

5. НАНОХИМИЯ

УДК 669.712

Оригинальная статья

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА КОНВЕРСИЮ ГЕМАТИТА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ БОКСИТОВ МЕТОДОМ БАЙЕРА

С.А. Бибанаева, В.М. Скачков

ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

620990, Россия, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91

bibanaeva@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.809

Аннотация: Работа посвящена изучению влияния моно- и сложносоставных металлических добавок на процесс переработки бокситов гидрощелочным способом. Изучен химический качественный и количественный состав, морфология красных шламов (КШ) полученных в условиях автоклавного высокотемпературного выщелачивания. Проведены рентгенофазовые исследования, направленные на определение состава и структуры соединений в красном шламе. Показана перспективность метода автоклавного выщелачивания трудновскрываемых бокситов с одновременным извлечением глинозема и конверсии гематита в магнетит газообразным водородом. Установлено, что способ позволяет переработку бокситов с высокой степенью извлечения глинозема и позволяет получать красные шламы с различным содержанием магнитной фракции и низким содержанием натрия. Полученный магнетизированный красный шлам пригоден для переработки с помощью магнитной сепарации и делает перспективным сырьем для черной металлургии. Определена зависимость степени конверсии гематита в магнетит от вида восстанавливающего агента. По результатам исследований был получен патент на изобретение.

Ключевые слова: выщелачивание бокситов, восстановление железа, процесс Байера, красный шлам, гематит, магнетит.

1. Введение

Повышение степени использования бокситов с извлечением в товарные продукты алюминийсодержащих соединений и одновременное превращение гематита в магнетит в процессе Байера имеет решающее значение для экономичного использования высокожелезистых диаспоровых бокситов при производстве глинозема.

В зависимости от состава исходных бокситов и способа переработки, на 1 т глинозема образуется от 0,9 до 1,5 т красных шламов. До сих пор в мире нет внедренной крупномасштабной технологии по переработке красных шламов, а на фоне все возрастающего мирового потребления алюминия их количество, складываемое на шламохранилищах, увеличивается ежегодно. Каждое такое хранилище представляет собой резервуар высотой 30–50 м, который занимает 10–50 га земельной площади и вмещает десятки миллионов тонн шламов. Затраты на содержание старых шламохранилищ и постройку новых велики. В мире уже накоплено от 2,7 до 4 млрд. т. этих отходов, а объем складирования

только уральских алюминиевых заводов в настоящее время составляет 100–300 млн. т. [1]

Поэтому разработка технологии по комплексной переработке бокситов с извлечением основных макрокомпонентов железа и алюминия является приоритетной задачей в борьбе за снижение количества отвальных шламов глиноземного производства

Самым перспективным способом извлечения железа является восстановление газообразным водородом гематита до магнетита с последующим разделением магнитной и немагнитной фракций.

Процесс восстановления $Fe(+3)$ до $Fe(+2)$ газообразным водородом основан на реакции(1):



Такой метод широко используется в черной металлургии для производства металлического железа пирометаллургическим способом. В качестве восстановителя используется смесь газов водорода и углекислого газа [2].

В тоже время в литературе описано множество методов гидротермальной конверсии железа из бокситов и красных шламов. В качестве восстановителя предложено использовать как органические, так и неорганические соединения. Описаны результаты исследований гидротермального превращения минералов железа с восстановителями, такими как этилендиамин [3], гидразин [4] и водород [5,6,7]. К сожалению, эти способы не совсем применимы к процессу гидротермального восстановлений железа в условиях процесса Байера, т.к. в нем используются натриевые щелочные или алюминатные растворы высокой концентрации и сложного состава, а также эти восстановители дороги.

В данной работе представлены результаты исследования по конверсии гематита в магнетит при переработке бокситов методом Байера в присутствии металлического восстановителя.

2. Материалы и методы

В работе был использован боксит Североуральского месторождения, содержащий (мас. %), 61–63 Al_2O_3 , 5–6 SiO_2 , 4–5 CaO и пр. Для получения соотношения Ж:Т равном 10:1 брали 30%-ный раствор $NaOH$, в качестве восстановителя вводили металлические монопорошки Mg , Al и Fe в количестве 10% от массы боксита и сложносоставную смесь порошков металлов Mg , Fe , Al в количества 10% от массы боксита.

