

## **Особенности фторирования гематита в составе красного шлама**

**И. С. Медянкина, Л. А. Пасечник, Н. А. Сабирзянов,  
В. М. Скачков, С. П. Яценко**

---

Рассмотрено применение фторидной металлургии в отношении красных шламов глиноземного производства с возможностью последующего разделения продуктов взаимодействия. Исследованы твердофазные реакции фторирования красного шлама в сопоставлении с фторированием основных минералообразующих оксидов гидрофторидом аммония. Взаимодействие шлама с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  начинается при комнатной температуре, продуктом реакции является смесь аммониевых фторидных комплексов железа, алюминия, кремния и фторида кальция. Экзотермический эффект фторирования шлама при температуре ниже 40 – 50 °С обусловлен растворением смеси в выделяющейся воде и образованием  $\text{CaF}_2$ . Взаимодействие гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) в составе красных шламов происходит через образование комплексных фторферратов аммония составов  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  и  $\text{NH}_4\text{FeF}_4$  с последующим разложением до оксифторида железа(III). Изучение продуктов изотермического отжига при выбранных температурах смесей гидрофторида аммония с гематитом и с красным шламом методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии и химического анализа позволило обосновать последовательность химических превращений соединений железа (III).

**Ключевые слова:** красный шлам, гематит, гидрофторид аммония, фтор- и оксофторферраты аммония

---

### **Введение**

Проблема отходообразования от деятельности промышленных предприятий связана не столько с захоронением или рекультивацией отходов, сколько с необходимостью разработки технологических схем их переработки с получением ценных и перспективных материалов. В частности, при производстве глинозема из боксита отходы представляют собой высокощелочные красные шламы (КШ), образующиеся в количествах до 1,5 млн. тонн в год в среднем с одного завода производительностью 1 млн. тонн. Шламоотвалы глиноземных заводов занимают значительные площади, превращая близлежащие территории в зоны экологического бедствия, а их строительство и содержание обходится в миллиарды рублей. В то же время шламоотвалы можно рассматривать и как техногенные месторождения.

Ежегодно в мире образуется практически 150 млн. тонн шламов, основными компонентами которых являются  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ . Масштабные объемы получающихся в промышленности КШ с прогнозами увеличения мощ-

ностей глиноземных предприятий позволяют отнести эти отходы к одним из богатых источников железа, глинозема, кремнезема и редкоземельных металлов [1]. Несмотря на многочисленные исследования, рациональные способы получения промышленно-значимых продуктов из КШ на данное время не реализованы. В этом направлении ведутся преимущественно поисковые работы. Поэтому изучение реакций фторирования компонентов КШ с возможностью их последующего разделения является одним из перспективных направлений в переработке этого вида техногенных отходов.

Результаты термодинамических расчетов реакций фторирования гидрофторидом аммония наиболее распространенных неорганических соединений, в том числе и входящих в состав КШ, показывают, что взаимодействия со многими оксидными соединениями начинаются при комнатной температуре во время размола исходных смесей [2]. Продуктами реакций зачастую являются комплексные фторметаллаты аммония. Такое специфическое поведение гидрофторида аммония связано с его способностью входить в состав комплексных соединений. Образующиеся при

достаточно низких для спекательных технологий температурах комплексные фториды аммония в силу своих физико-химических свойств позволяют подобрать условия их разделения. При повышении температуры ( $> 250 - 300$  °С) происходит возгонка летучих компонентов смеси, в то время как не летучие компоненты, оставшиеся в спеке, также могут быть подвергнуты избирательному растворению [3].

Цель настоящей работы — изучение фторирования основных минералообразующих компонентов в составе красного шлама гидрометаллургической переработки бокситов на глиноземном производстве ОАО “БАЗ-СУАЛ”.

### Методика эксперимента

Объектом исследования был исходный КШ с постоянным химическим составом, масс. %: 14,1  $Al_2O_3$ ; 43,1  $Fe_2O_3$ ; 15,5 CaO; 4,1  $TiO_2$ ; 9,6  $SiO_2$ ; 1,1 MgO и др. (средние данные за 2014 г. ОАО “БАЗ-СУАЛ”), просушенный при 125 °С на воздухе. В качестве фторированного реагента был взят гидрофторид аммония ( $NH_4HF_2$ ) марки “ч.д.а.” (температура плавления — 126,8 °С, температура кипения — 238 °С) [4, 5].

Для детального изучения взаимодействия гидрофторида аммония с КШ использовали монокомпонентные оксиды  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , CaO,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ , а также трехкальциевый гидроалюминат  $Al_2O_3 \cdot 3CaO \cdot 12H_2O$ .  $Fe_2O_3$  был получен прокаливанием  $Fe_2CO_3 \cdot 5H_2O$  “ч.д.а.” при 500 °С на воздухе и аттестован методом рентгенофазового анализа (РФА).

