

# КИНЕТИКА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЖЕЛЕЗНОГО КОЛЛЕКТОРА В РАСТВОРАХ СОЛЯНОЙ И ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТ

Сандалов И.П.<sup>1</sup>, Крицкий А.В.<sup>2</sup>, Кузас Е.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Кафедра редких металлов и наноматериалов, ФТИ, УрФУ, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Научная лаборатория перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов, ИНМТ, УрФУ, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup>Кафедра металлургии цветных металлов, ИНМТ, УрФУ, Екатеринбург, Россия

## Аннотация

Представлены результаты исследования кинетики выщелачивания железного коллектора, содержащего фазы ферросилиция, склонные к инкапсуляции металлов платиновой группы, в растворах соляной и фтористоводородной кислот.

*keywords:* железный коллектор, кинетика, ферросилиций, соляная кислота, фтористоводородная кислота

В представленных ранее результатах исследований по поиску вариантов гидрометаллургической переработки железного коллектора, содержащего упорные фазы ферросилиция, который получают при плавке отработанных автомобильных катализаторов, предложен метод выщелачивания в растворах соляной и фтористоводородной кислот [1]. В данной работе исследована кинетика этого процесса, определены параметры, обеспечивающие полноту вскрытия коллектора на уровне не менее 95 %.

В экспериментах использовали модельный образец железного коллектора, не содержащий МПГ. Гранулометрическая характеристика коллектора: 100 % фракции – 0,5 мм. Химический состав коллектора, %: 63,0 Fe, 20,0 Si, 13,8 C, 3,2 прочие. Фазовый состав коллектора, %: 87,6 Fe<sub>1,34</sub>Si<sub>0,66</sub>, 12,4 C.

Концентрацию соляной кислоты варьировали в диапазоне 2,74–6,86 М (1,75–7,85 М – с учётом звёздных точек), концентрацию фтористоводородной кислоты – 1,50–7,50 М (0–8,95 М), тем-

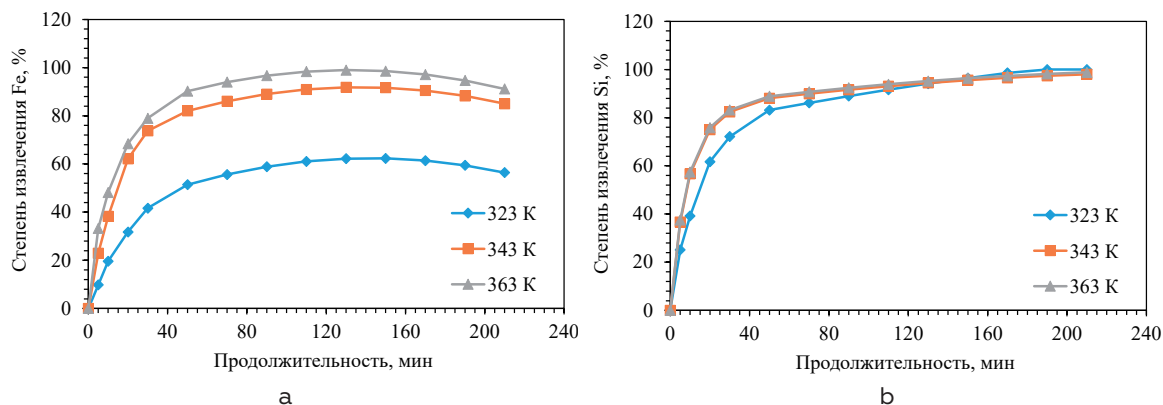
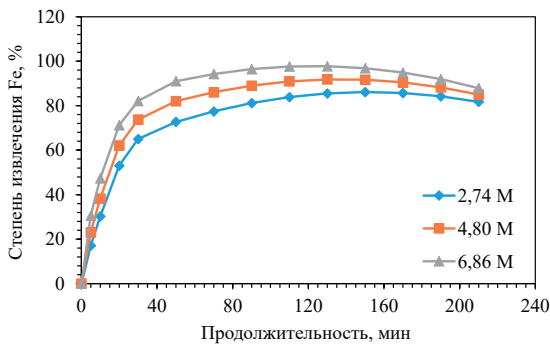
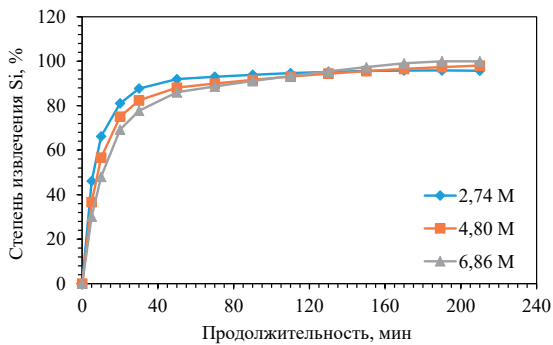


Рисунок 1 – Влияние температуры на степень извлечения железа в раствор (а) и кремния в газовую фазу (б) при выщелачивании железного коллектора ( $C_{HCl} = 4,80$  М,  $C_{HF} = 4,50$  М)

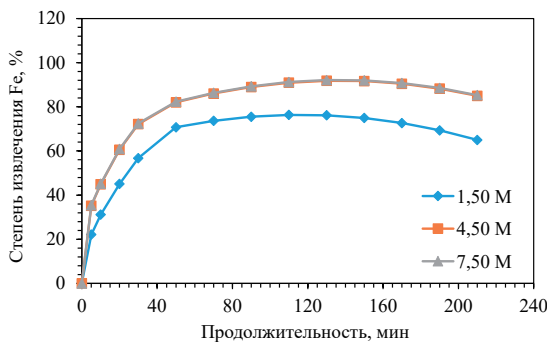


а

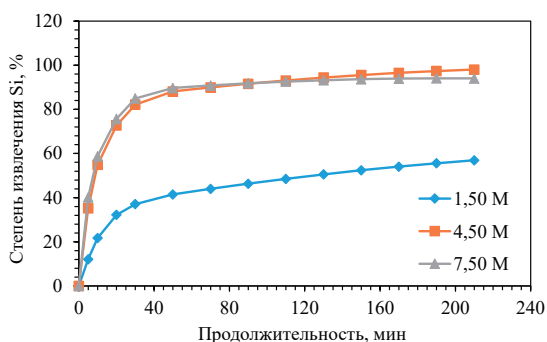


б

Рисунок 2 – Влияние концентрации соляной кислоты на степень извлечения железа в раствор (а) и кремния в газовую фазу (б) при выщелачивании железного коллектора ( $C_{\text{HCl}} = 4,50 \text{ M}$ ,  $T = 343 \text{ K}$ )



