового выщелачивания, при температуре 130 °С и при массовой доле NaOH 50 %, составляет 1,82 г/л, то есть предел насыщения раствора силикатом натрия далеко не достигнут.



*Рис. 3*  
Выщелачивание кремния  
40 %-м NaOH при температурах  
80 °С (1), 100 °С (2), 115 °С (3) и 125 °С (4)  
с перемешиванием пульпы

Вместе с кремнием выщелачивается алюминий (вследствие амфотерности его оксида и гидроксида). Тогда при совместном присутствии в щелочном растворе силиката и алюминия натрия их растворимость уменьшается ввиду образования малорастворимого гидроалюмосиликата натрия Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Растворимость этого соединения в воде при 100 °С составляет 3,2 г/л по SiO<sub>2</sub>, а в растворе гидроксида натрия с массовой долей 40 % при 140 °С – 4,0 г/л по SiO<sub>2</sub> и 7,1 г/л по Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11]. Полученные в наших опытах концентрации по SiO<sub>2</sub> в 3–4 раза меньше, и с этой точки зрения также нет причины для торможения процесса.

Тормозящее влияние на процесс выщелачивания могут оказывать нерастворимые компоненты исходного рядового концентрата – соединения железа, толщина слоя которых увеличивается по мере протекания реакции.

Основанием для этого утверждения является наблюдаемое в опытах [7] увеличение степени выщелачивания при уменьшении размера частиц руды. Следовательно, в изученных условиях процесс выщелачивания кремния протекает в диффузионном режиме. Но окончательные выводы о кинетике процесса выщелачивания возможны по результатам математической обработки экспериментальных результатов.

### Обработка экспериментальных результатов

Математическая обработка экспериментальных результатов проведена по уравнению для самотормозящихся реакций [2]:

$$\frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{100}{100 - \alpha} - \beta \cdot \frac{\alpha}{\tau} = M$$

в котором  $\tau$  – время от начала опыта,

$\alpha$  – степень извлечения примеси (в данном случае кремния),

$\beta$  и  $M$  – постоянные величины, которые учитывают характеристики реагентов и условия проведения и которые не изменяются или незначительно изменяются в ходе реакции:

$$\beta = \frac{VK}{VKC + DSB\mu}, \quad M = \frac{KDSB\mu}{VKC + DSB\mu},$$

где  $V$  – объём раствора,  $C$  – начальная концентрация щёлочи в растворе,  $S$  – поверхность раздела фаз (поверхность твёрдого вещества),  $V$  – отношение объёма раствора к объёму твёрдого вещества,  $\mu$  – коэффициент перехода от концентрации щёлочи в объёме к поверхностной концентрации,  $K$  – константа скорости реакции первого порядка,  $D$  – коэффициент диффузии раствора в твёрдом веществе.

О применимости данного уравнения может свидетельствовать прямолинейность экспериментальных результатов в координатах:

$$\frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{100}{100 - \alpha} \quad \text{—} \quad \frac{\alpha}{\tau},$$

и если уравнение приемлемо, то опытные данные укладываются на прямую линию, тангенс угла наклона которой равен коэффициенту  $\beta$ , а отрезок, отсекаемый на вертикальной оси, – коэффициенту  $M$ . Соответствующие расчеты нами проведены, и на рис. 4 и 5 построены графики в указанных координатах.

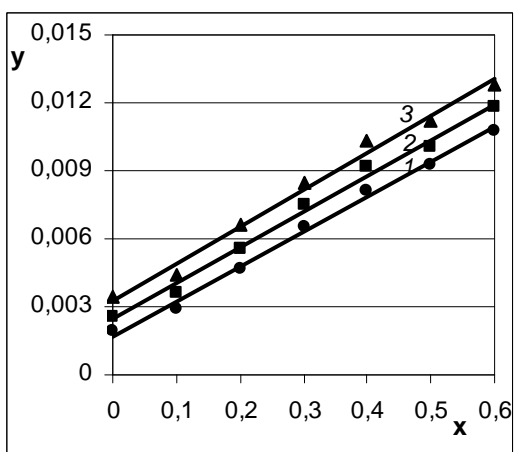


Рис. 4

Результаты выщелачивания кремния растворами с массовой долей NaOH 10 % (1), 20 % (1), 30 % (1), 40 % (2) и 50 % (3) при 100 °C в координатах уравнения для самотормозящихся реакций:

$$x = \frac{\alpha}{\tau}, \quad y = \frac{1}{\tau} \ln \frac{100}{100 - \alpha}$$

