

## **РАЗРАБОТКА И ПЕРСПЕКТИВЫ ВНЕДРЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОЧИСТОГО ОКСИДА ЖЕЛЕЗА ИЗ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

Копкова Е.К., Склокин Л.И., Калинин В.Т. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, Россия

Развитие новых отраслей науки и техники (вычислительной, электронной, компьютерной, телекоммуникационной, средств связи и др.) обуславливает потребность в новых материалах с определенными механическими, магнитными, электрофизическими и другими свойствами. Это относится к соединениям железа высокой степени чистоты, в частности, к высокочистым оксидам железа, содержащим менее 5-10 ppm примесных элементов. Они необходимы для производства аккумуляторов, являются основной составляющей элементов памяти магнитных носителей записи, а также служат исходным материалом получения высококачественных железных порошков для порошковой металлургии, для изготовления высокочистых ферромагнитных порошков и сегнетомагнетиков с высокой коэрцитивной силой, а также синтеза уникального поликристаллического материала для электронной техники – ферритов. Совершенно новыми механическими, химическими и магнитными свойствами обладает сверхчистое железо, для получения которого также используют высокочистые оксиды железа. Сверхчистое железо и его сплавы имеют повышенную коррозионную устойчивость в агрессивных кислых средах и является перспективным магнитомягким материалом с высокими значениями остаточной магнитной проницаемости и меньшими температурными коэффициентами. Высокая пластичность сверхчистого железа открывает новые возможности для холодной механической обработки металла.

Не снижается потребность в чистых оксидах железа для производства качественных черных, желтых и красных железосодержащих пигментов с высокой термостабильностью, водо- и коррозионноустойчивостью, низкой маслоскостью и высокой укрывистостью. В настоящее время свыше 40% всех синтетических оксидов железа расходуется на производство пигментов, основными потребителями которых являются автомобильная промышленность, а также предприятия, выпускающие металлические конструкции и материалы [1].

Однако растущая потребность российского рынка в чистых соединениях железа сдерживается отсутствием в настоящее время простых, экологически безопасных и экономически эффективных технологий, позволяющих получать конкурентные на мировом рынке высокочистые оксиды железа. Это приводит к импорту дорогостоящей продукции, несмотря на практически неограниченную собственную сырьевую базу, как в виде природного рудного материала, так и в виде различных отходов действующих производств. Кроме богатых железных руд в переработку могут быть вовлечены руды, содержащие железо в качестве сопутствующего металла (бедные титановые руды, железомарганцевые конкреции, ильменит, латерит, титаномагнетит и др.), вторичное техногенное сырье (сбросные травильные растворы, отходы гидрометаллургической переработки полиметаллического сырья – гидратные железистые кеки, штейны сульфидной плавки, отвальные шлаки, шламы гальванических производств, нефтяные шламы и др.), а также железосодержащие концентраты, используемые на настоящий момент только для производства сталей.

На Кольском полуострове в качестве сырья для получения высокочистых оксидов железа может быть использован доступный, недорогой, удобный для переработки чистый продукт - магнетитовый суперконцентрат, получаемый на объединении ОЛКОН (г.

Оленегорск, Мурманская обл.) при обогащении исходной оксидной руды и использующийся для производства высококачественных сталей на Череповецком металлургическом комбинате. Разработка эффективной технологии переработки магнетитового суперконцентрата на высокочистый оксид железа позволила бы сократить импорт этой дорогостоящей продукции и создать базу для производства отечественных ферритов различного назначения. Аналогичный оксидный железосодержащий концентрат Superling месторождения Андория производится в Норвегии, которая также проявляет заинтересованность в разработке и внедрении эффективной технологии высокочистого оксида железа.

В течение нескольких лет в лаборатории «Разработки и внедрения новых технологических процессов» Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН велись работы в направлении создания технологии, позволяющей получать высокочистые оксиды железа из различного вида железосодержащего сырья (рудного и техногенного).