а



б

Рисунок 3 – Влияние концентрации фтористоводородной кислоты на степень извлечения железа в раствор (а) и кремния в газовую фазу (б) при выщелачивании железного коллектора ( $C_{\text{HCl}} = 4,80 \text{ M}$ ,  $T = 343 \text{ K}$ )

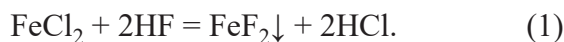
пературу – 323–363 K (313–373 K), продолжительность процесса – 10–180 мин (5–210 мин).

Зависимости, характеризующие влияние температуры, концентраций соляной и фтористоводородной кислот на степень извлечения железа в раствор и кремния в газовую фазу при выщелачивании железного коллектора, представлены на рисунках 1–3.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), содержание железа и кремния в кеках – 32,1–82,9 и 8,1–40,5 % соответственно. Степени извлечения железа в раствор и кремния в газовую фазу – 28,5–99,5 и 0,0–99,6 % соответственно. Выход кеков – 0,7–82,7 %. Фер-

росилиций присутствует в кеках в форме  $\text{Fe}_3\text{Si}$ .

При увеличении продолжительности выщелачивания железного коллектора происходит снижение степени извлечения железа в раствор (рисунки 1–3). Результаты РФА указывают на присутствие фтора в составе кеков (0,2–19,4 %). Это свидетельствует об образовании фторида железа (II) по реакции (1) и осаждении его на поверхности ферросилиция, что приводит к снижению степени извлечения железа в раствор после 110–150 мин выщелачивания. Поэтому последующее моделирование проводилось в диапазоне 0–110 мин.



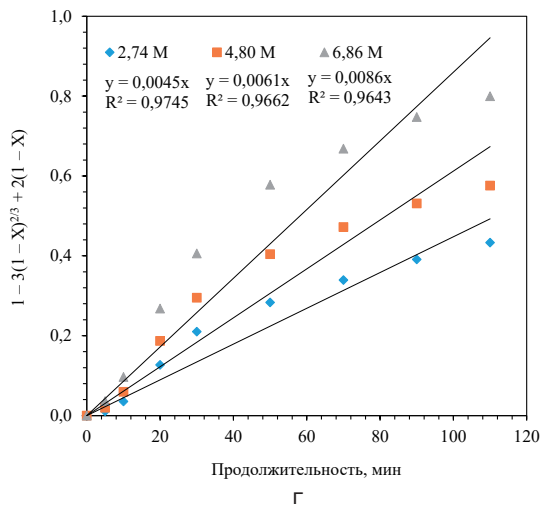
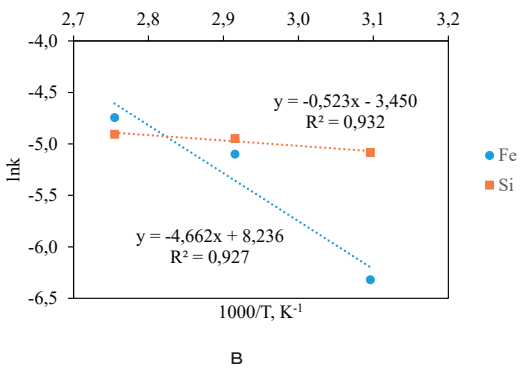
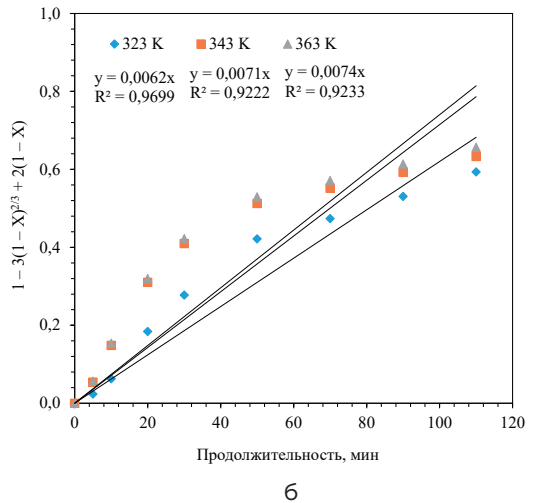
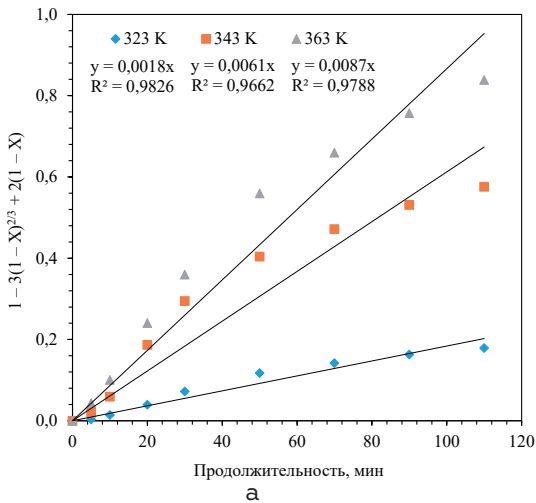


