

УДК 669.295

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СОЛЯНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ШЛАМА КВАРЦ-ЛЕЙКОКСЕНОВЫХ ПЕСЧАНИКОВ¹

©2023 г. Ю.В. Заблоцкая, К.Г. Анисонян, Г.Б. Садыхов, Д.Ю. Копьев, И.С. Литвинова

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: Nboxclear@gmail.com

Поступила в редакцию 14 марта 2023 г.

После доработки 18 июля 2023 г. принята к публикации 24 августа 2023 г.

Исследована кинетика выщелачивания солянокислыми растворами в атмосферных условиях железосодержащего шлама, образующегося при обогащении кварц-лейкоксеновых песчаников. Полученные расчетом значения энергии активации указывают на две температурные области развития процессов выщелачивания шлама: при 40—70 °С — диффузионно-кинетическая ($E_{\text{акт}} = 35,79—36,56$ кДж/моль) и при 70—80 °С — кинетическая ($E_{\text{акт}} = 48,68$ кДж/моль). Выявлен ступенчатый характер вскрытия шлама при выщелачивании из него железосодержащих минералов, что обусловлено последовательным развитием процессов разложения сидерита и гематита, а также изменением скорости процесса по мере насыщения раствора ионами железа.

Ключевые слова: кинетика; модель “сжимающегося объема”; кварц-лейкоксеновые песчаники; солянокислотное выщелачивание; сидерит; гематит; степень выщелачивания; шлам.

При обогащении кварц-лейкоксеновых песчаников Пижемского месторождения (республика Коми) в процессе дезинтеграции руды тонкодисперсная (<0,050 мм) часть минералов переходит в глинистую фракцию — в шлам [1, 2]. Выход шлама в зависимости от типа рудного пласта может достигать 15—30%. В шламе присутствуют глинистые минералы каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и мусковит ($\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$), кварц, лейкоксен, ильменит и железосодержащие фазы, представленные сидеритом FeCO_3 и гематитом Fe_2O_3 или гётитом FeOON (вторичные продукты изменения ильменита в гидротермальных условиях). Также в незначительном количестве присутствуют цирконий, ниобий и РЗМ (редкоземельные металлы) [1, 2]. Ильменит в шламе представлен в основном псевдобрукитом ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$) и другими железосодержащими продуктами изменения ильменита [3, 4]. Содержание TiO_2 в шламе колеблется в пределах от 3 до 5%, что достаточно высокое значение для потерь титана. Все это указывает на актуальность проблемы перера-

ботки шлама для доизвлечения титана и обеспечения комплексного использования песчаников Пижемского месторождения.

В шламе, выделенном при обогащении красноцветных песчаников, на долю сидерита и гематита приходится до 15%. Гематит распределен в ультрадисперсном виде по всему объему материала, что осложняет гравитационное разделение легких классов, представленных преимущественно глинистой фракцией. Сидерит представлен в виде поверхностных включений на зернах кварца или в виде их связки с титановыми минералами, что, в свою очередь, снижает эффективность магнитных способов обогащения с выделением ильменита [5]. Для удаления сидеритовой связки и ультрадисперсного гематита было предложено солянокислотное выщелачивание шламов в атмосферных условиях как наиболее целесообразный вариант для данного минерального состава [6, 7].

Как показано в работе [2], взаимодействие присутствующих в шламе железосодержащих минералов (сидерит, гематит) протекает в разных температурных интервалах, а при 90—100 °С фиксируется их полное растворение. Также отмечено, что разложение гли-

¹Работа выполнена по государственному заданию № 075-01176-23-00.

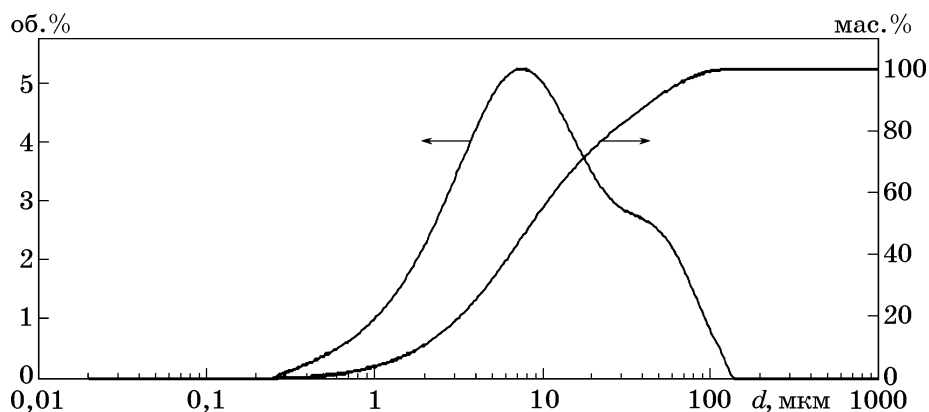
нистых минералов начинается в условиях выше 90 °С. При этом известно, что разложение каолинитов минеральными кислотами при атмосферном давлении протекает крайне медленно [8]. В связи с этим для возможности моделирования технологического процесса солянокислотного выщелачивания шламов необходимо уточнение кинетических закономерностей процесса и механизма растворения железосодержащих минералов в атмосферных условиях. Цель данной работы — изучение кинетики выщелачивания шламов солянокислыми растворами с определением зависимости скорости растворения от температуры, длительности процесса и концентрации HCl, а также лимитирующей стадии процесса растворения материала.