Выщелачивание проводили в лабораторном автоклаве (Parr серия 4560) при температуре 250 °С и давлении 15 атм. в течение 1 часа при перемешивании со скоростью 100 об/мин. По окончании фильтрат и КШ

разделяли центрифугированием и анализировали различными физико-химическими методами.

Полученные продукты взаимодействия исследовались различными физико-химическими методами:

– определение фазового состава – рентгенофазовый анализ (STADI-P STOE; Shimadzu XRD 700);

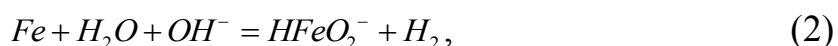
– исследование морфологии – сканирующая электронная микроскопия на микроскопе JEOL JSM 6390 LA (коэффициент увеличения от $\times 5$ до $\times 300000$, разрешающая способность 3,0 нм при 30 кВ);

– подтверждение соответствия состава образцов заданной стехиометрии – энергодисперсионный рентгеновский анализ с использованием анализатора EX-23010BU;

– химический количественный анализ алюминатных растворов - масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (Spectromass 2000).

3. Результаты и обсуждение

В предыдущих работах показано, что конверсия может быть описана реакциями (2) и (3) [8]:



Факторами, влияющими на конверсию минерального железа в процессе выщелачивания, являются температура, продолжительность, концентрация щелочи и дозировка восстановителя [9]. Ранее проведены исследования по выявлению влияния порошка металлического железа [10] и смеси металлов на физико-химические свойства восстановленных красных шламов [11,12].

Таблица 1. Состав полученных красных шламов.

Элемент	КШ без восстановителя	КШ в присутствии смеси 0,25Al – 0,5Fe – 0,25Mg	КШ в присутствии Al	КШ в присутствии Fe	КШ в присутствии Mg
	масс. %	масс. %	масс. %	масс. %	масс. %
O	20,07	10,06	22,00	21,1	20,55
Na	4,69	0,39	2,12	0,71	1,20
Mg	–	1,41	–	–	6,70
Al	7,51	1,17	4,11	1,96	1,96
Si	6,24	1,04	3,14	0,97	0,76
Ca	4,23	3,88	2,97	3,96	1,17
Ti	3,61	7,26	5,77	5,89	3,25
Fe	53,65	74,79	59,89	65,41	64,41
Всего	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

В представленной работе использовано свойство металлов к образованию газообразного водорода при взаимодействии с водой и щелочью в растворе. В качестве источника водорода предложено использовать металлический алюминий, железо, магний и смесь металлов алюминий-железо-магний.

По результатам EDX-анализа химического состава по поверхности участка SEM-изображения полученных продуктов выявлено, что в присутствии в качестве восстановителя смеси металлов, взятых в количестве $0,25Mg-0,25Al-0,5Fe$ в красном шламе (КШ) содержание алюминия снизилось с 7,51 до 1,17 мас. %, а натрия – с 4,69 до 0,39 (см. Таблицу 1). При этом содержание железа увеличилось до 74,79 масс.%. При использовании в качестве восстановителя порошка металлического магния получено, что содержание алюминия в КШ составляет 1,96%, натрия 1,2%, а железа 64,41%, при этом магний не растворяется в щелочном растворе, а переходит в КШ в виде гидроксида. В присутствии гранул металлического алюминия в процессе выщелачивания КШ содержит: алюминий – 4,11%, натрий – 2,12%, железо – 59,89%. Алюминий хорошо растворяется в щелочи с образованием иона натриевого алюмината с последующей реакцией образования гидроалюмосиликата натрия и осаждения в КШ, тем самым увеличивая вторичные потери алюминия и натрия. Состав КШ при использовании порошка железа составил: алюминий 1,96%, железо – 65,41 %, натрий – 0,71%.