Рисунок 4 – Результаты моделирования процесса выщелачивания железного коллектора: по температуре ( $C_{\text{HCl}} = 4,80 \text{ M}$ ,  $C_{\text{HF}} = 4,50 \text{ M}$ ), по концентрации соляной кислоты ( $C_{\text{HF}} = 4,50 \text{ M}$ ,  $T = 343 \text{ K}$ ), по концентрации фтористоводородной кислоты ( $C_{\text{HCl}} = 4,80 \text{ M}$ ,  $T = 343 \text{ K}$ ) для железа (а, г, ж) и кремния (б, д, и); зависимости  $\ln k$  от  $1000/T$  (в),  $\ln C_{\text{HCl}}$  (е) и  $\ln C_{\text{HF}}$  (к)

Для расчёта кинетических характеристик использовали модель сжимающегося ядра (МСЯ). В ходе моделирования процесса выщелачивания железного коллектора по температуре для железа и кремния установлено, что уравнение  $1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)$  имеет самые высокие коэффициенты корреляции ( $R^2 = 0,92-0,98$ ) в сравнении с другими уравнениями МСЯ [2–5]. Результаты моделирования и определения коэффициен-

тов кинетических уравнений приведены на рисунках 4 и 5.

Значения кажущейся энергии активации, рассчитанные с использованием уравнения Аррениуса (рисунок 4, в), равны: для железа – 38700 Дж/моль, для кремния – 4300 Дж/моль.

На основании полученных данных предложены обобщённые кинетические уравнения, характеризующие процессы

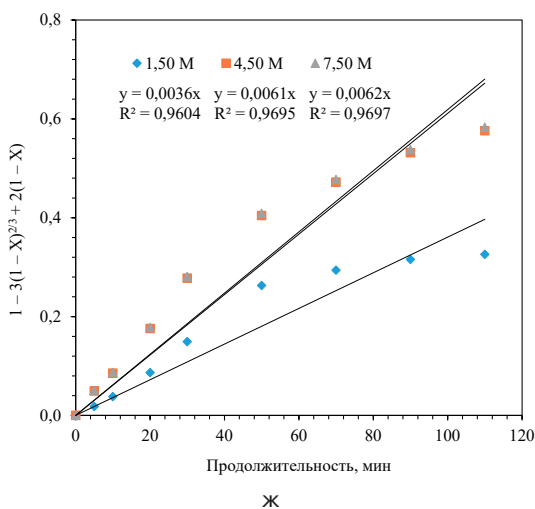
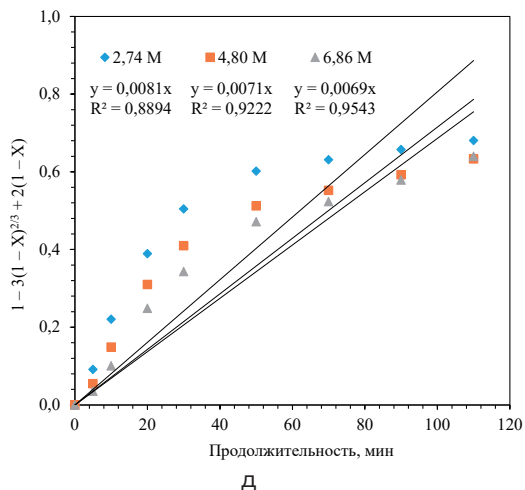
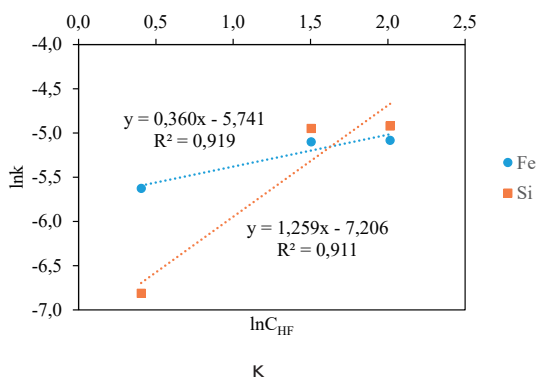
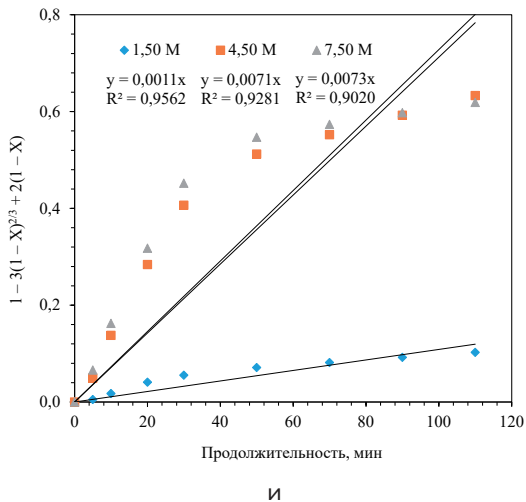
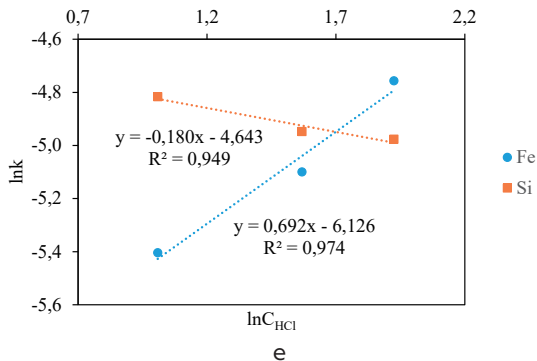


Рисунок 4 – Результаты моделирования процесса выщелачивания железного коллектора: по температуре ( $C_{HCl} = 4,80 \text{ M}$ ,  $C_{HF} = 4,50 \text{ M}$ ), по концентрации соляной кислоты ( $C_{HF} = 4,50 \text{ M}$ ,  $T = 343 \text{ K}$ ), по концентрации фтористоводородной кислоты ( $C_{HCl} = 4,80 \text{ M}$ ,  $T = 343 \text{ K}$ ) для железа (а, г, ж) и кремния (б, д, и); зависимости  $\ln k$  от  $1000/T$  (в),  $\ln C_{HCl}$  (е) и  $\ln C_{HF}$  (к)