Как показывает мировая практика, наиболее эффективным методом получения высокочистых соединений из растворов является метод жидкостной экстракции с использованием селективных экстрагентов, а способом получения из растворов высокодисперсных порошков металлов с минимальным содержанием примесей – газофазный метод («spray roasting») или пирогидролиз солевых растворов в аппаратах типа «Андриц Рутнер» [2]. В этом направлении в ИХТРЭМС был накоплен большой опыт по экстракционной переработке травильных растворов Волгоградского сталепроволочного завода и железистых кеков комбината «Североникель» с использованием в качестве экстрагента трибутилфосфата. Высокочистый конечный продукт получить не удалось, так как фосфорорганический экстрагент не обеспечивал необходимой селективности при извлечении железа из-за соэкстракции примесей и загрязнял конечный продукт фосфором вследствие растворимости трибутилфосфата в солянокислых растворах. Кроме того, экстрагент подвергался гидролизу, деструкции и разрушению с ухудшением экстракционных свойств, что приводило к его необратимым потерям, а высокая плотность насыщенных экстрактов ухудшала гидродинамические показатели экстракционного процесса, приводила к образованию эмульсий и затрудняла расслаивание фаз [1]. Поэтому был проведен поиск более эффективного органического реагента, исключающего перечисленные недостатки.

В результате проведенных исследований выбор был остановлен на не содержащих фосфор, малорастворимых в воде и водно-солевых растворах, устойчивых в кислых средах, доступных и недефицитных экстрагентах, относящихся к классу одноатомных алифатических спиртов. Систематическое изучение экстракционных свойств спиртов с различной длиной и строением углеводородного радикала RОН (R=C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>) показало высокую их эффективность для выделения железа и позволило установить область селективной экстракции с максимальным отделением от большинства примесных элементов (коэффициенты разделения  $\beta_{\text{Fe/примесь}}=10-30$ ). Причем экстракцию можно успешно проводить как индивидуальным спиртом, так и их технической смесью [3].

Методами ИК- и УФ-спектроскопии был установлен химизм перехода хлорида железа в органическую фазу в виде сольватированных молекулами алифатического спирта полиядрных гидроксо(оксо)комплексов. Было проведено систематическое изучение экстракционных систем FeCl<sub>3</sub>/FeCl<sub>3</sub>+FeCl<sub>2</sub> (макрокомпонент) –RОН– микропримесь(K, Na, Ca, Mg, Zn, Mn, Cr, Ni, Cu, Al, Si, Pb). Показано, что присутствие в исходном сырье неэкстрагирующегося двухвалентного железа улучшает изотерму экстракции FeCl<sub>3</sub>, что приводит к повышению степени извлечения Fe(III) и сокращению числа ступеней

экстракции. Показано, что в целом данный тип экстракционных систем – с нейтральным экстрагентом, вогнутой изотермой экстракции и коэффициентом распределения микро- и макрокомпонента  $D \leq 1$  – является оптимальным для получения высокочистого раствора макрокомпонента. Так, изначально низкие коэффициенты распределения железа и микрокомпонентов при экстракции спиртами ( $D \leq 0,6$ ) обуславливают незначительный (менее 1% от исходного содержания) переход микропримесей в органическую фазу. А поскольку изотерма экстракции железа имеет вогнутый вид, и эффективная его экстракция начинается в области высоких концентраций металла (свыше 150 г/л), переход примесных элементов в органическую фазу еще более сокращается из-за почти полного подавления их экстракции макрокомпонентом согласно эффекту взаимного влияния элементов [4].

Для получения концентрированных растворов железа с концентрацией, необходимой для эффективной экстракции, был разработан экономичный способ нестехиометрического разложения магнетитового концентрата в соляной кислоте без подвода тепла. При этом без упаривания сразу получали концентрированный фильтрат, содержащий железо в экстрагируемой форме в виде гидроксо(оксо)хлоридов железа, который может непосредственно поступать на экстракцию [3]. Экстракционное извлечение железа было предложено проводить в два цикла, каждый из которых состоит из операций «концентрирование (упаривание) -экстракция» (рис.1).