Смеси  $NH_4HF_2$  с КШ и каждым из компонентов готовили в различных стехиометрических соотношениях, растирали и проводили термогравиметрические исследования. Для изучения взаимодействия гидрофторида аммония с компонентами шлама были получены продукты в изотермических условиях с выдержкой (до 2 ч) при выбранных температурах. Исходные образцы, промежуточные фазы и продукты реакций исследовали методами инфракрасной спектроскопии с помощью ИК-Фурье спектрометра Spectrum One, Perkin Elmer (в области  $400 - 4000$   $cm^{-1}$ ), РФА на рентгеновском дифрактометре Stadi-P, Stoe ( $CuK_{\alpha}$ -излучение, интервал углов  $10 \leq 2\theta \leq 70^\circ$ , шаг съемки  $0,03^\circ$ , время на точку 2 с, библиотека порошковых дифрактограмм PDF-2, ICDD, USA, Release 2012). Химический состав исходных веществ и продуктов контролировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой ELAN9000, Perkin Elmer). Термогравиметрические исследования проводили с помощью установки для дифференциально-термического (ДТА) и термо-

гравиметрического (ТГА) анализа Термоскан-2 (ООО “Аналитприбор”) в никелевом тигле на воздухе со скоростью 5 град/мин, масса навесок исходных смесей составляла 0,2 – 0,5 г.

### Результаты исследований

Известно, что гематит ( $\alpha$ -модификация  $Fe_2O_3$ ) является наиболее устойчивой модификацией оксида железа вплоть до температуры 1055 °С [6], поэтому термических эффектов на термограмме  $Fe_2O_3$  (“холостого” опыта) в исследуемом температурном интервале не зафиксировано. ДТА индивидуального образца КШ предприятия ОАО “БАЗ-СУАЛ” показал обезвоживание гидроксида алюминия из состава алюмосиликатных фаз с убылью массы ~ 5 %, что проявляется очень слабым эффектом при температуре 280 – 285 °С. Экзотермический эффект при 480 – 490 °С без убыли массы обусловлен переходом оксида алюминия в устойчивую модификацию  $\gamma-Al_2O_3$  [7].

Согласно данным ДТГ в результате нагревания смеси  $NH_4HF_2$  с КШ при массовом соотношении исходных веществ равном 2:1 химические процессы начинаются уже при комнатной температуре во время растирания смеси с образованием вязкой массы и выделением воды. При этом на термограмме проявляется экзотермический эффект при температуре ниже 40 – 50 °С, связанный с растворением смеси в выделяющейся воде. Последующие термические эффекты будут рассмотрены в сопоставлении с эффектами фторирования  $Fe_2O_3$  (гематита) как основного компонента КШ (рис. 1).

Термограммы взаимодействий  $NH_4HF_2$  с  $Fe_2O_3$  и шламом показывают их сходство по основным эффектам. Термоэффекты реакций фторирования можно разделить на основные группы:

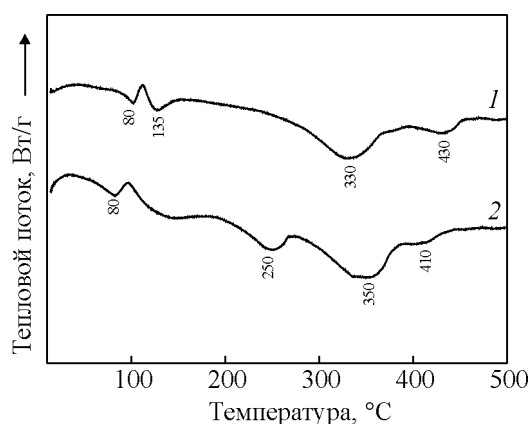
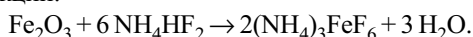


Рис. 1. Термограммы смесей: 1 –  $NH_4HF_2$  с  $Fe_2O_3$ , 2 –  $NH_4HF_2$  с КШ.

1. Эндоэффекты при 80 – 150 °С, связанные с дегидратацией проб, накладываются на экзоэффекты образования гексафторферратаммония  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  и комплексных и простых фторидов элементов из состава шлама  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  и  $\text{CaF}_2$ . Убыль массы образца смеси с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на этой стадии составляет 12,02 %, что соответствует теоретической убыли массы 11,25 % согласно реакции:



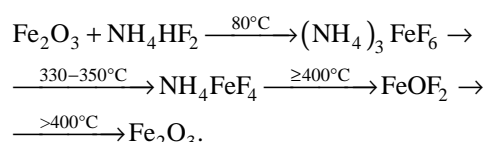
2. Достаточно глубокий эндоэффект в интервале температур 220 – 260 °С на термограмме смеси с КШ обусловлен разложением  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , взятого в избытке по отношению к содержанию  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в шламе. При содержании  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в составе КШ 43 масс. % введение гидрофторида аммония при массовом отношении компонентов  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ :КШ = 2:1 фактически достигает массового соотношения  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ : $\text{Fe}_2\text{O}_3$  = 5:1.