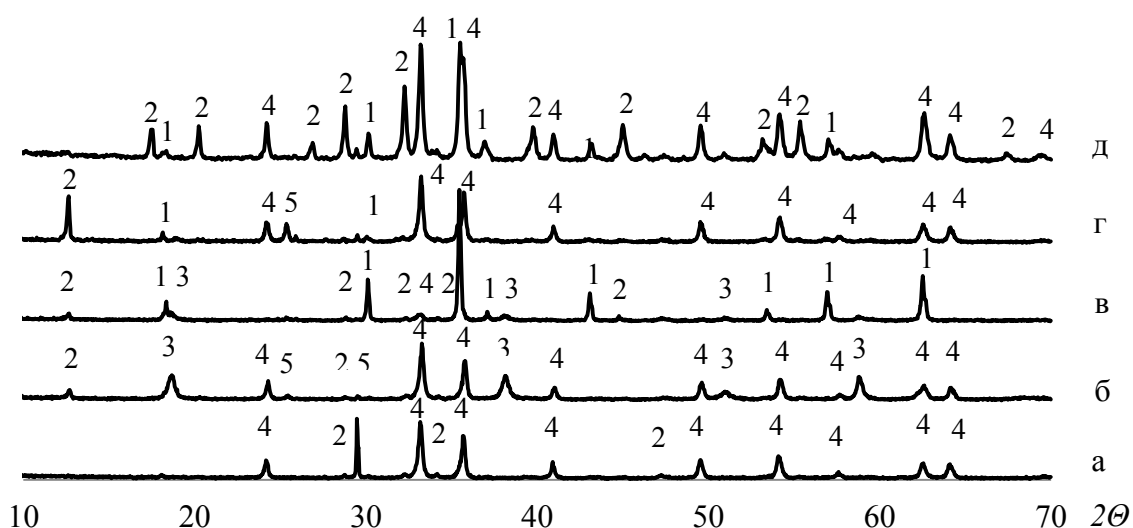


Рис. 1. РФА спектры КШ а – без восстановителя, б – с добавлением Mg , в – с добавлением $Al-Fe-Mg$, г – с добавлением Al , д – с добавлением Fe . 1 – фаза Fe_3O_4 , 2 – фаза алюмосиликата кальция, 3 – фаза $Mg(OH)_2$, 4 – фаза Fe_2O_3 , 5 – фаза алюмосиликата натрия.