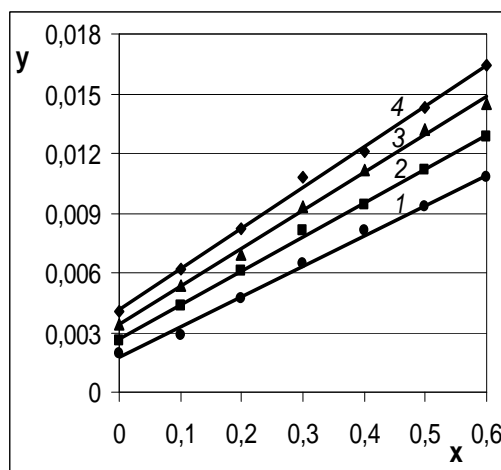


Рис. 5

Результаты выщелачивания кремния 40%-м NaOH при температурах 80 (1), 100 (2), 115 (3) и 125 °C (4) в координатах уравнения для самотормозящихся реакций:

$$x = \frac{\alpha}{\tau}, \quad y = \frac{1}{\tau} \ln \frac{100}{100 - \alpha}$$

Из рисунка 4 видно, что экспериментальные точки (они приведены в статье [6]) для растворов с концентрацией гидроксида натрия 10, 20 и 30 % находятся на одной прямой ли-

нии, а для растворов с концентрацией 40 и 50 % также находятся на прямых линиях, практически параллельных первой, но смещённых вверх. Следовательно, процесс выщелачивания кремния из железной руды протекает в диффузионной области. При этом повышение концентрации NaOH от 10 до 30 % не изменяет коэффициента диффузии, а при дальнейшем повышении концентрации до 40 и 50 % коэффициент диффузии увеличивается.

Другие соображения вытекают при рассмотрении графиков на рисунке 5. Здесь с повышением температуры увеличивается угол наклона прямых линий, что свидетельствует об увеличении коэффициента  $\beta$ , который имеет смысл коэффициента диффузионного торможения реакции. Увеличение диффузионного торможения можно объяснить тем, что при повышении температуры константы скоростей химических реакций увеличиваются в большей степени, чем коэффициенты диффузии. Поэтому выщелачивание кремния при повышении температуры переходит в более глубокую диффузионную область.

Значения постоянных величин  $\beta$  и  $M$  вычислены графическим методом: значение  $\beta$  равно тангенсу угла наклона прямых, значение  $M$  равно отрезку на вертикальной оси от начала координат до пересечения с продолжением соответствующей прямой линии графика. Эти значения приведены в таблице ниже.

Условия выщелачивания			Коэффициенты:		Примечание
T, °C	$\omega(\text{NaOH})$ , %	Ж:Т	$\beta$	M	
80	40	10:1	0,00438	0,0020	Без перемешивания
100	40	10:1	0,00456	0,0020	Без перемешивания
113	40	10:1	0,00467	0,0026	Без перемешивания
125	40	10:1	0,00484	0,0031	Без перемешивания
80	40	10:1	0,00448	0,0005	С перемешиванием
100	40	10:1	0,00481	0,0018	С перемешиванием
115	40	10:1	0,00491	0,0021	С перемешиванием
125	40	10:1	0,00512	0,0026	С перемешиванием
150	50	10:1	0,00529	0,0042	С перемешиванием

Из таблицы видно, что при повышении температуры наблюдается небольшое увеличение коэффициента  $\beta$  и заметное (особенно в опытах с перемешиванием) увеличение коэффициента  $M$ , которые входят в уравнение для самотормозящихся реакций. Возможно, это свидетельствует об увеличении коэффициента диффузии  $D$ , но этого увеличения недостаточно для снятия диффузионного торможения и перевода процесса выщелачивания в кинетическую область. Это заключение подтверждается расчётом энергии активации.

Из-за отсутствия достаточных данных для точного расчета констант скоростей и коэффициентов диффузии было определено приблизительное значение энергии активации процесса выщелачивания, исходя из следующих соображений.