Материалы и методика исследований. В качестве объекта исследования использован железистый шлак, полученный в результате дешламации представительной пробы красноцветных кварц-лейкоксовых песчаников Пижемского месторождения. Химический состав шлака представлен в табл. 1. По данным гранулометрического анализа, выполненного методом лазерной дифракции на приборе Mastersizer 2000, средний размер d зерен исходного шлака 7—8 мкм (фиг. 1). При этом более 60% материала представлено классами крупности <10 мкм. Минимальный размер зерен 0,3 мкм.

В качестве реагента для выщелачивания проб шлака использовали солянокислые ра-

створы с концентрацией 5, 10, 15%. Учитывая особенности тонкодисперсной природы шлака выщелачивание проводили в интервале температур 40—80 °С при соотношении Т:Ж = 1:10. Процесс осуществляли в атмосферных условиях в стакане с магнитной мешалкой марки Heidolph с автоматическим контролем температуры ± 2 °С (датчик Pt1000), скорость перемешивания составляла 500 мин⁻¹. Степень вскрытия шлака (α) определяли при разной длительности процесса выщелачивания в диапазоне 5—60 мин. Выщелоченный материал фильтровали на вакуум-фильтре с промывкой горячей водой, затем сушили при температуре 100 °С. Как было показано в работе [2], при солянокислотной обработке шлака при температурах до 90 °С протекает разложение только сидерита и гематита, поэтому взвешиванием твердого остатка после выщелачивания и по потере массы от исходной определяли количество растворенного железосодержащего материала.

Результаты исследования и их обсуждение. На основе полученных экспериментальных данных выщелачивания в интервале температур 40—80 °С 15%-ным солянокислым раствором построены графики зависимости степени α вскрытия шлака солянокислыми растворами в ходе процесса при разных температурах (фиг. 2), на которых видна неоднозначность влияния температуры. Так, в области 40—60 °С вскрытие шла-

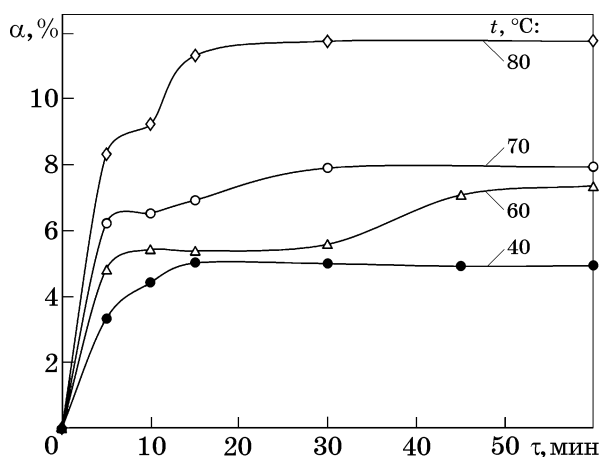


Фиг. 1. Распределение частиц шлака по размеру

Таблица 1

Химический состав шлака кварц-лейкоксовых песчаников

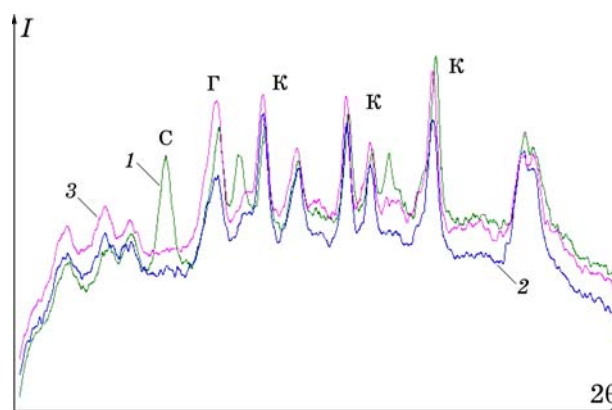
Содержание в шлаке															
мас. %											ppm				
SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃ общ	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	MnO	P ₂ O ₅	п.п.п.	Zr	Ce	Nd		
52,97	2,91	11,63	18,57	0,13	0,77	4,45	0,28	0,041	0,13	7,86	435	213	43		



Фиг. 2. Изменение степени вскрытия шлама (α) в ходе выщелачивания 15%-ным солянокислым раствором при разных температурах

