



## 水热法溶出高铁铝土矿过程中 含铁矿物的相变行为

贺永飞, 王一雍, 万兴元, 宁 哲

(辽宁科技大学 材料冶金学院, 辽宁 114051)

**摘 要:** 以淀粉作为还原剂, 在一水硬铝石水热溶出的过程中同步还原氧化铁, 采用热力学计算和实验研究氧化铁在碱性溶液中的水热还原行为。热力学计算结果表明: 在适当的氧化还原条件下,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  可以转化为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  将溶于碱性水溶液中形成  $\text{FeO}_2^-$ ; 在温度大于 373K 的碱性水溶液中,  $\text{FeO}_2^-$  部分会转化为  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 。淀粉在碱性水热条件下通过降解, 释放醛基形成强还原体系, 将  $\text{Fe}^{3+}$  还原成  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  进一步与  $\text{Fe}^{2+}$  反应生成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 该过程中温度和碱浓度对  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的水热还原有很大影响。当处理温度为 260 °C、碱浓度为 210 g/L、时间为 60 min、石灰与淀粉的用量分别为干矿石的 7% 和 10%、磁性分离强度为 0.08 T 时, 此时铝溶出率为 98.57%, 铁还原率为 98.41%, 磁选率为 97.0% 以上,  $\text{Fe}_T$  品位为 73.5%。

**关键词:** 一水硬铝石; 赤铁矿; 淀粉; 磁铁矿; 溶出; 还原

**文章编号:** 1004-0609(2021)-02-0461-09

**中图分类号:** TF111.3

**文献标志码:** A

**引文格式:** 贺永飞, 王一雍, 万兴元, 等. 水热法溶出高铁铝土矿过程中含铁矿物的相变行为[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(2): 461–469. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36442

HE Yong-fei, WANG Yi-yong, WAN Xing-yuan, et al. Transformation behavior of iron in process of dissolving high-iron bauxite by hydrothermal method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(2): 461–469. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36442

据统计, 高铁铝土矿广泛分布于我国各个地区, 特别是在广西和云南<sup>[1-2]</sup>, 其储量超过 10 亿 t。虽然这些矿石中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的总质量分数大于 70%, 但大多数是低铝硅比铝土矿, 并且不能通过传统的拜耳工艺经济地处理, 目前, 工业上仅用于提取氧化铝。即使是那些铝硅比 A/S 较高的高铁铝土矿, 在传统的拜耳工艺中也不能有效地分离和回收铁, 不可避免地导致产生大量赤泥, 从而对环境造成巨大的潜在危害<sup>[3-4]</sup>。因此, 低成本铁化合物的综合利用已成为处理高铁铝土矿的关键问题。

为了回收利用高铁铝土矿中的铁, 从选矿及火法冶金方向考虑, 现提出了两种工艺思路, 一种是直接从铝土矿中直接提取铁, 另一种是从浸出渣(赤泥)中回收铁。前者包括重力浓缩, 磁选和预焙-磁

分离等<sup>[5-7]</sup>。后者涉及还原焙烧-磁选、直接冶炼和直接选矿等<sup>[8-10]</sup>。然而, 上述方法具有铁回收率低、工艺相对复杂、能耗高或成本高等缺陷。从湿法冶金方向考虑, 万兴元等<sup>[11-12]</sup>和牛宏坤等<sup>[13-14]</sup>以纤维素为还原剂, 水热法处理黄钾铁矾提取含铁矿物, 在反应温度为 200~250 °C 的条件下, 将黄钾铁矾中部分  $\text{Fe}^{3+}$  还原成  $\text{Fe}^{2+}$  生成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 李小斌等<sup>[15]</sup>以铁为还原剂, 采用拜耳法处理高铁铝土矿, 将矿中赤铁矿还原为磁铁矿并回收。以上研究表明, 在高温拜耳法溶出过程中, 铝土矿中的铁矿物会在一定程度上转化为磁性化合物。因此, 有必要探究铁矿物之间的转化机制, 以加强拜耳法溶出过程中含铝矿物的转化。

本文在拜耳法的基础上, 采用淀粉为还原剂,

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51674141)

**收稿日期:** 2019-07-04; **修订日期:** 2019-11-29

**通信作者:** 王一雍, 教授, 博士; 电话: 13804926497; E-mail: wangyiyong@ustl.edu.cn

将高铁铝土矿中的赤铁矿还原并定向转为磁铁矿，并根据铁矿物在碱液中的热力学计算探究铁矿物转化机理，以期实现高铁铝土矿中铝铁的高效回收。

1 实验

实验中使用的原料是河南省的高铁一水硬铝石型铝土矿。其矿石 XRD 谱如图 1 所示。使用循环母液作为溶出体系，母液  $N_k$  为 210.27 g/L，母液  $\alpha_k$  为 3.12。还原剂为玉米淀粉( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub>。铝土矿的组成如下：44.93%  $Al_2O_3$ ，33.72%  $Fe_T$ ，4.97%  $SiO_2$ ，1.12%  $TiO_2$ ，0.18%  $MgO$ (质量分数)。矿物测试分析表明，铝土矿中的主要矿物为一水硬铝石、赤铁矿、高岭土、针铁矿和钙钛矿。

实验中使用的设备主要是高压反应釜，如图 2 所示。高铁铝土矿中铝铁分离过程的流程图如图 3 所示。

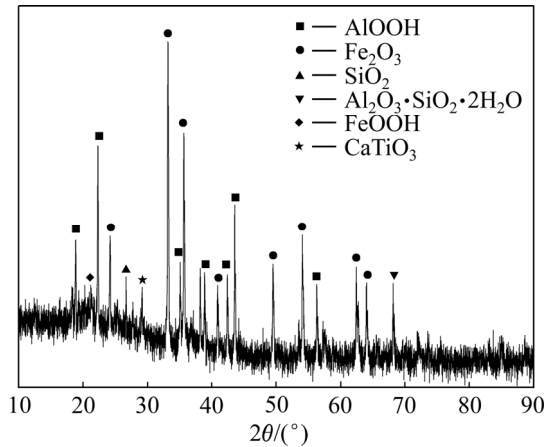


图 1 高铁铝土矿的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of high-iron bauxite