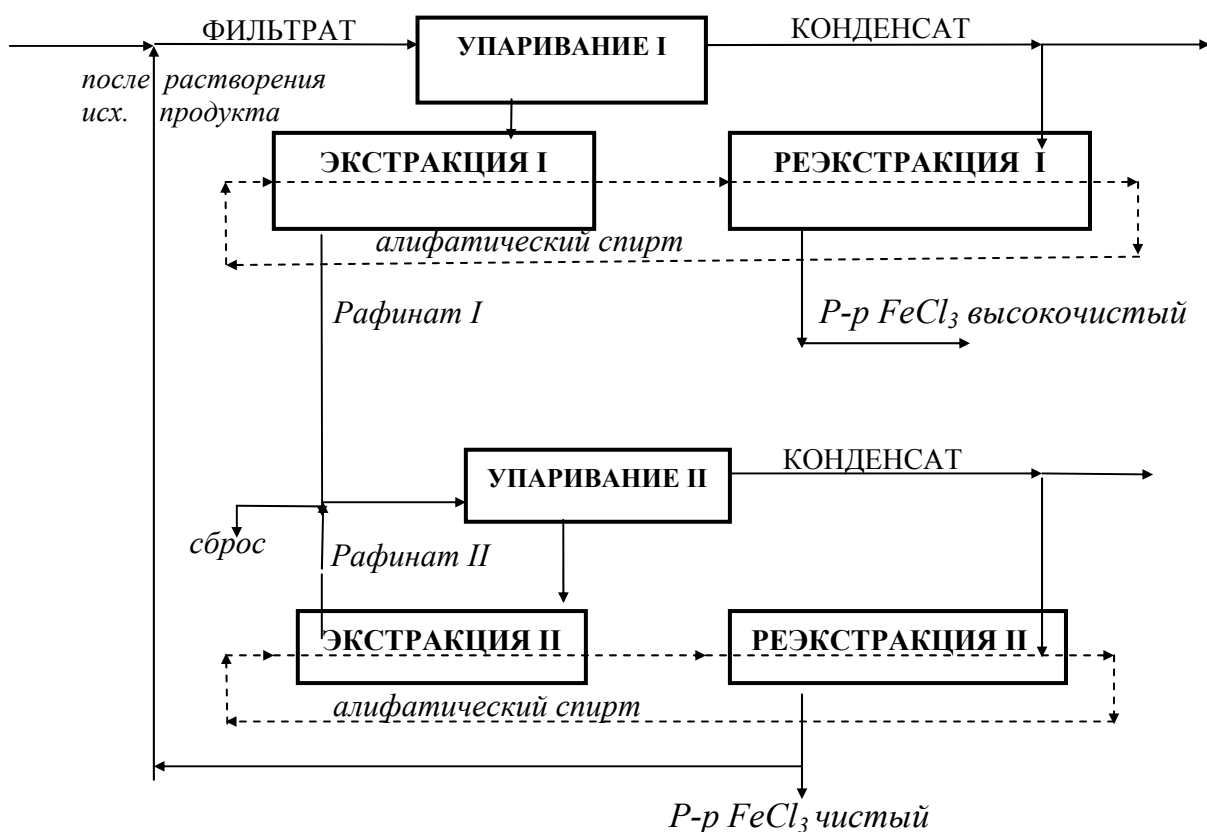


Рис.1 Двухстадийная экстракция железа алифатическими спиртами

Это позволяет, с одной стороны повысить степень извлечения железа, а, с другой стороны, четко разграничить контуры экстракции железа с получением высокочистого и чистого конечного продукта. В целом, физико-химические свойства экстракционной системы и двухстадийная экстракция железа с рециклами технологических растворов

придают схеме универсальность по отношению к качественному и количественному составу исходного сырья и, независимо от колебаний содержания примесей, гарантируют получение в первом контуре экстракции высокочистого оксида железа [3,4]. На основании проведенных исследований была предложена простая, экономичная, универсальная к исходному сырью, замкнутая по реагентам и потокам технологическая схема переработки оксидного железосодержащего сырья на высокочистый оксид железа [4]. Основными узлами схемы являются разложение исходного продукта в растворах соляной кислоты с получением раствора хлорида железа, при необходимости его концентрирование до оптимальной концентрации металла, двухстадийная экстракция железа алифатическим спиртом или технической смесью спиртов и пирогидролитическая реэкстракция с получением высокочистого оксида железа пигментного качества по дисперсности с одновременной регенерацией соляной кислоты. В зависимости от концентрации соляной кислоты и исходной формы продукта (магнетит либо гематит) возможно три варианта проведения процесса (рис.3).

