

Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS  
OF THE STUDY OF CLUSTERS,  
NANOSTRUCTURES AND  
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY  
IZUČENIÂ KLASTEROV,  
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:**

**<https://www.physchemaspects.ru>**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

*Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*

*Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov*

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

**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  
ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»  
620990, Россия, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91  
pasechnik@ihim.uran.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.784

**Аннотация:** Работа посвящена изучению высокотемпературного гидрохимического разложения минеральных комплексов диаспор-бемитовых бокситов методом Байера с извлечением макрокомпонентов – алюминия и железа в присутствии металлических восстановителей. Проведены рентгенофазовые исследования, направленные на определение состава и структуры новых соединений в магнетизированном красном шламе. По результатам физико-химических исследований продуктов выщелачивания рекомендованы оптимальные параметры восстановительного выщелачивания бокситов СУБРа, направленные на извлечение алюминия и синтез магнетита. Выявлены закономерности влияния вида металлического восстановителя на морфологию, фазовый состав, размер частиц в красном шламе (КШ).

*Ключевые слова:* бокситы, выщелачивание, процесс Байера, восстановление железа, красный шлам, переработка, гематит, магнетит, дисперсность.

## **1. Введение**

Неизменное сокращение природных запасов богатых глиноземных руд в настоящее время заставляет ученых и промышленное производство искать новые способы переработки бокситов или совершенствовать существующие технологические процессы производства глинозема в сторону увеличения полноты использования ресурсов. В настоящее время в промышленном производстве труднодоступные природные минералы алюминия перерабатываются автоклавным способом. Автоклавное выщелачивание является самым главным переделом в процессе производства алюминия, т.к. именно на этом этапе можно контролировать хим. состав, структуру, фазовый состав и количество получаемого красного шлама, а также глинозема. Учитывая особенности химического, фазового и минералогического состава бокситов практический интерес, в первую очередь, представляют методы переработки бокситов с максимальным переводом основных макрокомпонентов в товарные продукты. Высокое содержание оксидов железа (45–55 масс.%) делает некоторые виды красных шламов и исходных бокситов перспективным сырьем для черной металлургии [1]. Таким образом, крупнейшим потребителем этого техногенного сырья могут быть предприятия черной металлургии, если будет обеспечен необходимый качественный и количественный состав [2,3]. Создание научных основ

ресурсосберегающих подходов при переработке глиноземных руд, направленных на снижение антропогенного воздействия на окружающую среду за счет уменьшения объемов отвальных красных шламов и разработка технологий по получению товарных продуктов, является одним из наиболее активно развивающихся направлений на стыке наук – физической химии, металлургии и экологии.

Одним из направлений интенсификации процесса переработки бокситов является одновременное извлечение глинозема в раствор и восстановление гематита в процессе высокотемпературного автоклавного выщелачивания. В литературе имеются сведения о возможности проведения высокотемпературного автоклавного выщелачивания бокситов с одновременным извлечением глинозема в раствор и восстановлением железа в присутствии порошка металлического железа. При этом отмечается, что добавка порошка металлического железа в качестве восстановителя положительно влияет и на степень извлечения глинозема [4]. Проведенное исследование показало, что добавление иона железа (II) имеет большое значение для изучения реакции выщелачивания глинозема из диаспорового боксита и механизма восстановления железа (намагничивания) при байеровском выщелачивании при высоких давлениях [5]. Кроме того, добавление иона железа имеет большое значение для конверсии гематита в магнетит. Термодинамические расчеты показали, что гематит может быть преобразован в магнетит при соответствующих окислительно-восстановительных условиях [6]. В процессе горячего растворения боксита в воде при высоком давлении  $Fe^{3+}$  восстанавливался до  $Fe^{2+}$ , а затем образовывался магнетит, осуществляя тем самым намагничивающее превращение железосодержащих фаз в боксите. Магнетит представлял собой стабильную железосодержащую фазу при разложении крахмала в гидротермальных условиях байеровского выщелачивания в высокощелочных растворах [7].