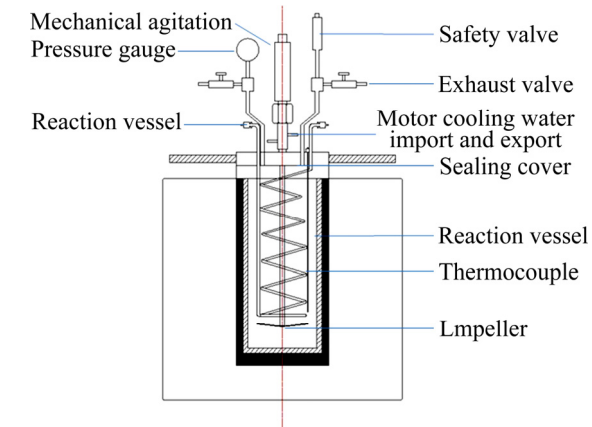


图 2 实验设备图

Fig. 2 Experimental equipment diagram

溶出矿配矿的分子比确定为 1.5。使用现代轻金属冶金分析和参考文献[15]中描述的滴定法测定  $Al_2O_3$ 、 $Fe_2^+$  和  $Fe_T$  的含量，计算氧化铝的相对溶出率和铁的还原率，计算公式如下(1)，(2)所示。其磁选率计算公式如(3)所示。

$$\gamma_{\text{relative}} = \frac{(A/S)_o - (A/S)_r}{(A/S)_o} \times 100\% \tag{1}$$

$$\delta(Fe_2O_3) = \frac{w(Fe_3O_4)m_{\text{res}}}{m_o} \times 100\% \tag{2}$$

$$\mu = \frac{ym_c}{xm_o} \times 100\% \tag{3}$$

式中： $\gamma$  为  $Al_2O_3$  的相对溶出率；A 和 S 为矿石(赤泥)中  $Al_2O_3$  和  $SiO_2$  的含量； $\delta$  为  $Fe_2O_3$  的还原率； $m$  为原矿中  $Fe_2O_3$  的总质量； $m_{\text{res}}$  为还原后渣的总质量； $w$  为还原后  $Fe_3O_4$  的质量分数； $\mu$  为磁选回收率； $x$  为磁选后精矿中  $Fe_T$  的质量分数； $y$  为原矿中  $Fe_T$  的质量分数。

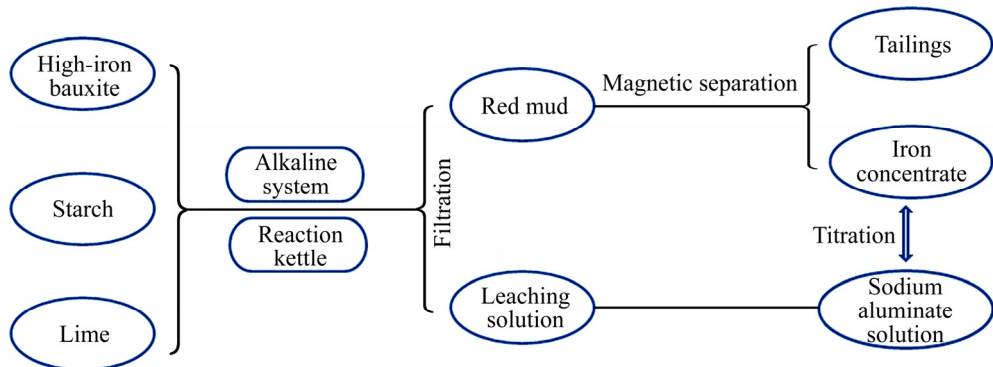


图 3 高铁铝土矿铝铁分离工艺流程示意图

Fig. 3 Schematic diagram of bauxite separation process for high iron bauxite

2 碱性体系中铁矿物转化的热力学分析

在高压水热溶出铝土矿的过程中,  $\text{Fe}^{3+}$  可以还原为  $\text{Fe}^{2+}$ , 然后形成磁铁矿, 实现铝土矿中含铁物质的磁化转化。pH-电位图是分析溶液中氧化还原反应的热力学可行性的方法。目前, 对高碱度 ( $>200\text{ g/L Na}_2\text{O}$ ) 还原铁氧化物过程转化行为的研

究很少。根据现有文献, 碱浓度对碱性水溶液中氧化铁的反应有显著影响<sup>[13]</sup>。为了解铁矿石在水热还原过程中的转化规律, 首先要绘制与拜耳溶出过程类似的碱性体系的热力学稳定性图。本文通过高温热力学计算模拟软件绘制  $\varphi$ -pH 图以及获取各离子反应的热力学数据, 得出其不同温度下各反应的吉布斯自由能, 如表 1 所示。计算过程需考虑电子在不同温度下的吉布斯自由能, 忽略压强对其影响。不同温度下  $\text{Fe-OH}^-$ - $\text{H}_2\text{O}$  系  $\varphi$ -pH 图如图 4 所示。

表 1 不同温度下反应方程的吉布斯自由能  
Table 1 Gibbs free energy of reaction at different temperatures