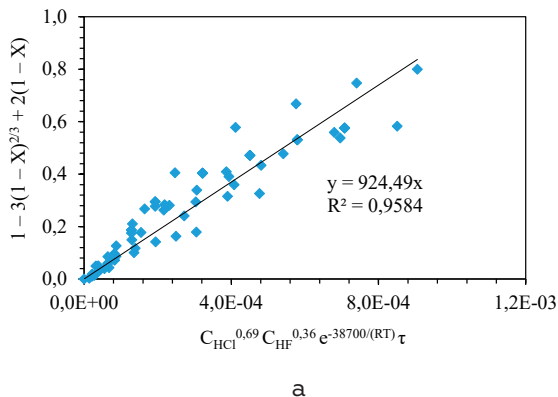


выщелачивания железа и кремния в составе железного коллектора (2, 3):

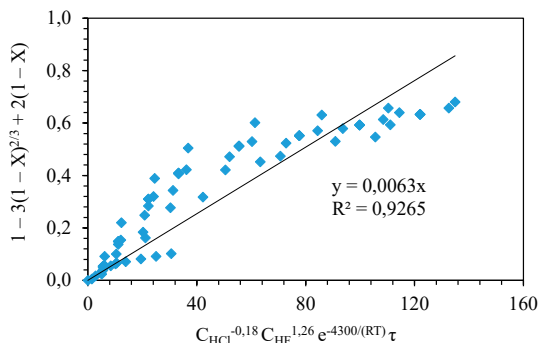
$$\text{Fe: } 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = 924,5 C_{HCl}^{0,69} C_{HF}^{0,36} e^{-\frac{38700}{RT}} \tau, \quad (2)$$

$$\text{Si: } 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = 0,0063 C_{HCl}^{-0,18} C_{HF}^{1,26} e^{-\frac{4300}{RT}} \tau, \quad (3)$$

где  $X$  – степень извлечения железа в раствор или кремния в газовую фазу, доли ед.;  $C_{HCl}$  – концентрация соляной кислоты,  $M$ ;  $C_{HF}$  – концентрация фтористоводородной кислоты,  $M$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $Dж/(моль \cdot K)$ ;  $T$  – температура,  $K$ ;  $\tau$  – продолжительность процесса,  $мин$ .



а



б

Рисунок 5 – Результаты определения коэффициентов кинетических уравнений ( $k_0$ ): для железа (а) и кремния (б)

Таблица 1 – Рекомендуемые параметры выщелачивания железного коллектора

Вариант	Концентрация HCl, М	Концентрация HF, М	Температура, К	Продолжительность процесса, мин
1	6,55	5,08	343	90
2	5,05	5,77	353	70
3	3,96	4,57	353	90
4	4,35	7,15	363	50
5	3,14	5,22	363	70

С использованием кинетических уравнений определены рекомендуемые параметры выщелачивания железного коллектора, обеспечивающие достижение степени извлечения железа в раствор и кремния в газовую фазу не менее 95 % (таблица 1).

### Выводы

В настоящей работе изучены кинетические особенности выщелачивания железного коллектора, содержащего упорные фазы ферросилиция, в смеси соляной и фтористоводородной кислот с использованием модели сжимающегося ядра.

Получены обобщённые кинетические уравнения, адекватно описываю-

щие процессы извлечения железа в раствор ( $R^2 = 0,96$ ) и кремния в газовую фазу ( $R^2 = 0,93$ ) при концентрации соляной кислоты 2,74–6,86 М, концентрации фтористоводородной кислоты 1,50–7,50 М, температуре 323–363 К и продолжительности выщелачивания 0–110 мин.

Установлено, что наибольшее влияние на степень извлечения железа в раствор оказывают концентрация соляной кислоты и температура, кремния в газовую фазу – только концентрация фтористоводородной кислоты. Это подтверждается относительно высокими значениями частного порядка реакции по концентрации соляной кислоты для железа (0,69) и фтористоводородной

кислоты для кремния (1,26), а также кажущейся энергии активации для железа (38700 Дж/моль).

С использованием кинетических уравнений определены рекомендуемые параметры выщелачивания, которые позволяют достигать полноты вскрытия железного коллектора не менее 95 % без осаждения вторичных фаз: concentra-

ция соляной кислоты – 3,14–6,55 М, концентрация фтористоводородной кислоты – 4,57–7,15 М, температура – 343–363 К и продолжительность процесса – 50–90 мин.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00768, <https://rscf.ru/project/23-29-00768/>.

## Список литературы

- 1 Кузас Е. А., Головкин Д. И., Сандалов И. П., Рогожников Д. А. Гидрометаллургическая переработка железного коллектора, содержащего фазы ферросилиция, инкапсулирующие металлы платиновой группы. *Металлургия цветных, редких и благородных металлов [Электронный ресурс]: сборник докладов XV международной конференции имени члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова (г. Красноярск, 6–8 сентября 2022 г.)*. – Электрон. текстовые дан. – Красноярск: Научно-инновационный центр, 2022. – С. 248–251. <https://doi.org/10.12731/978-5-907208-99-5>.
- 2 Kritskii A., Celep O., Yazici E., Deveci H., Naboichenko S. Hydrothermal treatment of sphalerite and pyrite particles with  $\text{CuSO}_4$  solution / A. Kritskii, O. Celep, E. Yazici, H. Deveci, S. Naboichenko // *Minerals Engineering*. – 2022. – № 180. – 107507. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107507>.
- 3 Dickinson C. F., Heal G. R. Solid-liquid diffusion controlled rate equations / C. F. Dickinson, G. R. Heal // *Thermochimica Acta*. – 1999. – № 340–341. – P. 89–103. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00256-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00256-7).
- 4 Levenspiel O. *Chemical Reaction Engineering*, 3rd // New York: Wiley. – 1999.
- 5 Karimov K. A., Rogozhnikov D. A., Kuzas E. A., Shoppert A. A. Leaching Kinetics of Arsenic Sulfide-Containing Materials by Copper Sulfate Solution / K. A. Karimov, D. A. Rogozhnikov, E. A. Kuzas, A. A. Shoppert // *Metals*. – 2020. – № 10. – 7. <https://doi.org/10.3390/met10010007>.