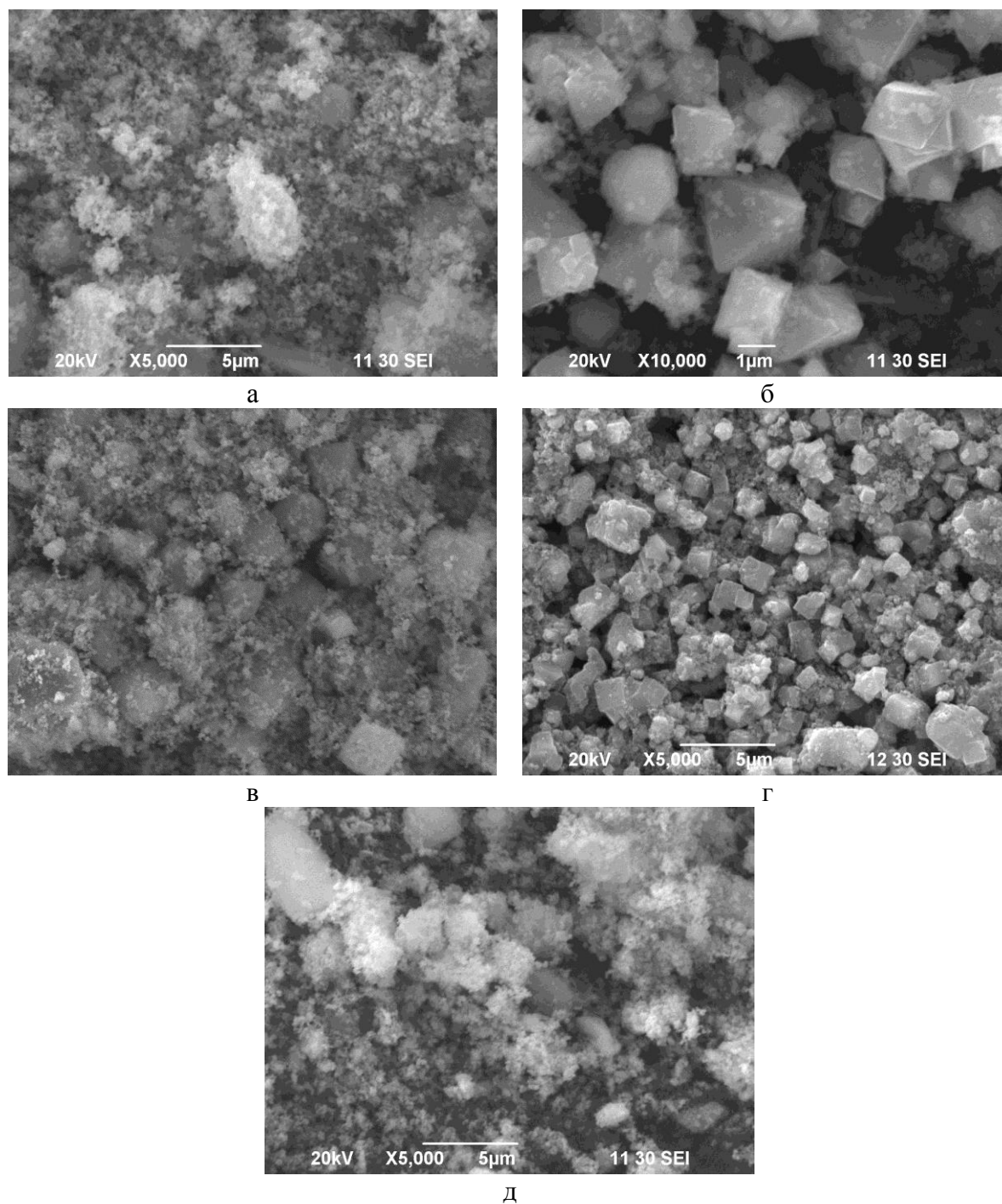


Рис. 2. СЭМ-изображения продуктов выщелачивания бокситов: а – без восстановителя (увеличение в 5 000 раз), б – в присутствии смеси Fe , Al и Mg (увеличение в 10 000 раз), в – в присутствии Al металлического (увеличение в 5 000 раз), г – в присутствии Fe металлического (увеличение в 5 000 раз), д – в присутствии Mg металлического (увеличение в 5 000 раз).

Данные РФА (см. рис. 1) подтвердили наличие более 70 % фазы Fe_3O_4 в КШ, полученном при выщелачивании в присутствии смеси металлов. При добавке только металлического Mg содержание магнетита составило

около 5%, в присутствии алюминия – около 13%, в присутствии железа – 25% в то время как в тестовом выщелачивании в отсутствии восстановителей фаза Fe_3O_4 не обнаружена.