ма в течение первых 30 мин практически не зависит от температуры. При увеличении длительности процесса до 60 мин отмечается ускорение процесса. При повышении температуры выщелачивания до 70—80 °C степень вскрытия шлама возрастает практически в 2 раза. Как было определено нами ранее в работе [2], при 60 °C в атмосферных условиях происходит практически полное разложение сидерита в солянокислом растворе, а максимальный перевод гематита в раствор достигается при температуре 80 °C, что подтверждается характером представленной зависимости на фиг. 2. Перегибы на кинетических кривых свидетельствуют о ступенчатом характере процесса, связанном с последовательными или параллельными реакциями разложения железосодержащих минералов — сидерита (FeCO_3) и гематита (Fe_2O_3), а также с индукционными периодами при переходе от одного этапа к следующему с менее растворимой формой в данных условиях выщелачивания. Разложение сидерита в процессе выщелачивания при температуре 60 °C подтверждается также рентгенофазовым анализом, его рефлекс на дифрактограммах твердых остатков, представленных на фиг. 3, отсутствует. На основе отмеченных зависимостей для более детального анализа механизма растворения железосодержащих минералов при выщелачивании шлама далее определили основные кинетические параметры в разных температурных областях.

Выщелачивание шламов солянокислыми растворами — гетерогенный процесс, протекающий в системе твердое тело—жидкость, т.е. частицы шлама, реагируя с кислотой, од-



Фиг. 3. Дифрактограммы исходного красного шлама (1) и твердых остатков его выщелачивания, полученных при температурах 60 (2) и 80 °C (3): С — сидерит (FeCO_3), Г — глина ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); К — кварц (SiO_2)

новременно находятся в условиях гидродинамического взаимодействия между собой [9, 10, 11]. При выщелачивании полидисперсного материала объем (масса) его твердого вещества пропорционален изменению поверхности частиц во времени: $S(\tau) \sim f(1 - \alpha)$, где α — доля растворенного материала за время τ . При этом $f(1 - \alpha)$ — степенная функция массы шлама, оставшегося невыщелоченным, т.е. его поверхность составляет: $S = S_0(1 - \alpha)^\beta$ (здесь S_0 — исходная удельная поверхность; β — константа) [10, 11], а скорость выщелачивания — процесса, который является необратимым и не сопровождается образованием твердого продукта на поверхности исходного материала, определяется по уравнению:

$$d\alpha/d\tau = kC^n S = kS_0 C^n (1 - \alpha)^\beta, \quad (1)$$

где k — константа скорости реакции; C — концентрация реагента; n — порядок реакции по реагенту; S — поверхность твердой фазы, отнесенная к исходной массе (удельная поверхность).

Интегрируя уравнение (1) при $C = \text{const}$ и $\beta \neq 1$, получим выражение:

$$1 - (1 - \alpha)^{1-\beta} = (1 - \beta)kS_0 C^n \tau. \quad (2)$$

В гидрометаллургии при растворении тонкоизмельченных материалов допускают использование для суммарной поверхности понятия средней активности и нивелируют скорость растворения на разных гранях кристаллов, т.е. рассматривают изометрические частицы [12]. Исходя из этого, при недиффузионном растворении (использован термин из работы [12]), т.е. при растворении без образования твердых продуктов на поверх-

ности исходного материала, суммарная поверхность в среднем должна убывать пропорционально его объему V в степени $\beta = 2/3$, при этом выполняется следующая зависимость для поверхности растворяющейся частицы: $S(\tau) = V\tau^{2/3}$. В результате в левой части выражения (2) получают величину $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$, являющуюся функцией τ при постоянно равных остальных компонентах. Данная зависимость описывается моделью гетерогенной кинетики, представляемой уравнением «сжимающегося объема», общий вид которого следующий: $\alpha = 1 - (1 - (x/a_0)^3)$, где a_0 — радиус частицы исходного материала; x — радиус частицы после растворения в течение времени τ , т.е. величина изменяемая: $x = W_i\tau$ (здесь W_i — скорость кинетического процесса).

В результате зависимость скорости W процесса выщелачивания монодисперсного материала от времени можно представить в следующем виде:

$$W(\tau) = (W_i\tau)/a_0 = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}. \quad (3)$$

Следует отметить, что исследуемый экспериментальный тонкодисперсный шлам (крупность частиц 7–8 мкм) также рассматривается как монодисперсный материал с изометрическими частицами, для которого $\beta = 2/3$, т.е. для обработки полученных экспериментальных результатов возможно применение модели «сжимающегося объема».