# KINETICS OF IRON COLLECTOR LEACHING IN HYDROCHLORIC AND HYDROFLUORIC ACID SOLUTIONS

*Sandalov I.P.<sup>1</sup>, Kritskii A.V.<sup>2</sup>, Kuzas E.A.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Department of Rare Metals and Nanomaterials, IPT, UrFU, Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup>Laboratory of Advanced Technologies in Non-ferrous and Ferrous Metals Raw Materials Processing, INMT, UrFU, Yekaterinburg, Russia

<sup>3</sup>Department of Metallurgy of Non-ferrous Metals, INMT, UrFU, Yekaterinburg, Russia

## Abstract

The paper presents the results of studying the kinetics of leaching of an iron collector containing ferrosilicon phases prone to encapsulation of platinum group metals in solutions of hydrochloric and hydrofluoric acids.

*keywords: iron collector, kinetics, ferrosilicon, hydrochloric acid, hydrofluoric acid*

In the previously presented results of studies on the search for options for the hydrometallurgical processing of an iron collector containing refractory phases of ferrosilicon, which is obtained by melting spent automotive catalysts, a method of leaching in solutions of hydrochloric and hydrofluoric acids was proposed [1]. In this work, the kinetics of this process is studied, the parameters are determined that ensure the iron and silicon extraction degrees of at least 95 %.

In the experiments, we used a model sample of an iron collector that does not contain PGM. Granulometric characteristic of the collector: 100 % fraction –0.5 mm. Collector chemical composition, %: 63.0 Fe,

20.0 Si, 13.8 C, 3.2 others. Phase composition of the collector, %: 87.6 Fe<sub>1.34</sub>Si<sub>0.66</sub>, 12.4 C.

The concentration of hydrochloric acid was varied in the range of 2.74–6.86 M (1.75–7.85 M – taking into account the star points), the concentration of hydrofluoric acid – 1.50–7.50 M (0–8.95 M), temperature – 323–363 K (313–373 K), process duration – 10–180 min (5–210 min).

Dependences characterizing the effect of temperature, concentrations of hydrochloric and hydrofluoric acids on the degree of extraction of iron into solution and silicon into the gas phase during leaching of an iron collector are shown in Figures 1–3.

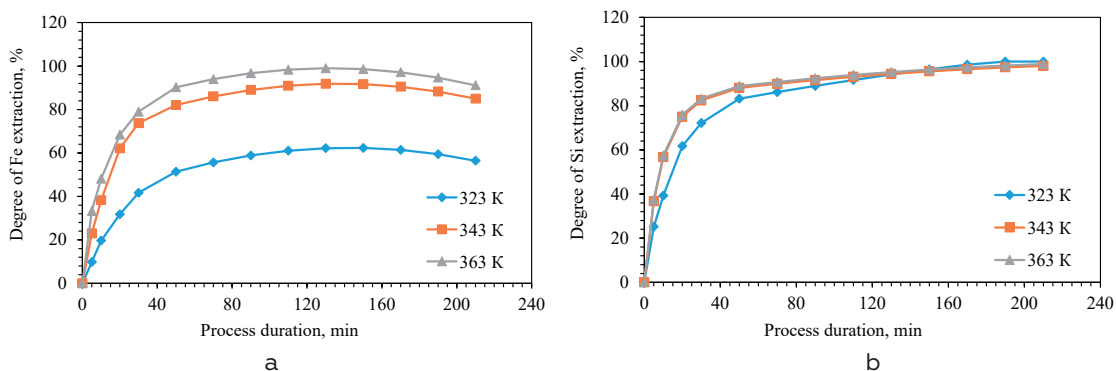


Figure 1 – Effect of temperature on the degree of extraction of iron into solution (a) and silicon into the gas phase (b) during the leaching of an iron collector ( $C_{HCl}=4.80$  M,  $C_{HF}=4.50$  M)

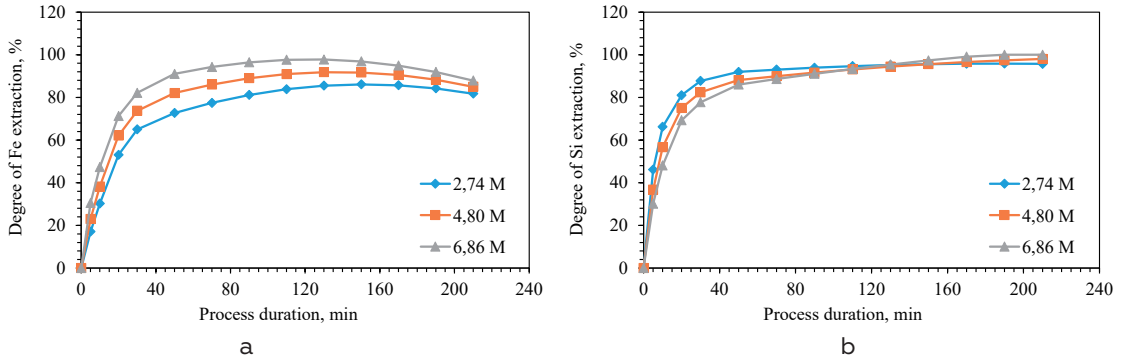


Figure 2 – Effect of hydrochloric acid concentration on the degree of extraction of iron into solution (a) and silicon into the gas phase (b) during leaching of an iron collector (CHF = 4.50 M, T = 343 K)