Reaction	$\Delta_r G_{298\text{ K}}^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_r G_{373\text{ K}}^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_r G_{513\text{ K}}^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_r G_{573\text{ K}}^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}=\text{H}_2+2\text{OH}^-$	172.154	188.428	219.998	244.111
$4\text{OH}^-=2\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2+4\text{e}$	129.973	73.412	-25.782	-97.996
$3\text{Fe}(\text{OH})_3=\text{Fe}_3\text{O}_4+4\text{H}_2\text{O}$	-121.931	-215.794	-400.889	-1131.139
$3\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}+2\text{e}=2\text{Fe}_3\text{O}_4+2\text{OH}^-$	52.301	50.932	63.437	-45.227
$\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{OH}^-=2\text{FeO}_2^-+\text{H}_2\text{O}$	112.791	89.456	-22.117	-64.947
$\text{Fe}^{2+}+2\text{FeO}_2^-=\text{Fe}_3\text{O}_4$	-145.177	-162.878	-183.957	-226.571
$\text{Fe}^{2+}+2\text{OH}^-=\text{Fe}(\text{OH})_2$	53.239	69.791	86.817	337.612
$4\text{Fe}(\text{OH})_2+\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}=4\text{Fe}(\text{OH})_3$	-180.003	-107.163	28.983	622.875

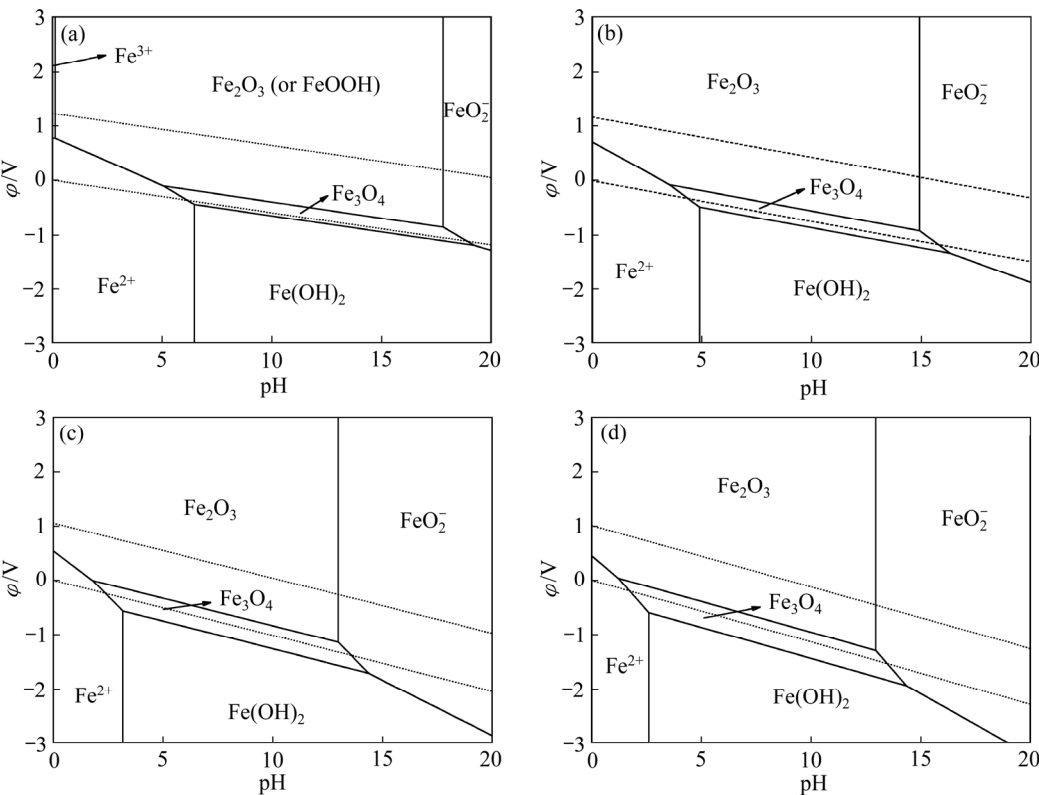


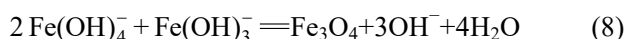
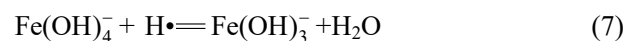
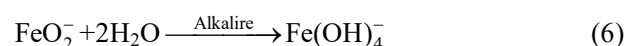
图 4 不同温度条件下铁化合物在碱性溶液体系中的热力学平衡  
Fig. 4 Thermodynamic equilibrium of iron compounds in alkaline solution system under different temperatures: (a) 298 K; (b) 373 K; (c) 513 K; (d) 573 K

假定体系中不存在其他金属氧化物或金属离子,由图4可以发现,溶液中除固体 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 以及 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 之外,主要存在的离子为主要 $\text{FeO}_2^-$ ,说明在一定温度、碱浓度条件氧化铁在碱性体系中可以发生溶解,生成 $\text{Fe}^{3+}$ 或 $\text{FeO}_2^-$ 游离溶液中。在低温298 K的条件下, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 与 $\text{FeOOH}$ 横跨稳定区域( $\text{H}_2$ 线与 $\text{O}_2$ 线之间),说明在条件下 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 与 $\text{FeOOH}$ 不稳定,当温度达到373 K时, $\text{FeOOH}$ 区域消失,全部转化为 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。可以推测,利用此方法处理含针铁矿的高铁铝土矿时,实际上最终将会转化为氧化铁的还原。因此可以得出,随着温度的升高,其 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的区域不断增大,所需碱浓度逐渐降低。同时,在碱浓度(pH)一定的条件下,当温度逐渐提高时,便会促使部分 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应形成 $\text{FeO}_2^-$ ;当碱浓度超过一定值(pH=13)时,其氧化铁的溶解能力变化趋势趋于平缓,溶液流动性变差,降低离子间的碰撞几率,进而减缓化学反应速率。当确定某还原剂时, $\text{FeO}_2^-$ 的被还原转化为 $\text{Fe}^{2+}$ 要比 $\text{Fe}^{3+}$ 更为容易。 $\text{FeO}_2^-$ 不稳定,将进一步快速反应,当被还原物质为高铁铝土矿时,形成的少部分 $\text{FeO}_2^-$ 将与矿物中铝、硅、钠、钙等结合形成更难处理的水化石榴石,因此,当还原处理高铁铝土矿时需要合理控制碱浓度及其温度。而被还原形成的 $\text{Fe}^{2+}$ 则在碱液中与 $\text{FeO}_2^-$ 进一步反应生成 $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ 。

