

## КИНЕТИКА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КРЕМНИЯ ИЗ ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ ПРИ ЛИНЕЙНОМ НАГРЕВАНИИ АВТОКЛАВА

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)*

В промышленных автоклавах периодического действия физико-химические процессы протекают при повышении температуры от комнатной до заданного «рабочего» значения. Если повышение температуры идёт с постоянной скоростью (линейный нагрев), и по ходу нагрева контролируется степень выщелачивания, то результаты таких исследований можно использовать для описания кинетики процесса и вычисления энергии активации. Для математического описания таких процессов в статье выведено кинетическое уравнение, исходя из обоснованного предположения, что скорость выщелачивания соответствует кинетическому уравнению первого порядка. Уравнение использовано для обработки экспериментальных результатов по выщелачиванию кремния из рядового Криворожского концентрата при нагревании автоклава с постоянной скоростью от 20 до 180 °С. В координатах этого уравнения получено две прямые линии, пересекающиеся при температуре около 140 °С. По углу наклона каждой линии вычислена энергия активации для низкотемпературной (19 кДж/моль) и высокотемпературной (86 кДж/моль) области выщелачивания. Подтверждены полученные ранее данные о переходе процесса выщелачивания из диффузионной области в кинетическую.

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

## KINETICS OF LEACHING SILICON FROM THE IRON ORE IN LINEAR AUTOCLAVE HEATING

Stas N.F.

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

In batch autoclaves physico-chemical processes run at temperatures from room temperature to the set point temperature. If temperature increases at a constant speed (linear heating) and while heating the degree of leaching is controlled the results can be used for defining kinetics and activation energy estimation. On a reasonable assumption that the leaching speed coincides with the first-order rate law, a kinetic equation for mathematical description of that sort of processes is developed. This equation is used for the experimental data processing, on leaching of the silicon from the standard KrivoyRog concentrate at a constant autoclave speed from 20 to 180 °C. On coordinates of this equation two straight lines crossing at about 140°C are obtained. According to the inclination angle of the lines, activation energy of low temperature and high temperature leaching is calculated. Thus, previously obtained data on conversion of the leaching process from diffusive area into kinetic is proved.

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

### Введение

При системном исследовании химического обогащения железных руд [1–8] обнаружено не характерное для гетерогенных процессов явление, которое заключается в следующем. При выщелачивании кремния из рядового Криворожского концентрата растворами гидроксида натрия при температурах от 80 до 125 °С (этот температурный интервал находится ниже температур кипения соответствующих растворов щёлочи, поэтому давление насыщенного пара растворов не превышает атмосферного давления) лимитирующей стадией процесса является диффузия и энергия активации равна 23 кДж/моль. Но если выщелачивание проводится при более высоких температурах (выше температур кипения растворов щёлочи), то

диффузионное торможение снимается и лимитирующей стадией становится скорость химических реакций. При этом энергия активации равна 76,5 кДж/моль [2].

Возникает задача наблюдать этот переход в одном опыте, и автоклавные процессы, широко используемые в химической технологии и гидрометаллургии, предоставляют такую возможность. В промышленных автоклавах периодического действия процессы протекают при постоянном повышении температуры от комнатной до заданного «рабочего» значения. Если нагрев осуществляется с постоянной скоростью (линейный нагрев) и по ходу нагрева контролируется степень выщелачивания, то результаты таких исследований можно использовать для описания кинетики процесса и вычисления энергии активации. Но для описания таких процессов необходимо соответствующее кинетическое уравнение.

### **Вывод кинетического уравнения**

Кинетическое уравнение первого порядка, которым описывается гетерогенный процесс выщелачивания кремния из рядового концентрата, в дифференциальной форме имеет вид:

$$-\frac{dC}{C} = k \cdot d\tau = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot d\tau,$$

где  $C$  – концентрация вещества к моменту времени  $\tau$  (в данном случае это концентрация кремния в руде, который к этому моменту времени ещё не извлечён в раствор);

$k$  – константа скорости реакции;

$T$  – температура;

$A$  – предэкспоненциальный множитель;

$E_a$  – энергия активации.