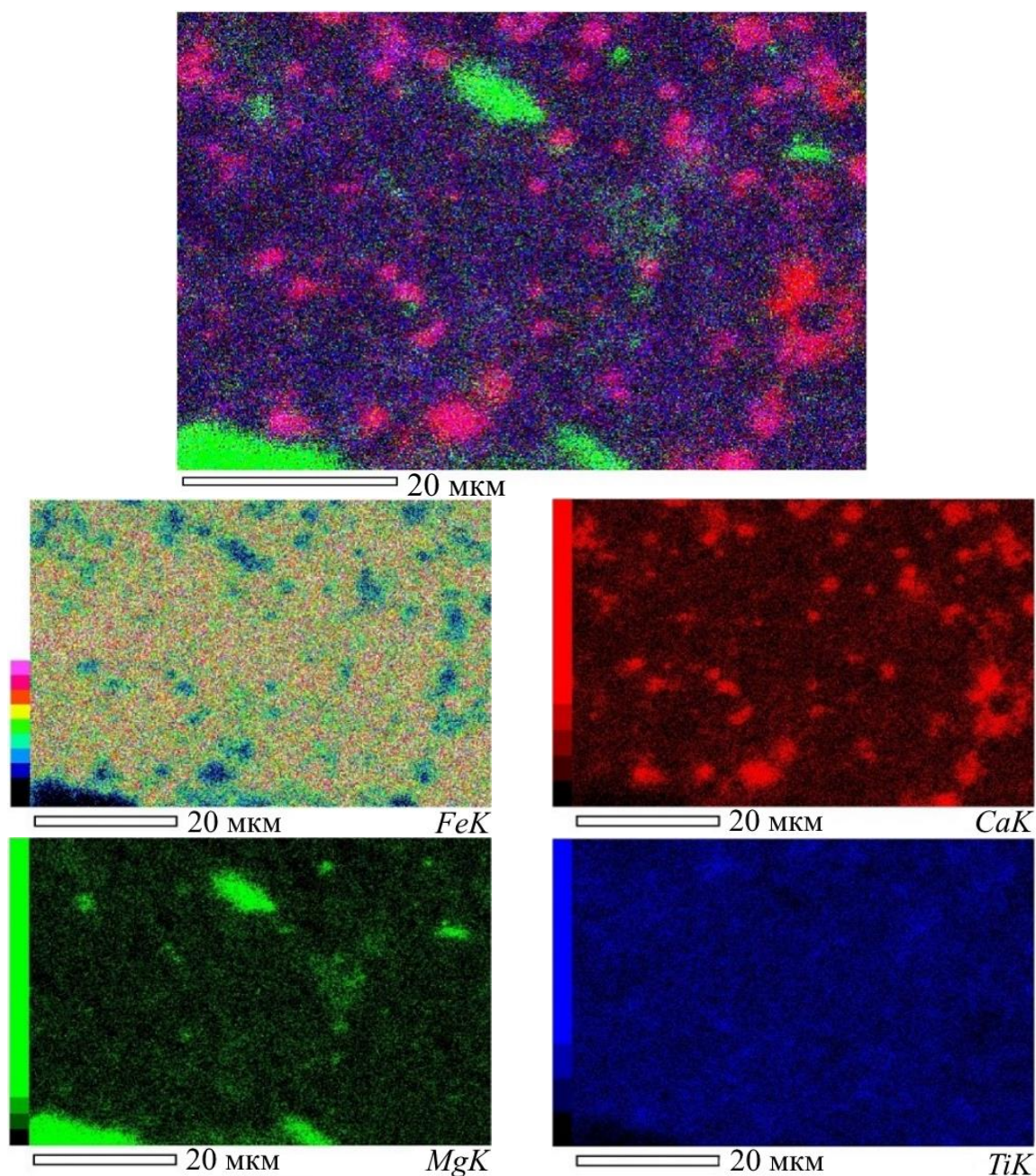


Рис. 3. Картирование образца красного шлама, полученного с использованием смеси порошка металлов $Mg - Al - Fe$.

На рис. 2. можно видеть, что размер частиц изменяется при высокотемпературной автоклавной обработке по-разному. Наиболее тонкодисперсными (тоньше 1,0 мкм) являются КШ, полученные без восстановителя. Это явление показывает, что частицы гематита частично растворяются в виде феррит-иона с последующим гидролизом-осаждением

гематита в процессе выщелачивания. Экспериментальные исследования показали, что трудно удалить из пульпы фильтрованием порошки красного шлама с размером частиц 0,73 мкм.

Распределение частиц представленных образцов имеет существенные различия. Средний размер частиц боксита составил 0,98 мм, красного шлама без использования восстановителя – 0,55 мм, средний размер частиц магнетизированного КШ составил 3,98 мм. Наблюдения за кристалличностью позволяют предположить, что превращение минералов железа влияет на различия в физико-химическом составе КШ, в том числе и на осаждающие свойства. В дальнейшем преобладание магнетита над гематитом в КШ может существенно способствовать его лучшему осаждению. При использовании такого высококристаллического продукта разделение КШ на более грубую часть с высоким содержанием магнетита и мелкие частицы КШ с низким содержанием магнитной фракции будет более эффективным (см. рис. 2).

Проведенное картирование образца красного шлама с использованием сложносоставного восстановителя смеси металлов $Fe-Al-Mg$ иллюстрирует распределение элементов по фазовым составляющим. Видно, что кальций из исходного боксита в красном шламе образует фазу титаната кальция, а магний из состава восстановителя не образует сложных соединений и существует только в виде гидроксида магния, что подтверждает результаты РФА (см. рис. 3).

4. Заключение

Способ позволяет повысить степень использования высокожелезистых бокситов за счет получения магнетитового концентрата с высоким содержанием магнетита и с низким содержанием натрия, что делает перспективным полученный концентрат в качестве сырья для переработки в черной металлургии. Показано положительное влияние на процесс восстановления железа в присутствии металлических порошков алюминия и железа, а также в большей степени смеси металлов $Mg-Al-Fe$. Трехвалентное железо гидротермально преобразуется в магнетит, тем самым способствуя эффективному и всестороннему извлечению алюминия и железа из трудновскрываемых бокситов. Высокая кристалличность и крупные частицы магнетита в КШ позволяет улучшить седиментационные свойства и получить возможность отделения магнитной части от немагнитной алюмосиликатной.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (№ АААА-А19-119031890028-0).