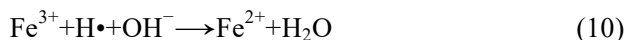
李小斌等<sup>[15]</sup>在处理铝土矿的研究认为,在温度高于573 K的碱性水溶液中,在热力学计算过程中考虑两种含铁的固体物质,分为 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。此外,铁离子如 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 可能存在于溶液中。其采用金属铁作为还原剂,通过分析发现碱性体系中氧化铁的还原分三步进行,第一步氧化铁溶解形成 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ,第二步铁与 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 反应还原生成

$\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ ,第三步 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 与 $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ 进一步生成 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。由此说明,碱性水热体系中稳定的含铁相取决于氧化还原电位,这意味着通过氧化还原可以实现 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 向 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的定向转化。但是在本实验条件下即在高碱浓度体系下,赤铁矿在溶解过程中不可能直接转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ,而是先转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_2^-$ ,然后参与进一步还原。

通过上述可以表明, $\text{Fe}(\text{OH})_2^-$ 是赤铁矿溶解转化的一个中间态,其后才与 $\text{OH}^-$ 结合形成络合羟基铁离子,如式(6)所示。赤铁矿最终转化为磁铁矿可分为两种途径,第一种为 $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{FeO}_2^-$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 反应,第二种为 $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ 与 $\text{FeO}_2^-$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 反应,由于 $\text{Fe}^{2+}$ 在高碱体系中要比 $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ 的稳定性弱,极易与 $\text{OH}^-$ 结合形成 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ,可以推测其赤铁矿转化为磁铁矿主要由第二种转化进行。



淀粉首先在碱性条件下降解为低聚糖,然后通过进一步降解产生葡萄糖。葡萄糖在碱性条件下破坏醛基之间的C—H键,从而在碱性体系中释放醛基,如图5所示<sup>[16]</sup>,上述赤铁矿溶解产生的 $\text{Fe}(\text{OH})_2^-$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 离子主要被淀粉降解产物(如醛基、氢原子等)还原,原子态氢理论认为,含有羧基、醛基和羟基的有机物都可以水解。在碱性溶液中,释放 $\text{H} \cdot$ 参与还原,如图6所示<sup>[16]</sup>。



在式(8)中,裂解产生的游离氢原子在碱性催化剂的作用下可以作为强还原剂将 $\text{Fe}^{3+}$ 还原为 $\text{Fe}^{2+}$ 原子,如式(10)所示。

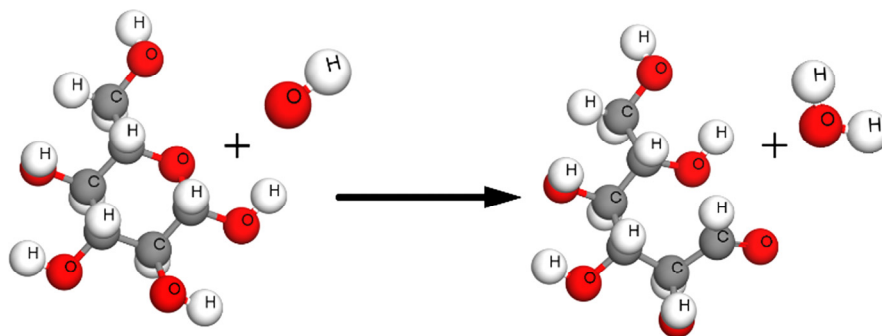
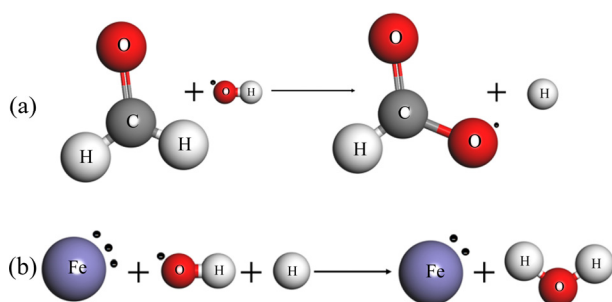


图5 单糖在碱性条件下裂解行为的球棒模型<sup>[16]</sup>

Fig. 5 Ball stick model for conversion behavior of monosaccharides under alkaline conditions<sup>[16]</sup>

图6 原子态氢铁还原理论球棒模型<sup>[16]</sup>

**Fig. 6** Atomic state hydrogen iron reduction theory ball stick model<sup>[16]</sup>

### 3 结果和讨论

#### 3.1 温度对氧化铁水热还原的影响

热力学分析表明, 温度对氧化铁的水热还原有很大的影响。为了阐明影响规律, 分别以纯  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、高铁铝土矿为原料, 进行了不同温度下的对比实验。产物的 XRD 分析结果如图 7 所示。

图 7 所示为不同反应温度条件下处理纯  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与高铁铝土矿的实验结果, 其碱浓度分别为 70 g/L 和 210 g/L, 其参数设定根据实验结果优化所得。从图 7 中可以看出, 还原氧化铁所需的温度为 300 °C, 还原高铁铝土矿所需的温度为 240 °C, 两者的主要区别在于碱浓度和矿物原料。根据文献[17–18], 还原氧化铁比还原高铁铝土矿更容易。由此说明, 提高碱浓度可以降低还原温度。其次, 结合不同温度条件下铁化合物在碱性溶液体系中的热力学平衡 (见图 4) 可以确定, 升高温度以及增大溶液碱度可以有效降低  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的氧化还原电位, 扩大  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的稳定平衡区域, 有利于赤铁矿的还原。

水热还原氧化铁和高铁铝土矿的变化曲线如图 8 所示。由图 8 可看出, 在低温低碱度条件下, 淀粉的降解速度较慢, 随着温度的升高, 淀粉的降解速度加快, 氧化铁在碱性溶液中的溶解度增大。从而提高氧化铁的还原率。关于拜耳法溶出一水硬铝石目前已有许多报道。图 9 所示为温度对氧化铝溶出率的影响。从图 9 可以看出,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶出率随着温度的升高而逐渐增大, 且最高溶出率可达 98% 左右, 已达到目前研究铝溶出的最大溶出率。根据传统拜耳法可知, 影响铝土矿溶出效率的主要