Линейность нагрева выражается уравнениями:

$$\frac{dT}{d\tau} = a \quad \text{или} \quad d\tau = \frac{1}{a} \cdot dT$$

где  $a$  – скорость нагрева (постоянная величина).

Подставляя значение  $d\tau$  в дифференциальное кинетическое уравнение первого порядка, получаем:

$$-\frac{dC}{C} = \frac{A}{a} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot dT$$

Для перехода к интегральной форме левая часть интегрируется от  $C_0$  (максимальная концентрация кремния в руде до начала выщелачивания) до  $C$  (концентрация при температуре отбора пробы), а правая от 0 до  $T$ . Результатом является интегральное уравнение:

$$\ln \frac{C_0}{C} = \frac{A \cdot E_a}{a \cdot R} \cdot \frac{R^2 \cdot T^2}{E_a^2} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot R \cdot T}{E_a} + \frac{4 \cdot R^2 \cdot T^2}{E_a^2}\right)$$

В левой части этого уравнения проводим следующие преобразования:

1) переходим от натурального логарифма к десятичному;

2) принимаем  $C_0$  равным единице ( $C_0 = 1$ ), тогда  $C = 1 - \alpha$ , где  $\alpha$  – степень выщелачивания кремния в долях от единицы.

В правой части проводим сокращение одинаковых величин в числителе и знаменателе. После этих преобразований имеем:

$$2,3 \cdot \lg \frac{1}{1-\alpha} = \frac{A \cdot R \cdot T^2}{a \cdot E_a} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \left(1 - \frac{2 \cdot R \cdot T}{E_a} - \frac{4 \cdot R^2 \cdot T^2}{E_a^2}\right)$$

Разделив левую и правую часть полученного уравнения на  $T^2$  и прологарифмировав, получаем конечное уравнение:

$$\lg \frac{2,3}{T^2} \cdot \lg \frac{1}{1-\alpha} = \lg \frac{A \cdot R}{a \cdot E_a} \left(1 - \frac{2 \cdot R \cdot T}{E_a} + \frac{4 \cdot R^2 \cdot T^2}{E_a^2}\right) - \frac{E_a}{2,3 \cdot R \cdot T}$$

При вероятных значениях энергии активации, известных по результатам обработки опытных данных, полученных при выщелачивании при постоянных температурах [2], выражение в скобках в правой части уравнения почти не отличается от единицы:

$$\left(1 - \frac{2 \cdot R \cdot T}{E_a} + \frac{4 \cdot R^2 \cdot T^2}{E_a^2}\right) \approx 1$$

Поэтому первый член в правой части конечного уравнения является постоянной величиной.

Следовательно, выведенное уравнение является линейным, и экспериментальные результаты должны укладываться на прямую линию в координатах:

$$\lg \frac{2,3}{T^2} \lg \frac{1}{1-\alpha} - \frac{1}{T}$$

По наклону этой прямой можно вычислить энергию активации, так как тангенс её наклона равен энергии активации, поделённой на произведение R·T.

### Результаты математической обработки

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по выщелачиванию кремния при линейном нагревании автоклава и результаты их математической обработки по выведенному уравнению. Прямолинейность экспериментальных результатов в указанных координатах подтверждается графиком на рис. 1.