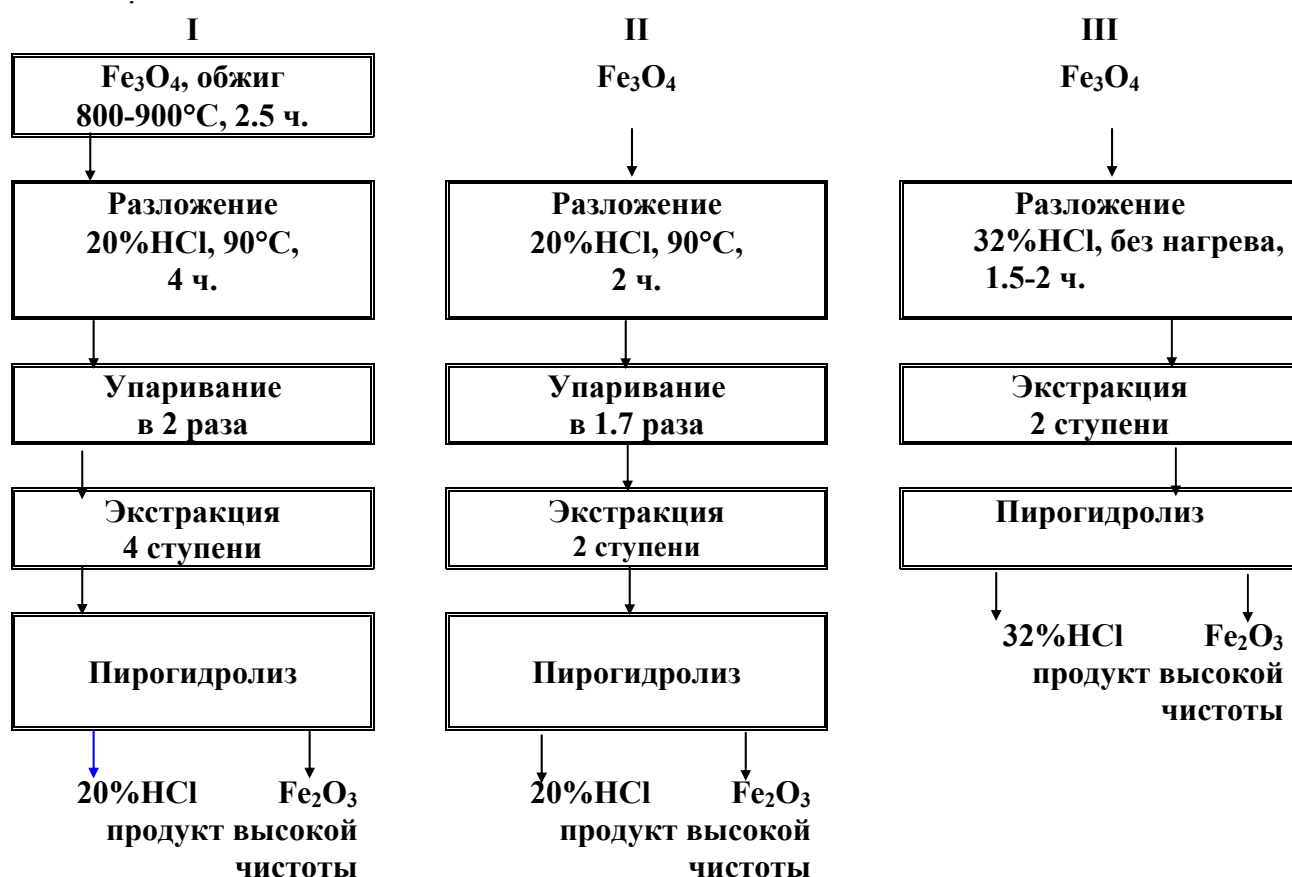


Рис.2 Варианты принципиальной технологической схемы переработки магнетитового концентрата на высокочистый оксид железа

Основные операции предложенной схемы проверены в укрупнено-лабораторном масштабе (разложение продуктов в виде магнетита и гематита в 20-и 32%-ных растворах соляной кислоты, двухстадийная экстракция и реэкстракция в непрерывном режиме на оригинальном экстракционном каскаде типа смеситель-отстойник, разработанном и изготовленном в ИХТРЭМС КНЦ РАН). По своему составу полученные реэкстракты содержат менее 10-30 ppm в пересчете на оксид железа примесей, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к высокочистым оксидам железа, для производства ферритов различных марок [5,6]. Полученные методом осаждения из реэкстрактов

порошки оксида железа содержали более 99, 999% основного вещества и  $1 \cdot 10^{-3}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  % примесных элементов (табл.1).