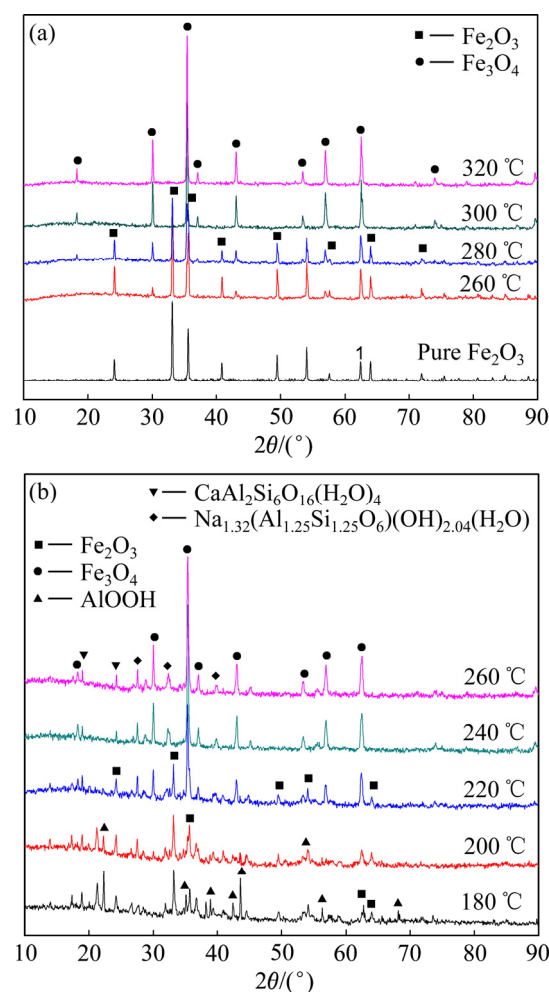


图7 温度对水热还原高铁铝土矿的影响

**Fig. 7** Effect of temperature on hydrothermal reduction of iron oxide(a) and high-iron bauxite(b)

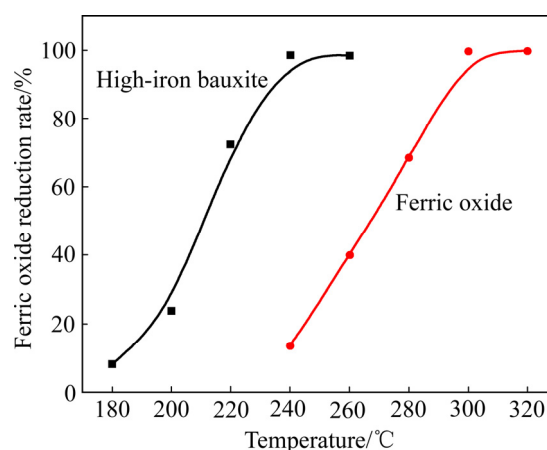


图8 温度对还原氧化铁的影响

**Fig. 8** Effect of temperature on reduced iron oxide

控制因素为温度、碱浓度以及石灰量、搅拌速率等几个因素, 由图 9 还可以看出, 添加淀粉为还原剂对铝土矿的溶出几乎没有影响。



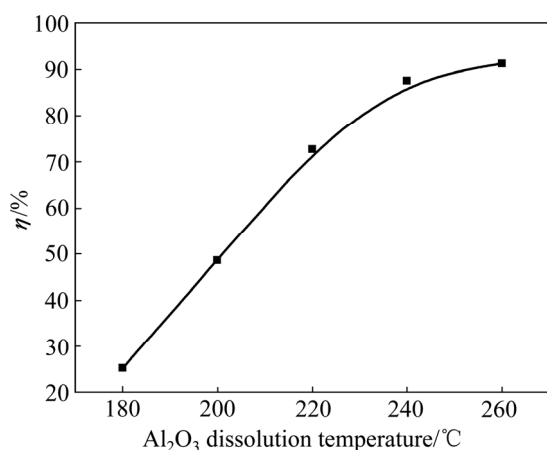
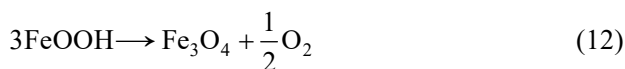


图9 温度对氧化铝溶出率的影响

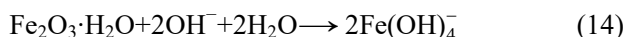
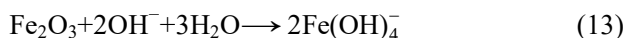
Fig. 9 Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissolution temperature on dissolution rate (η) of alumina

### 3.2 碱浓度对氧化铁水热还原的影响

热力学分析表明, 提高碱浓度可以提高  $\text{FeO}_2^-$  的平衡浓度, 进而影响  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  的平衡浓度, 从而影响磁铁矿的形成。为了阐明影响规律, 首先讨论了碱浓度对氧化铁溶解度的影响。高铁铝土矿中含铁矿物主要为赤铁矿和针铁矿。在  $\text{Fe-OH-H}_2\text{O}$  体系中, 针铁矿可以被脱水并不可逆地转化为赤铁矿。这两种矿物的平衡转化温度为 70 °C, 但此时的转变非常缓慢。当温度高于 210 °C 时, 针铁矿将迅速转化为赤铁矿<sup>[19-20]</sup>。据有关报道, 针铁矿在拜耳法 240 °C 下无石灰添加可以转化为赤铁矿和磁铁矿, 经长期处理后可转化为磁铁矿<sup>[16, 18, 20-21]</sup>。反应可以如下进行:



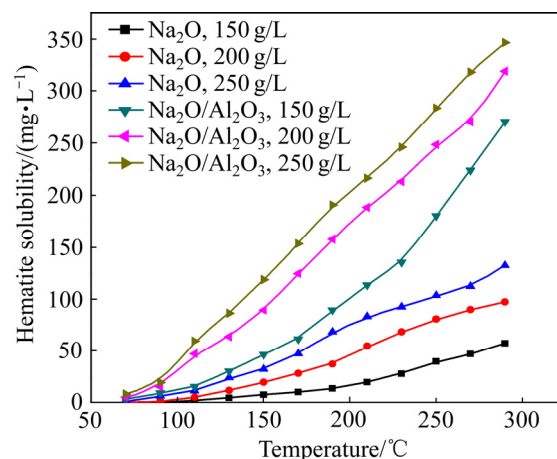
相关数据表明<sup>[15, 21]</sup>, 在  $\text{Na}_2\text{O}$  为 50~100 g/L 碱性溶液中, 铁以络合离子的形式存在。随着溶液中  $\text{Na}_2\text{O}$  浓度的增加,  $\text{OH}^-$  可以取代水分子进入复合离子的内层。在碱溶液浓度较高的溶液中, 复合离子最终转化为羟基铁离子  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  并进入溶液。其反应过程如式(13)和(14)所示。



为了研究温度和碱浓度对赤铁矿溶解度的影响, 采用纯  $\text{NaOH}$  溶液和母液( $\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )对赤铁矿在不同温度和碱浓度下的溶解度进行了测试。反

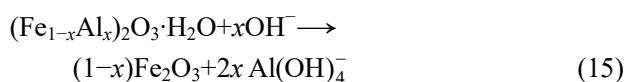
应时间设定为 60 min, 搅拌速度为 800 r/min, 分析反应后液相, 其结果如图 10 所示。

从图 10 中可以看出, 在不加淀粉还原剂的情况下, 溶液中  $\text{Na}_2\text{O}$  的浓度越高, 赤铁矿的平衡溶解度越大, 当溶液中苛性碱的浓度相同时, 赤铁矿在铝酸钠溶液中的等温溶解度比纯氢氧化钠溶液大得多。溶解温度和  $\text{Na}_2\text{O}$  浓度越高, 溶液中  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{FeO}_2^-$  的平衡离子浓度越高。此时, 溶液中的有机还原物与游离  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{FeO}_2^-$  迅速反应, 从而加快还原(10)的正向进行, 进而转化为  $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ , 随后  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$  反应生成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 吸附在赤铁矿表面。赤铁矿在此过程中会不断进行溶解, 直至全部转化。

图10 赤铁矿在碱性溶液中的溶解度与  $\text{Na}_2\text{O}$  和温度的关系Fig. 10 Relationship between solubility of hematite in alkaline solution and  $\text{Na}_2\text{O}$  and temperature

在反应过程中, 由于  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  同构不可避免的存在, 一些赤铁矿中的  $\text{Fe}$  原子会被  $\text{Al}$  原子取代, 形成中间产物铝针铁矿  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$ , 当在  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$  晶格中  $\text{Al}^{3+}$  取代  $\text{Fe}^{3+}$  达到最大值时, 便会形成  $\text{Fe}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_3$ 。

赤铁矿中的摩尔取代度为 2%~3%。因此,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶解速率不受含有赤铁矿的低铁铝土矿含铁矿物的影响。当温度达到 200 °C 或更高并加入石灰时,  $\text{Fe}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_3$  将进一步转化为赤铁矿, 同时, 铝针铁矿中的氧化铝溶出, 反应如式(15)所示。



提高碱溶液的浓度可以促进氧化铝的溶解, 也可以促进氧化铁的还原。淀粉降解产生的有机物使

溶液中吸出的小颗粒  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  凝聚成絮状, 迅速发生沉降。因此, 干矿中的铁最终大部分以磁铁矿的形式进入渣相。其次, 铁的有效还原可以大幅度降低拜耳法溶出铝土矿过程中铝矿物与铁矿物的结合能力, 有效提高一水硬铝石的溶出效果。

### 3.3 磁选强度对磁选效果的影响

磁场效率是最终铁回收过程中最重要的一步, 适当的磁选强度可明显提高磁选效率。图 11 所示为磁选强度对磁选率和精矿铁品位的。从图 11 可以看出, 随着磁场强度的增大, 磁化系数减小, 导致磁选间隔增大。由于磁絮凝作用, 高磁场容易形成磁性颗粒团簇, 且这种团簇的形成不具有选择性。它将一些弱磁性矿物包裹并吸附到磁极上。虽然磁选速率增大, 但铁品位降低。

磁选精矿和尾矿在不同的磁选强度下具有不同的物相, 如图 12 所示。这进一步表明, 磁选强度对铁精矿的纯度有重要影响。当磁选强度为 0.08 T

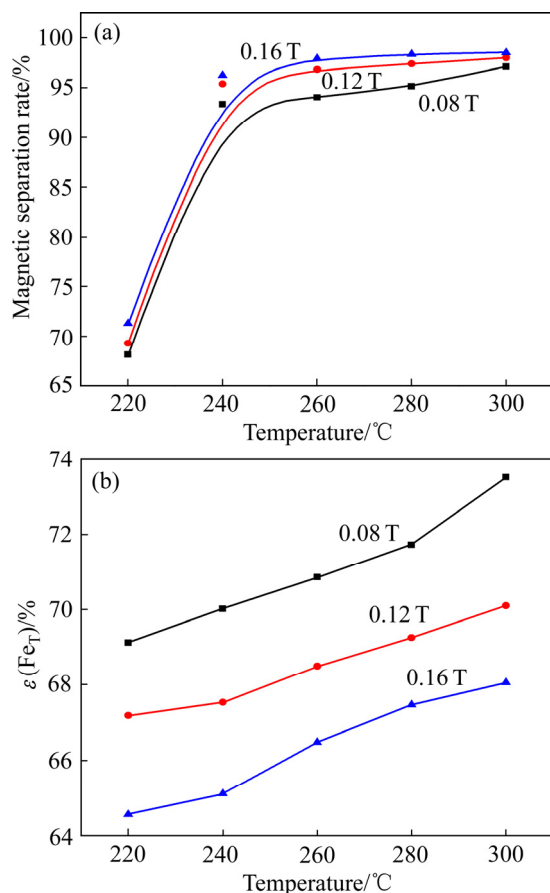


图 11 磁选强度对磁选率以及精矿铁品位的影响

Fig. 11 Effect of magnetic separation strength on magnetic separation rate(a) and Fe grade of concentrate(b)