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные данные по выщелачиванию кремния  
25 %-м раствором гидроксида натрия  
при линейном нагревании автоклава до 180 °С  
и результаты их математической обработки

Время τ, мин.	Температура		$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	Степень выщелачивания кремния α, %	$\lg \frac{(2,3 \cdot \lg \frac{1}{1-\alpha})}{T^2} \cdot 10^6$
	°С	К			
30	45	318	—	—	—
60	70	343	—	—	—
90	94	367	2,72	16,8	0,117
105	105	378	2,65	20,6	0,223
120	119	392	2,55	24,4	0,260
135	133	406	2,46	30,3	0,340
150	145	418	2,39	43,9	0,52
180	163	435	2,29	90,0	1,083
195	173	446	2,24	97,5	1,267
210	180	453	2,21	99,5	1,410

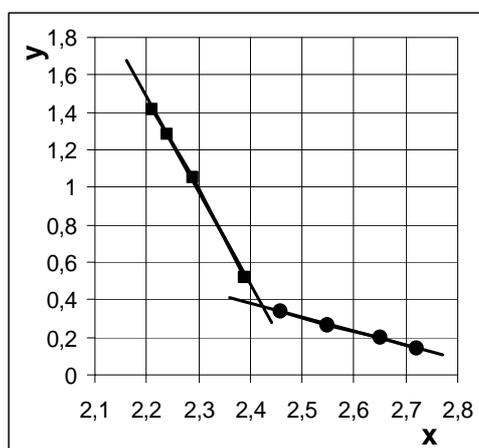


Рис. 1.  
Экспериментальные данные  
по выщелачиванию кремния  
при линейном нагревании автоклава до  
180 °С в координатах:

$$\frac{1}{T} \cdot 10^3 (x) - \lg \frac{(2,3 \cdot \lg \frac{1}{1-\alpha})}{T^2} \cdot 10^6 (y)$$

Из рисунка видно, что график фактически состоит из двух прямых линий, проходящих под разными углами, пересечение которых происходит при температуре около 140 °С. При низких температурах (ниже 140 °С, правая часть графика) энергия активации равна 19 кДж/моль, что близко к значению, полученному в опытах при атмосферном давлении (22,8 кДж/моль). При температурах выше 140 °С (левая часть графика) энергия активации равна 86 кДж/моль, что близко к значению  $E_a$  (76,5 кДж/моль), полученному в опытах при изотермическом автоклавном выщелачивании.

Наиболее вероятными причинами перехода режима выщелачивания из диффузионной области в кинетическую являются разрыхление частиц исходного обрабатываемого концентрата и уменьшение вязкости раствора.

Главной причиной снятия диффузного торможения мы считаем разрыхление частиц руды, появление в них пористости вследствие выщелачивания примесей. Свидетельством появления пористости является увеличение удельной поверхности руды после автоклавного выщелачивания на 35–40 %, тогда как при выщелачивании при атмосферном давлении она увеличивается на 15–20 %. Другой вероятной причиной снятия диффузионного торможения может быть уменьшение вязкости раствора, которая для 20 %-го раствора гидроксида натрия при 180 °С в 20 раз меньше, чем при 20 °С.

Таким образом, математическая обработка экспериментальных результатов, полученных при линейном нагревании автоклава, однозначно свидетельствует о переходе процесса выщелачивания из диффузионной области в кинетическую при температуре около 140 °С и подтверждает эффективность автоклавного выщелачивания вследствие этого перехода.

## **Выводы**

1. Предложено уравнение для математического описания процесса выщелачивания при линейном нагревании автоклава с постоянной скоростью повышения температуры и проведена кинетическая обработка соответствующих опытных данных.
2. Установлено ранее неизвестное явление перехода процесса выщелачивания из диффузионного режима в кинетический при температуре около 140 °С и эффективность автоклавного выщелачивания вследствие этого перехода.

## **Список литературы**

1. 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>.

2. Стась Н.Ф. Химическое обогащение железных руд: монография // Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2013. – 170 с.
3. Стась Н.Ф. Изучение взаимодействия железных руд с кислотами // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 1–2. – С. 422–427.
4. 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>.
5. 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>.
6. Стась Н.Ф. Очистка железных руд от кремния растворами щёлочи при атмосферном давлении // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6–2. – С. 300–305.
7. Стась Н.Ф. Очистка примесей из железных руд в автоклаве // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6–3. – С. 574–578.
8. Стась Н.Ф. Технологические условия обработки железных руд в автоклаве // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8–1. – С. 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.