Ранее нами были проведены исследования по получению магнетитсодержащего концентрата в присутствии соединений  $Fe^{2+}$ . Таким образом, была установлена возможность синтеза магнетита на основе гематита в составе красных шламов гидрометаллургическим способом [8]. В процессе Байера могут происходить различные превращения железа в зависимости от условий выщелачивания или свойств получаемых продуктов. Чтобы свести к минимуму неблагоприятное воздействие на окружающую среду, условия процесса Байера должны быть такими, чтобы получаемый красный шлам обладал благоприятными для природы физическими свойствами. КШ также должен обладать физическими свойствами, ускоряющими осаждение частиц, а также сильными магнитными свойствами.

Предложенный метод позволит разделить основные макрокомпоненты боксита в процессе параллельного выщелачивания алюминия и восстановления железа с получением товарных продуктов – глинозема и магнетита.

Целью данной работы является изучение влияния вида и количества восстанавливающих реагентов при гидрохимической переработке трудноскрываемых бокситов с извлечением глинозема и получением требуемого состава магнетизированного шлама (МКШ).

## 2. Материалы и методы

В работе был использован трудноскрываемый боксит Североуральского месторождения (СУБР), содержащий (масс. %) 29–30  $Fe_2O_3$ , 61–63  $Al_2O_3$ , 5–6  $Al_2O_3$ , 4–5  $CaO$  и пр. Для получения соотношения Ж:Т равном 10:1 брали 30%-ный раствор  $NaOH$ , в качестве восстановителя вводили сложносоставную смесь порошков металлов  $Mg$ ,  $Fe$ ,  $Al$  в количества 10% от массы боксита. Выщелачивание проводили в лабораторном автоклаве (Parr 4560) при температуре 220 °С и давлении 15 атм. в течение 1 часа при перемешивании со скоростью 100 об/мин. Полученные продукты исследовались методами различными физико-химическими методами:

– определение фазового состава – рентгенофазовый анализ (РФА, Shimadzu XRD 700);

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

– энергодисперсионный рентгеновский анализ с использованием анализатора EX-23010BU;

– анализ алюминатных растворов – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (Spectromass 2000).

– средний размер частиц – метод лазерной дифракции (анализатор HORIBA LA-950V2).

## 3. Результаты и обсуждение

По результатам EDX-анализа химического состава по поверхности участка SEM-изображения полученных продуктов выявлено, что в присутствии в качестве восстановителя смеси металлов  $Fe$ ,  $Al$  и  $Mg$  в магнетизированном красном шламе (МКШ) содержание алюминия снизилось с 7,51 до 1,17 мас. %, а натрия – с 4,69 до 0,39 (см. рис. 1, Таблицу 1). При этом содержание железа увеличилось до 74,79 масс.%. Морфологически тонкодисперсные частицы шлама претерпели изменение

в результате формирования кубических и призматических частиц магнетита. Данные РФА подтвердили наличие более 70 % фазы магнетита в МКШ, полученном при выщелачивании в присутствии смеси металлов, в то время, как в тестовом выщелачивании в отсутствие восстановителей, фаза магнетита не обнаружена.

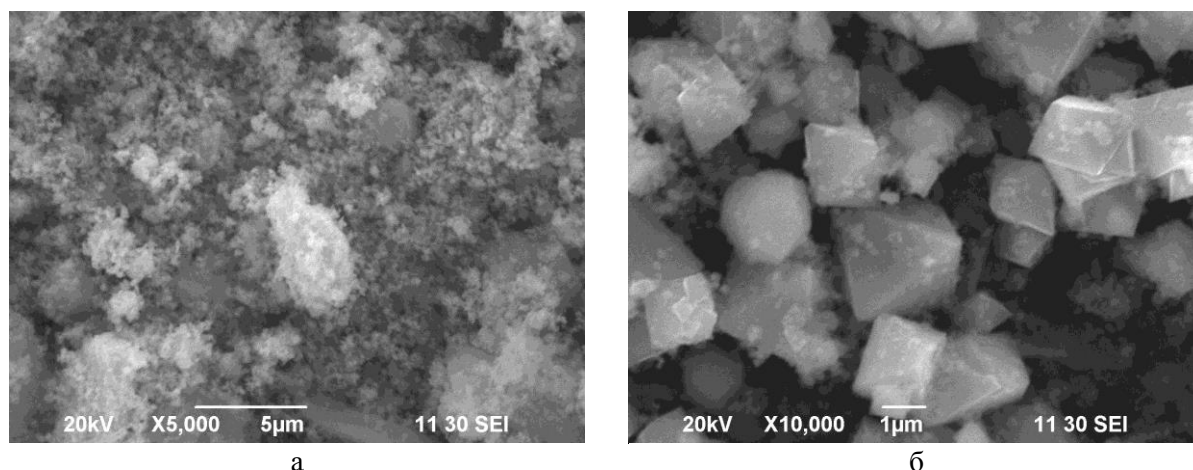


Рис. 1. СЭМ-изображения и элементный анализ продуктов выщелачивания бокситов: а – без восстановителя, б – в присутствии смеси *Fe*, *Al* и *Mg*.