Таблица 1

Технические требования, предъявляемые к оксидам железа различными производствами и составы полученных реэкстрактов [7,8]\*

Примесные элементы	Содержание примесных элементов, мас.% к Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
	Реэкстракт I	Реэкстракт II	Реэкстракт III	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> высоко- чистый	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> для аккумуля- ляторов	фер- риты для TV
Zn	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$0.5 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	0.001	0.01	0.02
Al	$3.6 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	<0.001	0.01	0.02
Si	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	<0.005	0.01	0.02
Mn	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	<0.01	-	0.03
Cu	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	0.001	0.01	0.01
Ni	$8.0 \cdot 10^{-4}$	$6.1 \cdot 10^{-4}$	$6.5 \cdot 10^{-4}$	<0.001	0.01	0.02
Cr	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$5.0 \cdot 10^{-4}$	0.001	0.01	0.02
Mg	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$6.5 \cdot 10^{-4}$	$5.0 \cdot 10^{-4}$	0.001	-	0.02
Na	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	0.001	-	0.02
K	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	<0.001	-	0.02
Pb	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	<0.001	-	-
Ca	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	<0.005	-	-

- - в пересчете на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Предложенная схема проверена и подготовлена к промышленным испытаниям и внедрению: произведен расчет материального баланса по операциям на 1 тонну исходного концентрата, определены расходные коэффициенты и основные технико-экономических показатели процесса. Данные могут быть использованы для проектирования опытно-промышленной установки, например, на Оленегорском горно-обогатительном комбинате объединения «ОЛКОН». Экономический эффект при годовой производительности установки 6000 т высокочистого оксида железа в масштабе существующих цен может составить около 1 млн.у.е. в год.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е.К.Копкова, Л.И.Склокин. Соединение железа особой чистоты: области применения, основные источники природного и вторичного техногенного сырья и направления в технологиях производства (обзор)// Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН.- Апатиты.- 2003.- 42 с. Деп. в ВИНТИ 26.06.03 № 1246-B2003.
2. А.И. Горбунов, Ю.Н. Кузьмина, И.С. Толмасский, А.А. Шепелев. Технология высокочистого оксида железа// Высокочистые вещества.- 1996.- № 2.- С.18-21.
3. Е.К.Копкова, Л.И. Склокин. Физико-химические основы получения высокочистых соединений железа из оксидных железосодержащих материалов с использованием экстракции высокомолекулярными одноатомными спиртами// В сб. трудов научн.

- конф «Переработка природного и техногенного сырья, содержащего редкие, благородные и цветные металлы».- Апатиты, КНЦ РАН,- 2003 г.- С.61-63.
4. Е.К.Копкова, Л.И.Склокин. Универсальность принципа двухстадийной экстракции железа спиртами в технологии высокочистого оксида железа// Тез. докл. на XIII Российскую конференцию по экстракции. Симпозиум «Экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических и органических веществ» 2004.- Т.2.-С.198-199.
  5. Е.К. Копкова., Л.И. Склокин. Получение высокочистого оксида железа из техногенного сырья методом жидкостной экстракции// Химическая технология. - 2001. - № 11. - С.20-26.
  6. Е.К.Копкова, Л.И. Склокин. Варианты экстракционной технологической схемы получения высокочистого оксида железа из оксидного железосодержащего сырья// Тез. докл. на XIII Российскую конференцию по экстракции. Симпозиум «Экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических и органических веществ» 2004. - Т.2.- С.111.
  7. Е.К.Копкова, Л.И.Склокин, В.Т.Калинников, Physicalchemical Principles of the High Purity Iron Oxide Hydrometallurgical Technology for the Production of Ferromagnets and Electronic Engineering Materials// Тез.докл. на XIV Междунар. конф. по постоянным магнитам (МКПМ – 2003). - Суздаль, Россия, 22-26 сентября. 2003 г. - 2003 г.- С.25.
  8. Н.И.Голивкин, С.Я. Медведовский, Д.М. Ефремов. Минеральное сырье. Железо. Справочник.- М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1997. - 95 с.