Библиографический список:

1. **Зиновеев, Д.В.** Обзор мировой практики переработки красных шламов. Часть 1. Пирометаллургические способы / Д.В. Зиновеев, П.И. Грудинский, В.Г. Дюбанов, Л.В. Коваленко, Л.И. Леонтьев // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2018. – Т. 61. – № 11. – С. 843-858. DOI: 10.17073/0368-0797-2018-11-843-858.
2. **Теплов, О.А.** Кинетика низкотемпературного восстановления магнетитовых концентратов водородом / О.А. Теплов // Металлы. – 2012. – № 1. – С. 14-30.
3. **Lu, J.F.** Reduction kinetics of hematite to magnetite under hydrothermal treatments / J.F. Lu, C.J. Tsai // RSC Advances. – 2015. – V. 5. – I. 22. – P. 17236-17244. DOI: 10.1039/C4RA12389A.
4. **Zhu, H.** Hydrothermal growth and characterization of magnetite (Fe_3O_4) thin films / H. Zhu, D. Yang, L. Zhu // Surface & Coatings Technology. – 2007. – V. 201. – I. 12. – P. 5870-5874. DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2006.10.037.
5. **Yanagisawa, K.** Reduction of hematite to magnetite under controlled hydrothermal conditions with hydrogen gas / K. Yanagisawa, N. Yamasaki // Journal of Materials Science. – 1991. – V. 26. – I. 2. – P. 473-478. DOI: 10.1007/BF00576545.
6. **Otake, T.** Experimental evidence for non-redox transformations between magnetite and hematite under H_2 -rich hydrothermal conditions / T. Otake, D.J. Wesolowski, L.M. Anovitz, L.F. Allard, H. Ohmoto // Earth and Planetary Science Letters. – 2007. – V. 257. – I. 1. – P. 60-70. DOI: 10.1016/j.epsl.2007.02.022.
7. **Li, X.-B.** Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering / X.-B. Li, Y.-L. Wang, Q.-S. Zhou et al. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2009. – V. 19. – I. 5. – P. 1342-1347. DOI: 10.1016/S1003-6326(08)60447-1.
8. **Li, X.-B.** Reaction behaviors of iron and hematite in sodium aluminate solution at elevated temperature / X.-B. Li, Y.-L. Wang, Q.-S. Zhou et al. // Hydrometallurgy. – 2018. – V. 175. – P. 257-265. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.12.004.
9. **Li, X.-B.** Conversion of ferric oxide to magnetite by hydrothermal reduction in Bayer digestion process / X.-B. Li, N. Liu, T.-G. Qi et al. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2015. – V. 25. – I. 10. – P. 3467-3474. DOI: 10.1016/S1003-6326(15)63984-X.
10. **Li, X.-B.** Transformation of hematite in diasporic bauxite during reductive Bayer digestion and recovery of iron / X.-B. Li, Y.-L. Wang, Q.-S. Zhou et al. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2017. – V. 27. – I. 12. – P. 2715-2726. DOI: 10.1016/S1003-6326(17)60300-5.
11. **Бибанаева, С.А.** Влияние металлических добавок при гидрохимической переработке диаспор-бемитовых бокситов на физико-химические свойства восстановленных шламов / С.А. Бибанаева, Л.А. Пасечник, В.М. Скачков, В.Т. Суриков, С.П. Яценко // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 784-791. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.784.
12. **Пат. 2741030 Российская Федерация, МПК⁵¹ C22B 15/00, C01F 7/02.** Способ переработки бокситов / Бибанаева С.А., Пасечник Л.А., Скачков В.М., Яценко С.П., Сабирзянов Н.А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2020124970; заявл. 28.07.2020; опубл. 22.01.2021, Бюл. № 3. – 6 с.

Referenses:

1. Zinoveev D.V., Grudinskii P.I., Dyubanova V.G., Kovalenko L.V., Leont'ev L.I. Global recycling experience of red mud - a review. Part I: pyrometallurgical methods. *Obzor mirovoj praktiki pererabotki krasnykh shlamov. Chast' 1. Pirometallurgicheskie sposoby*, *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Chernaya metallurgiya* [Izvestiya. Ferrous Metallurgy], 2018, V. 61, no. 11, pp. 843-858. DOI: 10.17073/0368-0797-2018-11-843-858. (In Russian).
2. Teplov O.A. Kinetics of the low-temperature hydrogen reduction of magnetite concentrates, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2012, issue 1, pp. 8-21.
3. Lu J.F., Tsai C.J. Reduction kinetics of hematite to magnetite under hydrothermal treatments, *RSC Advances*, 2015, vol. 5, issue 22, pp. 17236-17244. DOI: 10.1039/C4RA12389A.
4. Zhu H., Yang D., Zhu L. Hydrothermal growth and characterization of magnetite (Fe_3O_4) thin films, *Surface & Coatings Technology*, 2007, vol. 201, issue 12, pp. 5870-5874. DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2006.10.037.
5. Yanagisawa K., Yamasaki N. Reduction of hematite to magnetite under controlled hydrothermal conditions with hydrogen gas, *Journal of Materials Science*, 1991, vol. 26, issue 2, pp. 473-478. <https://doi.org/10.1007/BF00576545>.