时, 产物的衍射峰比较单一, 只有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的衍射峰; 当磁选强度逐渐增大时, 出现了菱镁矿( $\text{MgCO}_3$ )和钙长石( $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ )的衍射峰(见图 12(a))。众所周知, 菱镁矿和钙长石本身并没有磁性。其中, 菱镁矿晶体属于三角碳酸盐矿物, 其结构相对稳定, 但由于强碱以及高压环境, 可以促使溶液中的部分铁或 Mn 替换  $\text{MgCO}_3$  中的 Mg, 形成新的矿物。此矿物因含铁量低而称为铁菱镁矿, 分解温度在 710~740 °C 之间。形成的钙长石与菱镁矿相似, 也含有少量铁, 分解需要更高的温度, 在本实验中不能分解。由于含有少量的铁使它具有具有一定的弱磁性, 在强磁场条件下被吸出。铁矿石通过磁选有效地富集到精矿中, 而钙、硅、钛等元素在尾矿中富集(见图 12(b))。由图 12(b)可看出, 尾矿主要以磁铁矿、硅灰石和钙铝硅酸盐等形式存在, 半定量分析计算表明其尾矿中铝含量小于 2%, 由此进一步说明矿中铝溶出效果非常好。

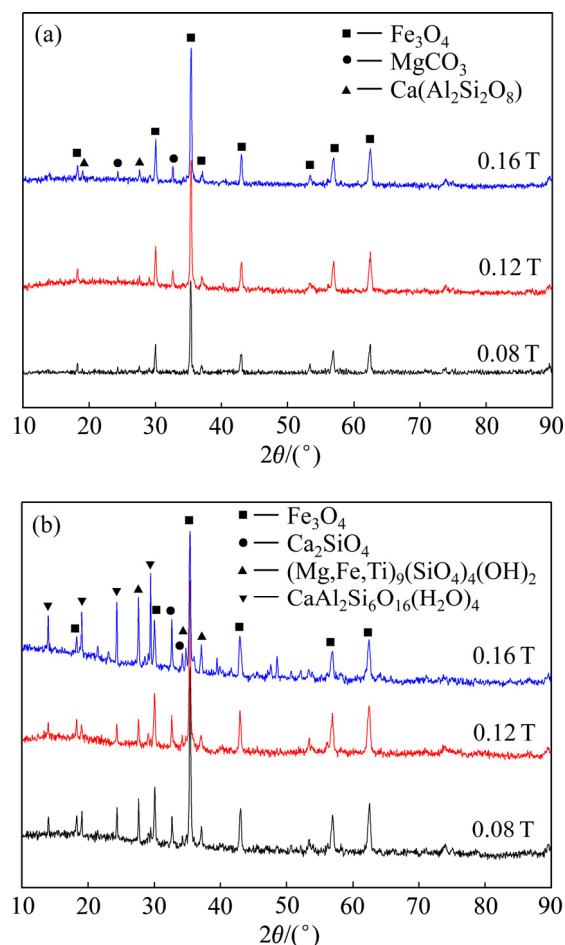


图 12 磁选精矿和尾矿的 XRD 谱

Fig. 12 XRD patterns of magnetic separation concentrate(a) and tailings(b)

## 4 结论

1) 热力学计算表明,在适当的氧化还原电位条件下,在碱性水溶液中可以实现  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  向  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的转化。提高碱浓度和高温可以提高淀粉的降解速率以及赤铁矿的溶解能力,进而提高赤铁矿还原的效果。

2)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在碱性水溶液中的还原过程分为三步:首先,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  溶解在高碱浓度溶液中形成  $\text{FeO}_2^-$ ,  $\text{FeO}_2^-$  在碱性水溶液中不稳定会进一步转化为  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ , 然后与有机还原剂反应生成  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , 最后  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}(\text{OH})_3)$  与  $\text{FeO}_2^-(\text{Fe}(\text{OH})_4^-)$  形成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