Основные кинетические параметры (константа скорости реакции, энергия активации $E_{\text{акт}}$) рассчитывались с использованием уравнения Аррениуса для константы скорости реакции k и ее логарифма [7, 8]:

$$k = Ae^{-E_{\text{акт}}/RT}, \quad (4)$$

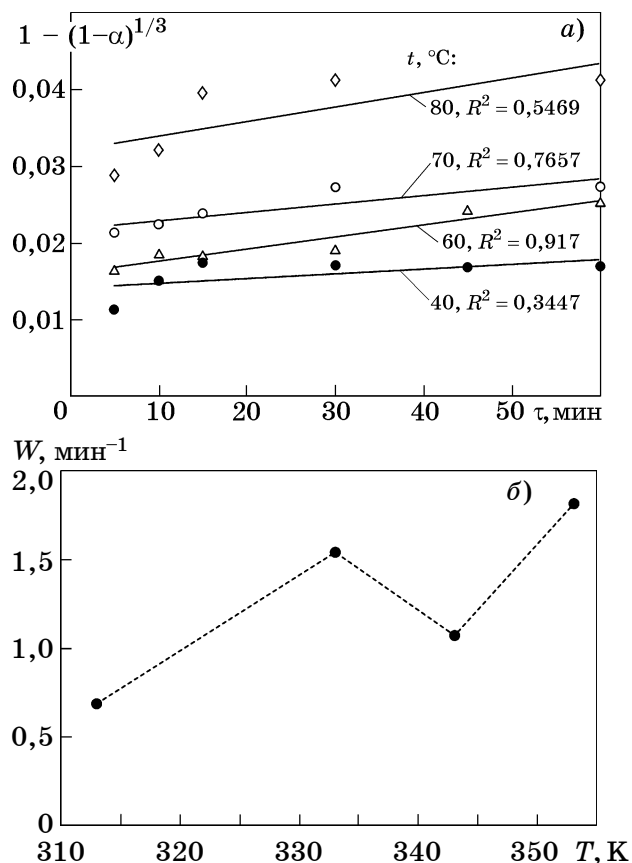
$$\ln k = \ln W = \ln A - E_{\text{акт}}/RT,$$

где A — предэкспоненциальный множитель; $E_{\text{акт}}$ — энергия активации, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(К·моль); T — температура, К.

По уравнению «сжимающегося объема» (3) результаты экспериментов (см. фиг. 2) пересчитаны и графически представлены в виде зависимости $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] - \tau$ (фиг. 4, а). Следует отметить, что в данной обработке кривые рассматривали в обобщенном виде, без их разбивки на отдельные участки по каждой температуре, что проявилось в невысоких показателях величины достоверности ап-

проксимации (R^2). Далее по тангенсу угла наклона кривых для температур 40, 60, 70 и 80 °С определяли соответствующие значения скорости выщелачивания шлама ($W = d[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]/d\tau$). Поскольку величина достоверности аппроксимации для некоторых температур меньше 0,9, определение скорости процесса выщелачивания W проводили для разных интервалов температур (фиг. 4, б). Соответствующие результаты вычисления энергии активации по уравнению (4) представлены в табл. 2.

Как видно из фиг. 4 и данных табл. 2, характер вскрытия шлама при температурах 40 и 70 °С более равномерный во времени, чем при 60 и 80 °С, когда наблюдается увеличение скорости процесса соответственно в 2,2 и 1,7 раза. Это указывает на определенные этапы процесса разложения железосодержащих минеральных фаз сидерита и гематита, которые при разных температурах протекают с разной интенсивностью. По полученным значениям энергии активации



Фиг. 4. Кинетика вскрытия шлама в обработке по зависимости $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$ от длительности выщелачивания при разных температурах (а) и изменение скорости выщелачивания W в зависимости от температуры (б)

Таблица 2

Зависимость изменения скорости выщелачивания и энергии активации от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	$W \cdot 10^4, \text{мин}^{-1}$	$\ln W$	$E_{\text{акт}}, \text{кДж/моль}$
40	0,691	-9,58	35,79
60	1,545	-8,78	
70	1,073	-9,14	36,56
80	1,818	-8,61	48,68

Примечание. Значения $E_{\text{акт}}$ рассчитаны для соответствующих интервалов температур.

можно выделить обобщающие области для суммарного процесса последовательных реакций растворения и охарактеризовать его режим: до 70°C он смешанный, а в интервале $70\text{--}80^\circ\text{C}$ кинетический. Следует отметить, что полученные результаты согласуются с данными, приведенными в работе [13], в которой отмечается ступенчатое растворение железистых минералов на разных кинетических стадиях при солянокислотном выщелачивании.