6. Otake T., Wesolowski D.J., Anovitz L.M., Allard L.F., Ohmoto H. Experimental evidence for non-redox transformations between magnetite and hematite under H_2 -rich hydrothermal conditions, *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, vol. 257, issue 1, pp. 60-70. DOI: 10.1016/j.epsl.2007.02.022.
7. LI X.-B., Wang Y.-L., Zhou Q.-S. et al. Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, vol. 19, issue 5, pp.1342-1347. DOI: 10.1016/S1003-6326(08)60447-1.
8. Li X.-B., Wang Y.-L., Zhou Q.-S. et al. Reaction behaviors of iron and hematite in sodium aluminate solution at elevated temperature, *Hydrometallurgy*, 2018, vol. 175, pp. 257-265. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.12.004.
9. Li X.-B., Liu N., Qi T.G. et al. Conversion of ferric oxide to magnetite by hydrothermal reduction in Bayer digestion process, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, vol. 25, issue 10, pp. 3467-3474. DOI: 10.1016/S1003-6326(15)63984-X.
10. LI X.-B., Wang Y.-L., Zhou Q.-S. et al. Transformation of hematite in diasporic bauxite during reductive Bayer digestion and recovery of iron, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, vol. 27, issue 12, pp. 2715-2726. DO: 10.1016/S1003-6326(17)60300-5.
11. Bibanaeva S.A., Pasechnik L.A., Skachkov V.M., Surikov V.T., Yatsenko S.P. Vliyanie metallicheskih dobavok pri gidrokhimicheskoy pererabotke diaspor-bemitovykh boksitov na fiziko-khimicheskie svoystva vosstanovlennykh shlamov [Effect of metal additives in hydrochemical processing of diaspor-bemite bauxite on physicochemical properties of reduced muds], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp.784-791. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.784. (In Russian).
12. Bibanaeva S.A., Pasechnik L.A., Skachkov V.M., Sabirzyanov N.A. *Sposob pererabotki boksitov* [Method of processing bauxite]. Patent RF, no. 2741030, 2021. (In Russian).

Original paper

THE EFFECT OF METAL ADDITIVES ON CONVERSION HEMATITE IN THE PROCESSING OF BAUXITE BY THE BUYER METHOD

S.A. Bibanaeva, V.M. Skachkov

Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.809

Abstract: The work is devoted to the study of the influence of mono - and composite metal additives on the process of processing bauxite by the hydro-alkaline method. The chemical qualitative and quantitative composition, morphology of red mud (RM) obtained under conditions of autoclave high-temperature leaching were studied. X-ray phase studies aimed at determining the composition and structure of compounds in red mud were carried out. The prospects of the method of autoclave leaching of hard-to-open bauxites with simultaneous extraction of alumina and conversion of hematite to magnetite by hydrogen gas are shown. It was found that the method allows the processing of bauxite with a high degree of alumina extraction and allows to obtain red mud with different magnetic fraction content and low sodium content. The resulting magnetized red mud is suitable for processing by magnetic separation and makes it a promising raw material for the ferrous metallurgy. The dependence of the degree of conversion of hematite to magnetite on the type of reducing agent is determined. According to the results of the research, a patent for the invention was obtained.

Keyword: the bauxite leaching, the recovery of iron, the Bayer process, red mud, hematite, magnetite.

Бибанаева Светлана Александровна – научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»

Скачков Владимир Михайлович – старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»

Svetlana A. Bibanaeva – Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes, The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Vladimir M. Skachkov – Ph. D., Leading Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes, The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Поступила в редакцию/received: 03.09.2021; после рецензирования/revised: 30.09.2021; принята/accepted 05.10.2021.