3) 纯碱溶液中氧化铁的溶解度明显低于铝酸钠溶液的,铝酸钠溶液可促进氧化铁的还原。

## REFERENCES

- [1] PICKLES C A, LU T, CHAMBERS B, et al. A study of reduction and magnetic separation of iron from high iron bauxite ore[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2012, 51(4): 424–433.
- [2] KHAITAN S, DZOMBAK D A, LOWRY G V. Chemistry of the acid neutralization capacity of bauxite residue [J]. Environmental Engineering Science, 2009, 26(5): 873–881.
- [3] 袁致涛, 张松, 李丽匣, 等. 我国高铁铝土矿铝铁分离技术现状[J]. 金属矿山, 2013(9): 100–103.  
YUAN Zhi-tao, ZHANG Song, LI Li-xia, et al. Research status on ferrous and aluminum separation of high-Fe bauxite in China[J]. Metal Mine, 2013(9): 100–103.
- [4] ZHANG Xiu-feng, TAN Xiu-min, ZHANG Li-zheng, et al. Review of current research status on comprehensive utilization technology of high iron bauxite in China[J]. China Mining Magazine, 2011, 20(7): 110–113.
- [5] BHIMA R R, BESRA L, REDDY B R, et al. The effect of pretreatment on magnetic separation of ferruginous minerals in bauxite[J]. Magnetic and Electrical Separation, 1997, 8(2): 115–123.
- [6] GRAFE M, POWER G, KLAUBER C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry[J]. Hydrometallurgy, 2011, 108(1/2): 60–79.
- [7] ZHU De-qing, CHUN Tie-jun, PAN Jian, et al. Recovery of iron from high-iron red mud by reduction roasting with adding sodium salt[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2012, 19(8): 1–5.
- [8] SADLER L Y, VENKATARAMAN C. A process for enhanced removal of iron from bauxite ores[J]. International Journal of Mineral Processing, 1991, 31(3/4): 233–246.
- [9] JAMIESON E, JONES A, COOLING D, et al. Magnetic separation of red sand to produce value[J]. Minerals Engineering, 2006, 19(15): 1603–1605.
- [10] LI Yi-ran, WANG Jun, WANG Xiao-jun, et al. Feasibility study of iron mineral separation from red mud by high gradient superconducting magnetic separation[J]. Physica C, 2011, 471: 91–96.
- [11] 万兴元, 王一雍, 李丰文, 等. 水热法制备球形超细铜粉[J]. 辽宁科技大学学报, 2018, 41(4): 247–252.  
WAN Xing-yuan, WANG Yi-yong, LI Feng-wen, et al. Hu Han-ting. Hydrothermal preparation of spherical superfine copper powder[J]. Journal of University of Science and Technology Liaoning, 2018, 41(4): 247–252.
- [12] 万兴元, 王一雍, 牛宏坤, 等.  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  对超细铜粉分散性的影响[J]. 湿法冶金, 2018, 37(6): 501–505.  
WAN Xing-yuan, WANG Yi-yong, NIU Hong-kun, et al. Effect of  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  on dispersion of ultrafine copper powder[J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(6): 501–505.
- [13] 牛宏坤. 淀粉水热还原  $\text{CuO}$  制备超细铜粉的实验研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2018.  
NIU Hong-kun. Experimental study on preparation of ultrafine Copper powder by hydrothermal reduction of  $\text{CuO}$  from starch[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2018.
- [14] 牛宏坤, 王一雍, 宁哲, 等. 高压水热还原法利用生物质分离黄钾铁矾渣中铁的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(7): 1–3, 15.  
NIU Hong-kun, WANG Yi-yong, NIN Zhe, et al. Study on separation of  $\text{Fe}(\text{III})$  from jarosite slag by high pressure hydrothermal reduction with cellulose[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2017(7): 1–3, 15.
- [15] LI Xiao-bin, LIU Nan, QI Tian-gui. Conversion of ferric oxide to magnetite by hydrothermal reduction in Bayer digestion process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(10): 3467–3474.
- [16] UPADHYAY L S B, KUMAR N. Green synthesis of copper nanoparticle using glucose and polyvinylpyrrolidone



- (PVP)[J]. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 2017, 47(10): 1436–1440.
- [17] MURRAY J, KIRWAN L, LOAN M, et al. In-situ synchrotron diffraction study of the hydrothermal transformation of goethite to hematite in sodium aluminate solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 95(3): 239–246.
- [18] BEVERSKOG B, PUIGDOMENECH I. Revised Pourbaix diagrams for iron at 25–300 °C[J]. *Corrosion Science*, 1996, 38(12): 2121–2135.
- [19] TREMAINE P R, LEBLANC J C. The solubility of magnetite and the hydrolysis and oxidation of  $\text{Fe}^{2+}$  in water to 300 °C[J]. *Journal of Solution Chemistry*, 1980, 9(6): 415–442.
- [20] YANG Xian-wan, HE Ai-pin, YUAN Bao-zhou. Hand book of thermodynamic data of high temperature aqueous solution[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983: 207–227.
- [21] 李光辉, 董海刚, 肖春梅. 高铁铝土矿的工艺矿物学及铝铁分离技术[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2006, 37(2): 235–240.
- LI Guang-hui, DONG Hai-gang, XIAO Chun-mei. Mineralogy and separation of aluminum and iron from high ferrous bauxite[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2006, 37(2): 235–240.

## Transformation behavior of iron in process of dissolving high-iron bauxite by hydrothermal method

HE Yong-fei, WANG Yi-yong, WAN Xing-yuan, NING Zhe

(School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

**Abstract:** The starch is used as a reducing agent to simultaneously reduce the iron oxide during the hydrothermal dissolution of the diaspoire. The hydrothermal reduction behavior of iron oxide in alkaline solution were investigated by the thermodynamic calculation and experiments, the thermodynamic calculations show that  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  can be converted to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  under appropriate redox conditions.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  will dissolve in an alkaline aqueous solution to form  $\text{FeO}_2^-$ , and part of the  $\text{FeO}_2^-$  moiety will be converted to  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  in an alkaline aqueous solution at temperature higher than 373 K. The starch is degraded under alkaline hydrothermal conditions, releasing an aldehyde group to form a strong reduction system and reducing  $\text{Fe}^{3+}$  to  $\text{Fe}^{2+}$ , and  $\text{Fe}^{3+}$  further reacts with  $\text{Fe}^{2+}$  to form  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . The temperature and alkali concentration in this process have a great influence on the hydrothermal reduction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . The experimental results show that, when the treatment temperature is 260 °C, the alkali concentration is 210 g/L, the time is 60 min, the amount of lime and starch is 7% and 10% of dry ore, respectively, and the magnetic separation strength is 0.08 T. The aluminum dissolution rate is 98.57%, the iron reduction rate is 98.41%, the magnetic separation rate is 97.0% or more, and the TFe grade is 73.5%.

**Key words:** diaspoire; hematite; starch; magnetite; dissolution; reduction

**Foundation item:** Project(51674141) supported by the National Natural Science Foundation of China

**Received date:** 2019-07-04; **Accepted date:** 2019-11-29

**Corresponding author:** WANG Yi-yong; Tel: +86-13804926497; E-mail: wangyiyong@ustl.edu.cn

(编辑 李艳红)