Процесс солянокислотного выщелачивания шлама, который в исследуемых условиях протекает без образования твердых продуктов на поверхности исходных частиц материала, в смешанном режиме растворения лимитируется как непосредственным химическим взаимодействием железосодержащих минералов с реагентом (HCl), так и внешнедиффузионным сопротивлением. При этом последнее будет связано с тем, что в процессе растворения создается градиентный диффузионный слой на границе раздела твердой и жидкой фаз, что обусловлено изменяющимся составом раствора и соответствующими гидродинамическими условиями из-за увеличения плотности раствора по мере уменьшения массы шлама и размеров самих частиц [12]. В результате суммарная скорость процесса выщелачивания шламов W выражается следующим общим уравнением смешанной кинетики:

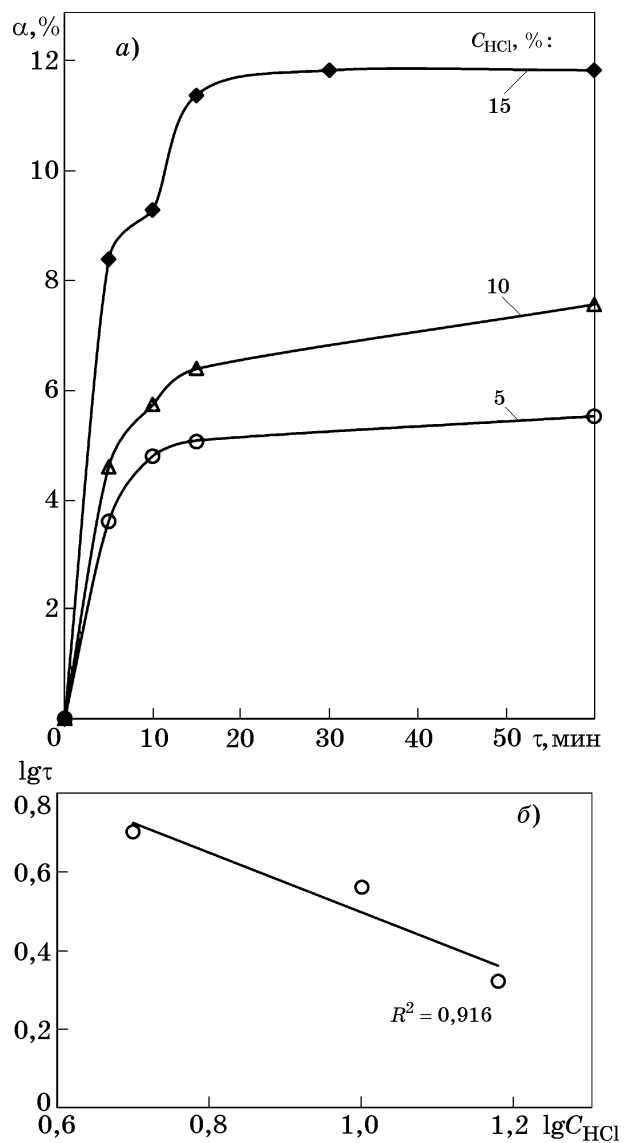
$$1/W = 1/W_i + 1/W_d, \quad (5)$$

где W_i — скорость кинетического (химического) процесса; W_d — скорость диффузионного обмена реагента и продуктов реакции на границе раздела фаз.

Для подтверждения отмеченных предположительно смешанного и кинетического режимов выщелачивания шлама был опреде-

лен порядок процесса по реагенту (n) на основе полученных экспериментально зависимостей степени вскрытия при концентрациях $C_{\text{HCl}} = 5, 10$ и 15% от длительности τ процесса при постоянной температуре 80°C (фиг. 5, а). Кинетический параметр n определен как угол наклона начальных скоростей в координатах $\lg\tau\text{--}\lg C_{\text{HCl}}$ (фиг. 5, б).

Получен дробный порядок процесса: $n = 0,8$, что характерно для смешанных режимов и кинетических областей в многоступенчатом процессе. Также при значении $n < 1$ для необратимых реакций предполагается возможность перехода процесса растворения из внешнедиффузионной области в кинетическую [10].



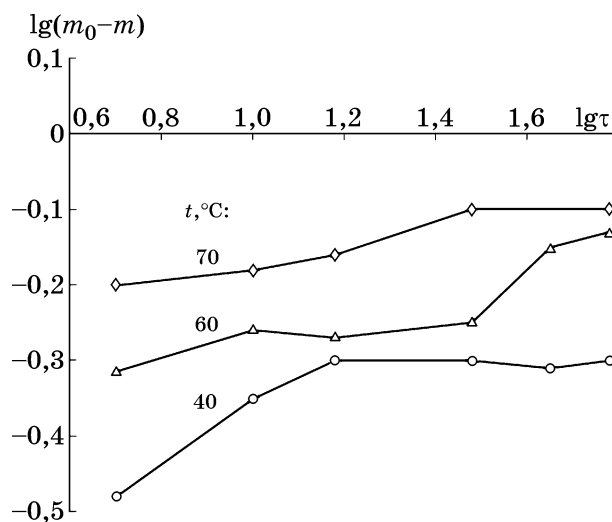
Фиг. 5. Зависимость степени вскрытия шлама от длительности выщелачивания при разных концентрациях HCl (а) и дифференциальное выражение их начальных скоростей (б)