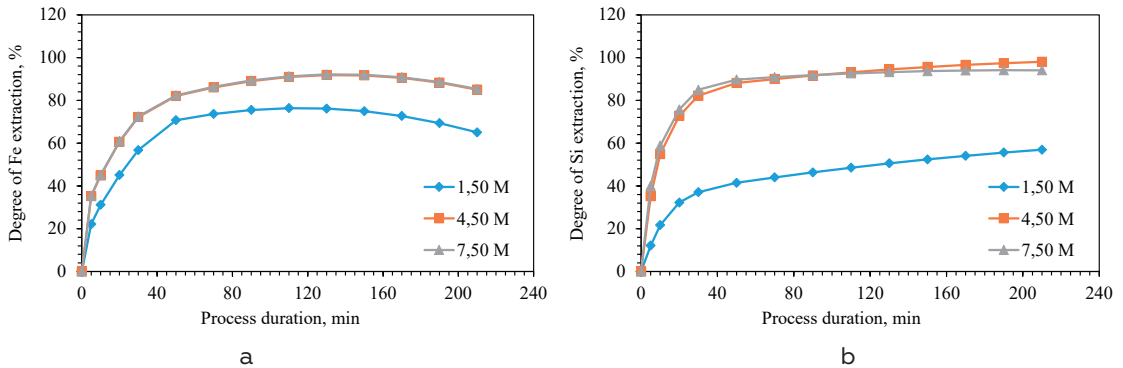
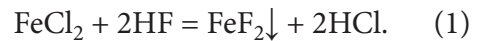


Figure 3 – Effect of the concentration of hydrofluoric acid on the degree of extraction of iron into the solution (a) and silicon into the gas phase (b) during the leaching of an iron collector (CHF = 4.50 M, T = 343 K)

According to X-ray fluorescence analysis (XRF), the content of iron and silicon in cakes is 32.1–82.9 and 8.1–40.5 %, respectively. The degrees of extraction of iron into solution and silicon into the gas phase are 28.5–99.5 and 0.0–99.6 %, respectively. The yield of cakes is 0.7–82.7 %. Ferrosilicon is present in cakes in the form of  $\text{Fe}_3\text{Si}$ .

With an increase in the duration of leaching of an iron collector, the degree of extraction of iron into solution goes down (Figures 1–3). The XRF results indicate the presence of fluorine in the composition of the cakes (0.2–19.4 %). This indicates the formation of iron (II) fluoride according to reaction (1) and its precipitation on the surface of ferrosilicon, which leads to

a decrease in the degree of extraction of iron into the solution after 110–150 min of leaching. Therefore, subsequent modeling was carried out in the range of 0–110 min.



To calculate the kinetic characteristics, the Shrinking Core Model (SCM) was used. In the course of modeling the process of iron collector leaching by temperature for iron and silicon, it was found that the equation  $1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)$  has the highest correlation coefficients ( $R^2 = 0.92\text{--}0.98$ ) in comparison with other SCM equations [2–5]. The results of modeling and determining the coefficients of the kinetic equations are shown in Figures 4 and 5.



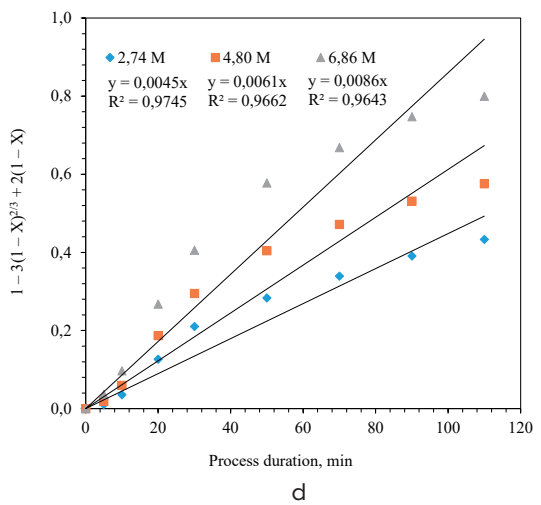
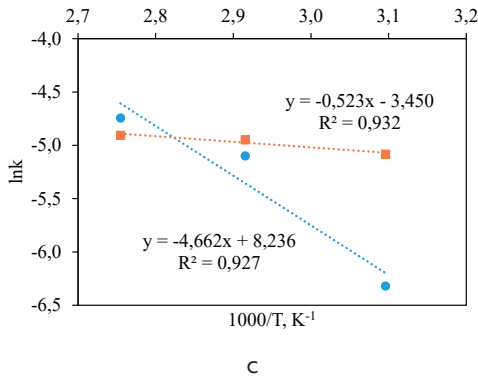
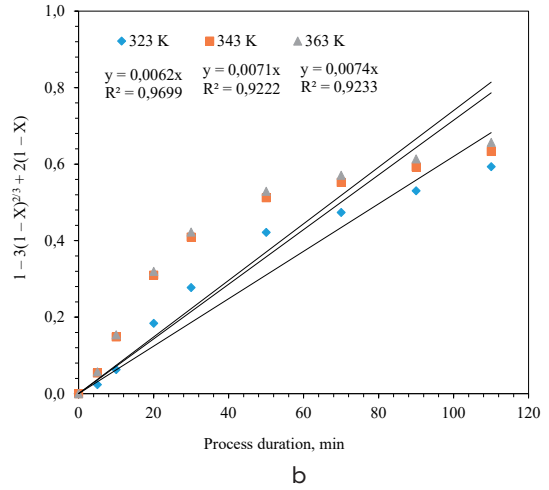
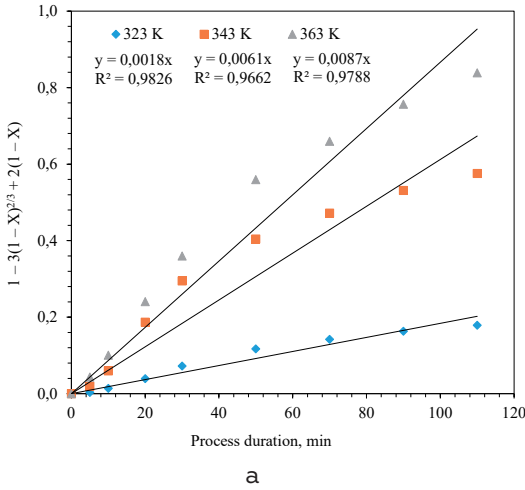