Таблица 1. Состав полученных шламов.

Элемент	КШ (без восстановителя)		МКШ (в присутствии 0,25Mg – 0,25Al – 0,5Fe)	
	масс. %	ат. %	масс. %	ат. %
<i>O</i>	20,07	40,46	10,06	27,37
<i>Na</i>	4,69	6,58	0,39	0,67
<i>Mg</i>	–	–	1,41	2,55
<i>Al</i>	7,51	8,98	1,17	1,81
<i>Si</i>	6,24	7,17	1,04	1,54
<i>Ca</i>	4,23	3,40	3,88	4,03
<i>Ti</i>	3,61	2,43	7,25	6,30
<i>Fe</i>	53,64	30,97	74,79	55,72
Всего	100,00	100,00	100,00	100,00

На рис. 2. представлено распределение частиц по размерам исходного боксита и продуктов выщелачивания – КШ и МКШ. Значительная асимметрия кривых может быть объяснена агрегацией субмикронных частиц, что характерно для порошков, полученных гидролизом из водных растворов. Распределение частиц боксита представляет собой полидисперсную систему на гистограмме со средним размером частиц 1,18 мкм. 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 мкм, красного шлама без использования восстановителя – 0,55 мкм, средний размер частиц МКШ составил 3,98 мкм. Наблюдения за кристалличностью позволяют предположить, что превращение минералов железа влияет на различия в физико-химическом составе КШ, контролируемых осаждающие свойства. В дальнейшем преобладание магнетита над гематитом в МКШ может существенно способствовать его лучшему осаждению. При использовании такого высококристаллического продукта разделение КШ на более грубую часть с высоким содержанием магнетита и мелкие частицы МКШ с низким содержанием магнитной фракции будет более эффективным [9].

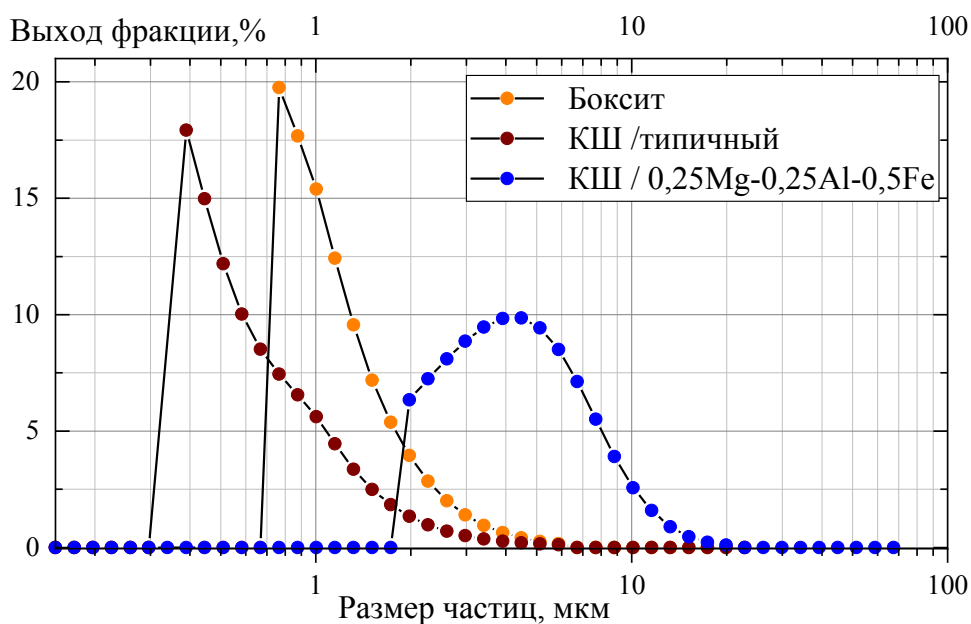


Рис. 2. Гранулометрический состав бокситов и КШ после выщелачивания.