Как было отмечено выше на фиг. 2, на кинетических кривых в определенные периоды времени выделяются площадки разной длительности, которые являются свидетельством замедления или завершения того или иного этапа растворения при определенных температурах. Учитывая, что процесс выщелачивания протекает с убылью массы материала и при этом наиболее мелкие зерна постепенно растворяются, для описания уменьшения суммарной поверхности твердой фазы в работе [8] рекомендуется использовать формулу: $S = S_0(m/m_0)^{\beta}$, где S_0 — исходная поверхность твердого материала; m_0 , m — массы соответственно исходного материала и остатка после растворения в течение времени τ . При этом для учета влияния поверхности твердой фазы на кинетику гетерогенных процессов также используется формула Ерофеева—Колмогорова:

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n). \quad (6)$$

Как отмечается в работе [12], между значениями α и $E_{\text{акт}}$ наблюдается корреляция и с помощью формулы (6) можно оценить диффузионное сопротивление. Для смешанной кинетически-диффузионной области о нем судят по величине разности $(1 - \alpha)$: если $(1 - \alpha) < 0,5$, то превалирует диффузионное сопротивление, а если $(1 - \alpha) > 0,5$, то режим выщелачивания кинетический. Для гетерогенных процессов при изменении суммарной поверхности твердой фазы допускается определение $(1 - \alpha)$ как тангенса угла наклона прямых, представляющих логарифмическую зависимость $(m_0 - m) - \Delta\tau$. В результате для характеристики механизма процесса в смешанном режиме в интервале температур 40—70 °С по полученной зависимости $\lg(m_0 - m) - \lg\tau$ (фиг. 6) были определены значения $(1 - \alpha)$. Результаты приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что при смешанном режиме в первые 5 мин выщелачивания при температуре 40 °С процесс в большей степени лимитируется скоростью химического взаимодействия сидерита с HCl, которое при повышении температуры до 60—70 °С ускоряется. В то же время при 70 °С уже в начальный период наблюдается превалирование внешнедиффузионного сопротивления в результате более быстрого растворения всех железосодержащих минералов и соответствующего образования на границе



Фиг. 6. Логарифмическая зависимость степени выщелачивания шлама при разных температурах

Таблица 3

Зависимость значений $(1 - \alpha)$ от времени для смешанного режима выщелачивания

$t, ^\circ\text{C}$	Значения $(1 - \alpha)$ в интервале времени, мин					
	0—5	5—10	10—15	15—30	30—45	45—60
40	0,7	0,4		~0		
60	0,5	0,2	0,02		0,6	0,2
70	0,3	0,1	0,2		~0	

раздела частиц твердого шлама и солянокислого раствора градиентного внешнего жидкого слоя за счет разницы концентраций растворенного вещества вблизи поверхности твердой фазы и в глубине раствора. По мере увеличения длительности выщелачивания достигаются значения $(1 - \alpha) < 0,5$, т.е. смешанный режим в основном будет определяться уже внешнедиффузионной областью. Однако при 60 °С во временном интервале 30—45 мин наблюдается увеличение значения $(1 - \alpha)$ до 0,6, что свидетельствует о начале химического солянокислотного растворения более труднорастворимой формы железа — гематита (Fe_2O_3). Из данных на фиг. 2 нулевое значение $(1 - \alpha)$ относится к моменту минимального растворения шлама, или прекращения процесса.

Как отмечено выше, по мере растворения железосодержащих минералов меняются гидродинамические условия, что влияет на кинетические параметры процесса выщелачивания. В связи с этим определяли зависимость изменения кинетических параметров процесса от степени выщелачивания. На фиг. 2 по степени вскрытия шлама выдели-

Таблица 4

Изменения значений энергии активации в зависимости от степени извлечения η железосодержащих фаз

$t, ^\circ\text{C}$	Значение $E_{\text{акт}}$, кДж/моль, соответствующее интервалу η			
	0—30%	30—50%	50—60%	60—100%
40—60	20,6	33,3	—	—
60—70	26,8	273,6	6,95	—
70—80	26,8	37,4	261,8	129,2