По виду кривых выщелачивания (рис. 1–3) можно предполагать, что после второго часа взаимосвязь между суммарной степенью выщелачивания и продолжительностью процесса может быть описана эмпирическим уравнением:

$$\alpha_{\tau} = \alpha_1 + K\sqrt{\tau}$$

где  $\alpha_{\tau}$  – суммарная степень выщелачивания к моменту времени  $\tau$ ;

$\alpha_1$  – степень выщелачивания за первый час;

$K$  – постоянная при данной температуре величина.

При вычислении значений  $K$  её постоянство в интервале  $\pm 3\%$  наблюдается, начиная с третьего часа выщелачивания. В опытах с перемешиванием она равна ( $\text{с}^{-1}$ ) 0,042 (80 °С), 0,063 (100 °С), 0,080 (115 °С), 0,097 (125 °С), и 0,128 (140 °С). Эти значения  $K$  в координатах уравнения Аррениуса хорошо укладываются на прямую линию (рис. 6), по углу наклона которой вычислена энергия активации.

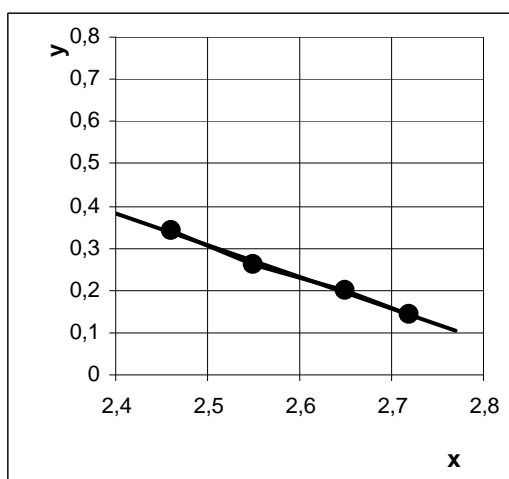


Рис. 6  
Опытные данные  
по низкотемпературному выщелачиванию  
кремния из Криворожского концентрата  
при температурах 80–140 °С  
в координатах уравнения Аррениуса:  
 $\ln K$  (y) –  $1/T$  (x)

Величина энергии активации равна 23 кДж/моль, что подтверждает диффузионный характер процесса низкотемпературного выщелачивания при атмосферном давлении.

### Выводы

1. Результаты выщелачивания кремния из рядового Криворожского железорудного концентрата, полученные при атмосферном давлении в температурном интервале 80–125 °С, описываются кинетическим уравнением для самотормозящихся реакций.
2. Энергия активации процесса в этом температурном интервале равна 23 кДж/моль, что свидетельствует об ограничении скорости выщелачивания диффузионными процессами.

### Список литературы

1. Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое жидкое стекло. – СПб.: Стройиздат, 1996. – 216 с.
2. Ротинян А.П., Дроздов Б.В. Кинетика процессов обжига, выщелачивания, промывки и цементации // Журнал общей химии. – 1949. – Т. 19. – Вып. 10. – С. 1843–1846.
3. Стась Н.Ф. Химическая очистка железных руд от примесей [Электронный ресурс] // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 1. Режим доступа: <http://www.science-education.ru/107-7877>.
4. Стась Н.Ф. Химическое обогащение железных руд: монография. – Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2013. – 170 с.
5. Стась Н.Ф. Изучение взаимодействия железных руд с кислотами // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 1–2. – С. 422–427.
6. Стась Н.Ф. Очистка железных руд от примесей кальция и магния [Электронный ресурс] // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 2. Режим доступа: <http://www.science-education.ru/108-8476>.
7. Стась Н.Ф. Очистка железной руды от примесей кальция и магния при её измельчении [Электронный ресурс] // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 3. Режим доступа: <http://www.science-education.ru/109-8831>.
8. Стась Н.Ф. Очистка железных руд от кремния растворами щёлочи при атмосферном давлении // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6–2. – С. 300–305.
9. Стась Н.Ф. Очистка примесей из железных руд в автоклаве // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6–3. – С. 574–578.
10. Стась Н.Ф. Технологические условия обработки железных руд в автоклаве // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8–1. – С. 64–68.
11. Харитонов В.П., Алексеева Г.Н., Гнездилов А.А. и др. Способ получения алюмосиликата натрия // Патент Российской Федерации № 2044689 от 27.09.1995.

**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.