#### 4. Заключение

Предлагаемый способ позволяет перерабатывать бокситы с получением высоких показателей по извлечению глинозема без введения кальцийсодержащих добавок, применяемых в классической технологии Байера для разложения наиболее упорных алюминий содержащих минералов и повышения степени извлечения [10].

Трехвалентное железо гидротермально преобразуется в магнетит,

тем самым способствуя эффективному и всестороннему извлечению алюминия и железа из трудновскрываемых диаспор-бемитовых бокситов. Высокая кристалличность и большая крупность частиц магнетита позволяют улучшить седиментационные свойства отработанного магнетизированного шлама, что более перспективно для отделения магнитной части от немагнитной. Разработанные параметры восстановительного выщелачивания бокситов предусматривают получение магнетитового продукта с низким содержанием натрия, что дает возможность для его переработки в черной металлургии.

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А19-119031890028-0).*

### **Библиографический список:**

1. **Liu, Z.** Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud – a review / Z. Liu, H. Li // *Hydrometallurgy*. – 2015. – V. 155. – P. 29-43. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.03.018.
2. **Borra, C.R.** Recovery of rare earths and other valuable metals from bauxite residue (red mud): a review/ C.R. Borra, B. Blanpain, Y. Pontikes, K. Binnemans, T.V. Gervenet // *Journal of Sustainable Metallurgy*. – 2016. – V. 2. – I. 4. – P. 365-386. DOI: 10.1007/s40831-016-0068-2.
3. **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.
4. **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.
5. **Li, X.** Investigating the effect of ferrous ion on the digestion of diasporic bauxite in the Bayer process / X. Li, S. Yu, W. Dong, et al. // *Hydrometallurgy*. – 2015. – V. 152. – P. 183-189. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.01.001.
6. **Li, X.-B.** Conversion of ferric oxide to magnetite by hydrothermal reduction in Bayer digestion process / X.-B. Li, N. Liu, T.-G. Qi // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2015. – V. 25. – I. 10. – P. 3467-3474. DOI: 10.1016/S1003-6326(15)63984-X.
7. **He, Y.** Conversion behavior of iron-containing minerals in the process of dissolving high-iron bauxite by starch hydrothermal method / Y. He, Y. Wang, H. Jin, N. Zhe, X. Wan // *In: Light Metals. The Minerals, Metals & Materials Series*; ed. by A. Tomsett. – Cham: Springer, 2020. – P. 72-84. DOI: 10.1007%2F978-3-030-36408-3\_11.
8. **Pasechnik, L.A.** A promising process for transformation of hematite to magnetite with simultaneous dissolution of alumina from red mud in alkaline medium / L.A. Pasechnik, V.M. Skachkov, E.A. Bogdanova, et al. // *Hydrometallurgy*. – 2020. – V. 196. – Art. № 105438. – 42 p. DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105438.
9. **Li, Y.** Feasibility study of iron mineral separation from red mud by high gradient superconducting magnetic separation / Y. Li, J. Wang, X. Wang, B. Wang, Z. Luan // *Physica*



C: Superconductivity. – 2011. – V. 471. – I. 3-4. – P. 91-96. DOI: 10.1016/j.physc.2010.12.003.

10. **Бибанаева, С.А.** Влияние кальцийсодержащих добавок на извлечение оксида алюминия из красных шламов глиноземного производства / С.А. Бибанаева, В.Н. Корюков, В.М. Скачков и др. // Расплавы. – 2019. – № 1. – С. 99-102. DOI: 10.1134/S0235010618050031.

#### References:

1. **Liu, Z.** Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud – a review / Z. Liu, H. Li // Hydrometallurgy. – 2015. – V. 155. – P. 29-43. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.03.018.

2. **Borra, C.R.** Recovery of rare earths and other valuable metals from bauxite residue (red mud): a review/ C.R. Borra, B. Blanpain, Y. Pontikes, K. Binnemans, T.V. Gervenot // Journal of Sustainable Metallurgy. – 2016. – V. 2. – I. 4. – P. 365-386. DOI: 10.1007/s40831-016-0068-2.