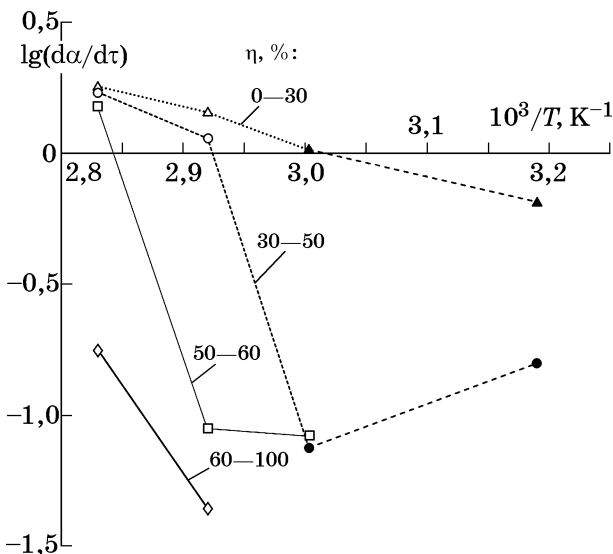
ли следующий ряд этапов по степени извлечения ионов железа в раствор η , %: 0—30, 30—50, 50—60, 60—100 (где $\eta = 100\%$ соответствует максимальной степени вскрытия шлама $\alpha = 11,8\%$, достигаемой при 80°C). Значения энергии активации (табл. 4) определяли как угловой коэффициент в координатах $\lg K - 1/T$, где $K = d\alpha/d\tau$ (фиг. 7).

В представленных координатах $\lg K - 1/T$ (фиг. 7) на начальном этапе кривые представляют прямолинейную зависимость и свидетельствуют о равном порядке величины $E_{\text{акт}}$ (см. табл. 2), что говорит о схожих характерах процессов при $\eta = 0—30\%$ в области температур $40—80^\circ\text{C}$. На этом этапе выщелачивание лимитируется внешнедиффузионными процессами, где вначале в раствор переходит легкорастворимый сидерит, создавая разницу концентраций на границе раздела твердое/жидкое за счет постепенного увеличения концентрации ионов железа в растворе, что и будет обуславливать диффузионное сопротивление для подвода реагента к частицам. При этом, как показали дан-

ные табл. 3, с повышением температуры до $70—80^\circ\text{C}$ разложение FeCO_3 протекает быстрее (для этого требуется менее 5 мин).

С увеличением степени извлечения η при низких температурах процесс переходит в смешанный диффузионно-кинетический режим ($E_{\text{акт}} = 33,3$ кДж/моль), связанный с началом растворения при 60°C гематита (Fe_2O_3), что также согласуется с данными табл. 3. Следует отметить, что с повышением температуры более 60°C изменение $E_{\text{акт}}$ происходит скачкообразно. Это связано с тем, что выщелачивание железосодержащих минералов, характеризующихся разной степенью растворения, происходит при разных температурах. В интервале температур $60—70^\circ\text{C}$ с повышением степени извлечения до $\eta = 30—50\%$ выщелачивание характеризуется резким увеличением значения энергии активации в 10 раз и кинетической областью, связанной с разложением FeCO_3 и постепенным переводом Fe_2O_3 в раствор. Затем отмечается резкое уменьшение $E_{\text{акт}}$ до $6,95$ кДж/моль; процесс переходит в диффузионную область в результате полного разложения FeCO_3 и замедления взаимодействия HCl с более труднорастворимым оксидом Fe_2O_3 . При повышении температуры до 80°C значение $E_{\text{акт}}$ резко (в 7 раз) возрастает и при $\eta = 50—60\%$ наблюдается переход процесса в область, лимитируемую химическим взаимодействием гематита с солянокислым реагентом, которое немного замедляется по мере насыщения раствора железом.

Как известно, для регулирования перехода гетерогенного взаимодействия из одной области в другую можно использовать следующие технологические приемы: повышение температуры, интенсификация перемешивания, изменение концентрации реагента и объема растворителя [9, 10, 12, 14]. Однако при этом необходимо учитывать следующее. Несмотря на то, что с повышением интенсивности перемешивания возрастает скорость



Фиг. 7. Зависимость изменения скоростей выщелачивания от температуры при разных значениях степени извлечения η

растворения, для процессов при выщелачивании дисперсных материалов в результате перемешивания возможен «эффект скольжения», когда мелкие зерна перемещаются в объеме раствора вместе с обволакивающим их слоем реагента — растворителя. В результате увеличение числа оборотов мешалки и рост интенсивности перемешивания не приводят к улучшению массообмена, но повысят энергетические затраты на процесс.

Выводы. 1. Для изучения кинетики солянокислотного выщелачивания железосодержащего шлама использовали модель «сжимающегося объема». В результате рассчитаны значения энергии активации, порядок реакции и определены лимитирующие стадии для разных температурных интервалов. Показано, что гетерогенный процесс при 40—70 °С лимитируется смешанной кинетически-диффузионной областью ($E_{\text{акт}} = 35,79—36,56$ кДж/моль), а при 70—80 °С — кинетической ($E_{\text{акт}} = 48,68$ кДж/моль).

2. Определено, что при смешанном режиме до 40 °С процесс в большей степени контролируется скоростью химического взаимодействия сидерита с HCl, которое с повышением температуры до 70 °С за счет ускорения разложения сидерита и гематита протекает с превалированием внешнедиффузионного сопротивления. Рассчитанный дробный порядок реакции ($n = 0,8$) также указывает на смешанный и кинетический режим выщелачивания.