Figure 4 – Results of modeling the process of iron collector leaching: by temperature ( $C_{HCl} = 4.80$  M,  $C_{HF} = 4.50$  M), by hydrochloric acid concentration ( $C_{HF} = 4.50$  M,  $T = 343$  K), by hydrofluoric acid concentration ( $C_{HCl} = 4.80$  M,  $T = 343$  K) for iron (a, d, g) and silicon (b, e, h); dependences of  $\ln k$  on  $1000/T$  (c),  $\ln C_{HCl}$  (f), and  $\ln C_{HF}$  (i)

The values of the apparent activation energy calculated using the Arrhenius equation (Figure 4, c) are: for iron – 38700 J/mol, for silicon – 4300 J/mol.

Based on the data obtained, generalized kinetic equations are proposed that characterize the processes of iron and silicon leaching in the composition of an iron collector (2, 3):

$$\text{Fe: } 1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) = 924,5 C_{HCl}^{0,69} C_{HF}^{0,36} e^{-\frac{38700}{RT}} \tau, \quad (2)$$

$$\text{Si: } 1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) = 0,0063 C_{HCl}^{-0,18} C_{HF}^{1,26} e^{-\frac{4300}{RT}} \tau, \quad (3)$$

where  $X$  – degree of extraction of iron into solution or silicon into the gas phase, fractions of units;  $C_{HCl}$  – hydrochloric acid concentration, M;  $C_{HF}$  – hydrofluoric acid concentration, M;  $R$  – universal gas constant, J/(mol K);  $T$  – temperature, K;  $\tau$  – process duration, min.

Using the kinetic equations, the recommended parameters for iron collector

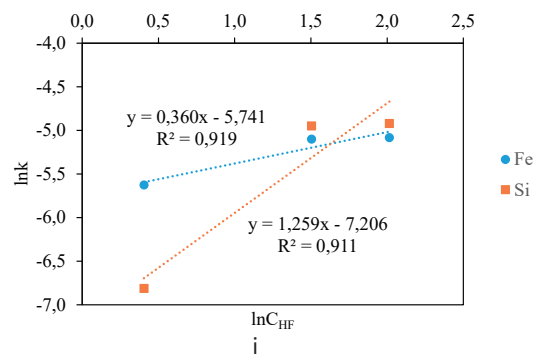
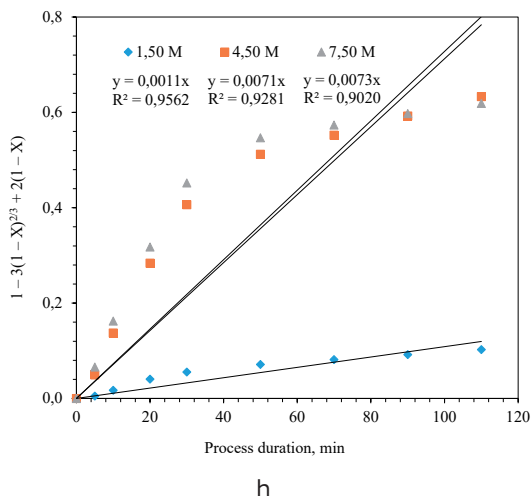
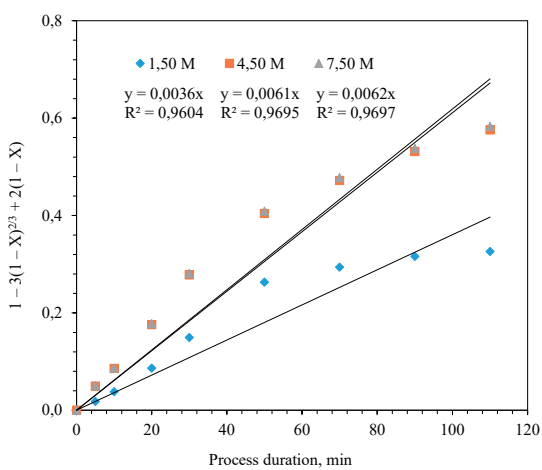
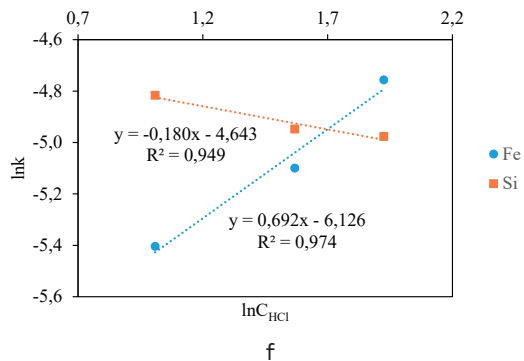
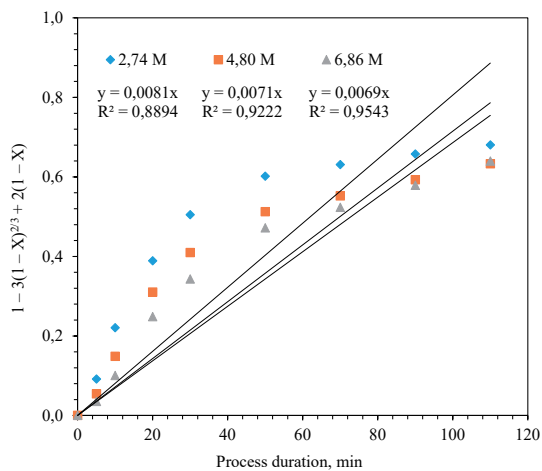


Figure 4 – Results of modeling the process of iron collector leaching: by temperature ( $C_{HCl} = 4.80$  M,  $C_{HF} = 4.50$  M), by hydrochloric acid concentration ( $C_{HF} = 4.50$  M,  $T = 343$  K), by hydrofluoric acid concentration ( $C_{HCl} = 4.80$  M,  $T = 343$  K) for iron (a, d, g) and silicon (b, e, h); dependences of  $\ln k$  on  $1000/T$  (c),  $\ln C_{HCl}$  (f), and  $\ln C_{HF}$  (i)

leaching are determined, which ensure the achievement of the degree of extraction of iron into solution and silicon into the gas phase of at least 95 % (Table 1).