3. **Zinoveev, D.V.** Obzor mirovoi praktiki pererabotki krasnykh shlamov. Chast' 1. Pirometallurgicheskie sposoby [Global recycling experience of red mud - a review. Part 1. Pyrometallurgical methods] / D.V. Zinoveev, P.I. Grudinskii, V.G. Dyubanov, L.V. Kovalenko, L.I. Leont'ev // Izvestiya. Ferrous Metallurgy. – 2018. – V. 61. – № 11. – P. 843-858. DOI: 10.17073/0368-0797-2018-11-843-858. (In Russian).

4. **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.

5. **Li, X.** Investigating the effect of ferrous ion on the digestion of diasporic bauxite in the Bayer process / X. Li, S. Yu, W. Dong, et al. // Hydrometallurgy. – 2015. – V. 152. – P. 183-189. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.01.001.

6. **Li, X.-B.** Conversion of ferric oxide to magnetite by hydrothermal reduction in Bayer digestion process / X.-B. Li, N. Liu, T.-G. Qi // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2015. – V. 25. – I. 10. – P. 3467-3474. DOI: 10.1016/S1003-6326(15)63984-X.

7. **He, Y.** Conversion behavior of iron-containing minerals in the process of dissolving high-iron bauxite by starch hydrothermal method / Y. He, Y. Wang, H. Jin, N. Zhe, X. Wan // In: Light Metals. The Minerals, Metals & Materials Series; ed. by A. Tomsett. – Cham: Springer, 2020. – P. 72-84. DOI: 10.1007/978-3-030-36408-3\_11.

8. **Pasechnik, L.A.** A promising process for transformation of hematite to magnetite with simultaneous dissolution of alumina from red mud in alkaline medium / L.A. Pasechnik, V.M. Skachkov, E.A. Bogdanova, et al. // Hydrometallurgy. – 2020. – V. 196. – Art. № 105438. – 42 p. DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105438.

9. **Li, Y.** Feasibility study of iron mineral separation from red mud by high gradient superconducting magnetic separation / Y. Li, J. Wang, X. Wang, B. Wang, Z. Luan // Physica C: Superconductivity. – 2011. – V. 471. – I. 3-4. – P. 91-96. DOI: 10.1016/j.physc.2010.12.003.

10. **Bibanayeva, S.A.** Vliyanie kal'tsiisoderzhashchikh dobavok na izvlechenie oksida alyuminiya iz krasnykh shlamov glynozernogo proizvodstva [The effect of calcium-containing additives on the extraction of alumina from red muds of alumina production] / S.A. Bibanayeva, V.N. Koryukov, V.M. Skachkov i dr. // Journal Melts. – 2019. – № 1. – P. 99-102. DOI: 10.1134/S0235010618050031. (In Russian).

*Original paper*

**EFFECT OF METAL ADDITIVES IN HYDROCHEMICAL PROCESSING OF DIASPORE-BEMITE BAUXITE ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF REDUCED MUDS**

S.A. Bibanaeva, L.A. Pasechnik, V.M. Skachkov, V.T. Surikov, S.P. Yatsenko

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.784

**Abstract:** The work is devoted to study of the high-temperature hydrochemical decomposition of mineral complexes of diaspore-bemite bauxites by the Bayer method with the extraction of macro-components-aluminum and iron in the presence of metal reducing agents. X-ray phase studies were performed to determine the composition and structure of new compounds in magnetized spent red mud. Based on the results of physical and chemical studies of leaching products, optimal parameters for reducing leaching of bauxite are recommended, aimed at extracting aluminum and synthesizing magnetite. The regularities of the influence of the type of metal reducing agent on the morphology, phase composition, and particle size in the red mud are revealed.

**Keywords:** *bauxite, leaching, Bayer process, iron reduction, red mud, recycling, hematite, magnetite, dispersivity.*

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

*Пасечник Лилия Александровна – к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»*

*Скачков Владимир Михайлович – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»*

*Суриков Владимир Трофимович – ведущий инженер лаборатории физико-химических методов анализа ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»*

*Яценко Сергей Павлович – д.х.н., профессор, главный 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*

*Liliya A. Pasechnik – Ph. D., Leading Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes, The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS*

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

*Vladimir T. Surikov – Leading engineer, Laboratory of physical and chemical analysis methods, The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS*

*Sergey P. Yatsenko – Dr. Sc., Professor, Laboratory of Heterogeneous Processes, The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS*

Поступила в редакцию/received: 25.08.2020; после рецензирования/ revised: 21.09.2020; принята/accepted 30.10.2020.