3. Определен ступенчатый механизм выщелачивания шлама при атмосферных условиях в интервале температур 40—80 °С. При этом показано, что в начале выщелачивания по мере перехода в раствор легкорастворимого сидерита создаются ограничения скорости процесса за счет внешнедиффузионного сопротивления на границе раздела твердое/жидкое. При этом в интервале температур 60—70 °С с завершением разложения FeCO₃ начинается взаимодействие HCl с гематитом, которое при 80 °С практически полностью заканчивается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Садыхов, Г.Б. Минералого-технологические особенности титаноносных песчаников Пижемского месторождения / Г.Б. Садыхов, А.Б. Макеев, Д.Ю. Копьев, К.Г. Анисонян, Ю.В. Заблочкая, Т.В. Олюнина, Б.Г. Балмаев // *Металлы*. 2021. №5. С.117—

129. — (G.B. Sadykhov, A.B. Makeyev, D.Y. Kopyev, K.G. Anisonyan, Ju.V. Zablotskaya, T.V. Olyunina, B. G. Balmaev, «Mineralogical and Technological Features of the Titanium-Bearing Sandstones of the Pizhemskeye Deposit». *Russian Metallurgy (Metally)*. 2021. №9. P.1143—1154.)
2. Анисонян, К.Г. Исследования солянокислотного разложения глинистых шламов кремнисто-титановых руд / К.Г. Анисонян, Д.Ю. Копьев, Ю.В. Заблочкая, Т.В. Олюнина, Г.Б. Садыхов // *Металлы*. 2023. №1. С.1—6.
3. Игнатъев, В.Д. Лейкоксен Тимана / В.Д. Игнатъев, И.Н. Бурцев. — СПб. : Наука, 1997. 215 с.
4. Швецова, И.В. Минералогия лейкоксена Ярегского месторождения / И.В. Швецова. — М. : Наука, 1975. 127 с.
5. Садыхов, Г.Б. Фундаментальные проблемы обогащения кварц-лейкоксовых песчаников Тимана с получением качественного титанового сырья / Г.Б. Садыхов, К.Г. Анисонян, Ю.В. Заблочкая [и др.] // *Титан*. 2023. № 1(77). С. 4—20.
6. Mehdilo, A. Iron removing from titanium slag for synthetic rutile production / A. Mehdilo, M. Irannejad // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2012. V.48(2). P.425—439.
7. Xiang, J. Effects of pre-oxidation on the kinetics of iron leaching from ilmenite in hydrochloric acid solution / Xiang J., Lu W., Lu X., Bai C. // *Rare Metal Technol. The Minerals, Metals & Mater. Ser.* 2018. P.301—307.
8. Лайнер, Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами / Ю.А. Лайнер. — М. : Наука, 1982. 208 с.
9. Медведев, А.С. Выщелачивание и способы его интенсификации / А.С. Медведев. — М. : Изд. МИСиС, 2005. 240 с.
10. Вольдман, Г.М. Теория гидрометаллургических процессов / Г.М. Вольдман, А.Н. Зеликман ; 4-е изд. — М. : Интермет Инжиниринг, 2003. 424 с.
11. Бурцев, А.В. Исследование кинетики выщелачивания гидроксида алюминия, входящего в состав бокситов, щелочными растворами при атмосферном давлении / А.В. Бурцев, Ю.А. Лайнер, И.Г. Горичев, Н.А. Киприянов, А.Д. Изотов // *Металлы*. 2011. №6. С.15—19. — (А.В. Burtsev, Yu.A. Lainer, I.G. Gorichev, N.A. Kipriyanov, A.D. Izotov, «Kinetics of leaching of the aluminum hydroxide in bauxites by alkaline solutions at atmospheric pressure». *Russian Metallurgy (Metally)*. 2011. №11. P.1035—1039.)
12. Барам, И.И. Макрокинетика гетерогенных процессов / И.И. Барам. — Алма-Ата : Наука, 1986. 208 с.
13. Wang, Z. Kinetic study of hydrochloric acid leaching process of ilmenite for rutile synthesis / Wang Z., Xu J., Wang H., Jiang X. // *Conf. : EPD CONGRESS, TMS. February 2009*. [Эл. ресурс]. Режим доступа : https://www.researchgate.net/publication/278403081_Kinetic_study_of_hydrochloric_acid_leaching_process_of_ilmenite_for_rutile_synthesis.
14. Богатырева Е.В. Прогнозирование реакционной способности арizonита и ильменита в растворах соляной кислоты после механоактивации / Е.В. Богатырева, А.В. Чуб, А.Г. Ермилов // *Цв. металлы*. 2013. Т. 847. №7. С. 57—64.