### Conclusions

In the present work, the kinetic features of the leaching of an iron collector containing

refractory phases of ferrosilicon in a mixture of hydrochloric and hydrofluoric acids were studied using the Shrinking Core Model.

Generalized kinetic equations are obtained that adequately describe the processes of extracting iron into solution ( $R^2 = 0.96$ ) and silicon into the gas phase ( $R^2 = 0.93$ ) at a hydrochloric acid concentration

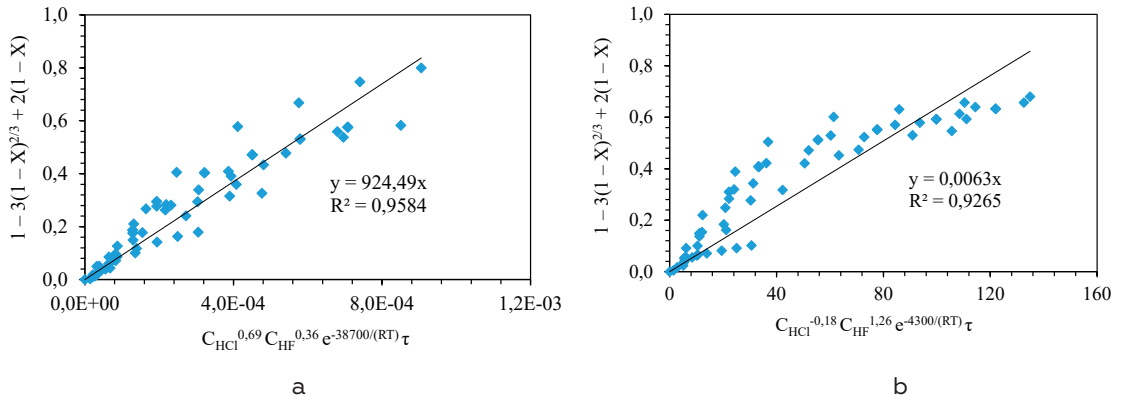


Figure 5 – Results of determining the coefficients of kinetic equations ( $k_0$ ): for iron (a) and silicon (b)

**Table 1 – Recommended leaching parameters of an iron collector**

No.	Concentration of HCl, M	Concentration of HF, M	Temperature, K	Process duration, min
1	6,55	5,08	343	90
2	5,05	5,77	353	70
3	3,96	4,57	353	90
4	4,35	7,15	363	50
5	3,14	5,22	363	70

of 2.74–6.86 M, a hydrofluoric acid concentration of 1.50–7.50 M, temperature of 323–363 K, and process duration of 0–110 min.

It has been established that the concentration of hydrochloric acid and temperature have the greatest influence on the degree of extraction of iron into the solution, silicon into the gas phase – only the concentration of hydrofluoric acid. This is confirmed by the relatively high values of the partial order of the reaction in terms of the concentration of hydrochloric acid for iron (0.69) and hydrofluoric acid for silicon (1.26), as well as the apparent activation energy for iron (38700 J/mol).

Using kinetic equations, the recommended leaching parameters are determined, which allow reaching the iron and silicon extraction degrees of at least 95 % without precipitation of secondary phases: concentration of hydrochloric acid is 3.14–6.55 M, concentration of hydrofluoric acid is 4.57–7.15 M, temperature is 343–363 K, and process duration is 50–90 min.

The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation No. 23-29-00768, <https://rscf.ru/project/23-29-00768/>.

## References

- 1 Kuzas E. A., Golovkin D. I., Sandalov I. P., Rogozhnikov D. A. Hydrometallurgical processing of an iron collector containing ferrosilicon phases encapsulating platinum group metals. Metallurgy of non-ferrous, rare and precious metals [Electronic resource]: collection of reports of the XV International Conference named after Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences Gennady Leonidovich Pashkov (Krasnoyarsk, September 6–8, 2022). – Electron. text data. – Krasnoyarsk: Scientific and Innovation Center, 2022. – P. 248–251. <https://doi.org/10.12731/978-5-907208-99-5>.
- 2 Kritskii A., Celep O., Yazici E., Deveci H., Naboichenko S. Hydrothermal treatment of sphalerite and pyrite particles with  $\text{CuSO}_4$  solution / A. Kritskii, O. Celep, E. Yazici, H. Deveci, S. Naboichenko // Minerals Engineering. – 2022. – № 180. – 107507. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107507>.
- 3 Dickinson C. F., Heal G. R. Solid–liquid diffusion controlled rate equations / C. F. Dickinson, G. R. Heal // Thermochemica Acta. – 1999. – № 340–341. – P. 89–103. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00256-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00256-7).
- 4 Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering, 3rd // New York: Wiley. – 1999.
- 5 Karimov K. A., Rogozhnikov D. A., Kuzas E. A., Shoppert A. A. Leaching Kinetics of Arsenic Sulfide-Containing Materials by Copper Sulfate Solution / K. A. Karimov, D. A. Rogozhnikov, E. A. Kuzas, A. A. Shoppert // Metals. – 2020. – № 10. – 7. <https://doi.org/10.3390/met10010007>.