3. Разложение комплексных фторметаллатов аммония начинается с температуры около 300 °С. Термическое разложение гексафторферрата аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  происходит через образование тетрафторферрата аммония  $\text{NH}_4\text{FeF}_4$ , который при 430 °С превращается в исходный оксид железа. В то же время разложение комплексных фторидов железа в составе продуктов фторирования КШ также происходит ступенчато. При этом вторая стадия разложения наблюдается при более низких температурах ~ 400 °С с образованием оксифторида состава  $\text{FeOF}$  в отличие от кривой ДТА смеси с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  с гематитом.

Другие комплексные фторметаллаты аммония имеют эндоэффекты разложения в той же температурной области 300 – 350 °С с образованием простых фторидов  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ . Кремнийсодержащий продукт фторирования в этой области температур разлагается с возгонкой. На этом свойстве основана сублимационная очистка гексафторсиликата аммония от примесей [8].

Продукты фторирования шлама и некоторых оксидов металлов были получены в режиме изотермического отжига смесей в стехиометрических соотношениях компонентов при температурах 80, 200, 280, 330, 350, 400, 500 °С. Исследования конечных продуктов методами РФА и ИК-спектроскопии позволили проследить превращения химических соединений. В результате были получены и исследованы следующие продукты: смесь 1 —  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при соотношении компонентов 2:1 с выдержкой при 80 °С, смесь 2 —  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2:1) с выдержкой при 330 °С, смесь 3 —  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2:1) с выдержкой при 500 °С, смесь 4 —  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  с КШ в соотношении 2:1 (исходная), смесь 5 —  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  с КШ в соотношении 2:1 с выдержкой при 500 °С.

Рентгенограмма исходного КШ показывает наличие фаз гематита, шамозита, гидрограната, гидроалюмосиликата натрия и соответствующие колебания активных в ИК-спектрах группировок подтверждают его фазовый состав [7]. Анализ рентгенограмм полученных отжигом продуктов фторирования гематита — смесей 1, 2 и 3 подтвердил, что уже при 400 °С происходит разложение комплексных соединений железа до оксида без образования простых фторидов согласно схеме:



Разложение комплексных фторидов железа в составе смеси 4 при фторировании КШ сопровождается образованием  $\text{FeOF}$  в смеси 5, что подтверждается данными РФА. Идентификация по рентгенограмме других продуктов фторирования КШ затруднительна ввиду сложного исходного минералогического состава.

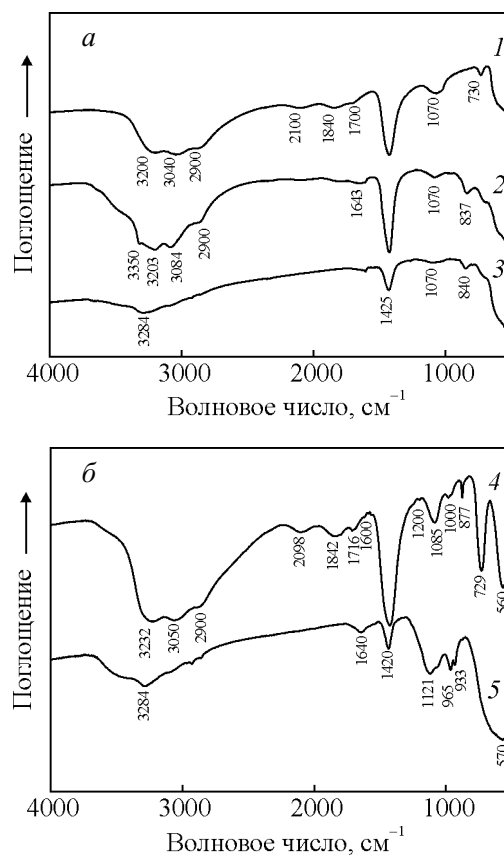


Рис. 2. ИК-спектры: а – смесей 1, 2, 3, б – смесей 4, 5.

На ИК-спектрах полученных смесей 1, 2, 4 (рис. 2) были обнаружены широкие расщепленные полосы в области поглощения  $2900 - 3350 \text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний иона аммония  $[\text{NH}_4]^+$ . Деформационные колебания иона аммония проявляются на ИК-спектрах всех продуктов глубокой узкой полосой около  $1420 - 1425 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2). Проявление этих полос значительно меньшей интенсивности на ИК-спектрах смесей 3 и 5 обусловлено присутствием некоторого количества адсорбированных ионов аммония из газообразных продуктов реакции разложения комплексных фторидов аммония.

В ИК-спектрах смеси 1, полученной при выдержке при низкой температуре  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , и термически необработанной смеси 4 легко идентифицируются полосы поглощения характерные для  $\text{NH}_4\text{F}$  —  $1840, 1700, 730 \text{ см}^{-1}$ , а также характерная для  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  полоса при  $2100 \text{ см}^{-1}$ . Присутствие этих полос указывает о присутствии или неполном реагировании исходных веществ.

Слабая широкая полоса поглощения  $1600 - 1643 \text{ см}^{-1}$  соответствует вибрационным колебаниям молекул адсорбированной воды, которые в смесях 1 и 2 накладываются на колебания иона  $[\text{NH}_4]^+$ . Полосы в интервале  $1070 - 1097 \text{ см}^{-1}$ ,  $837 - 845 \text{ см}^{-1}$  (смеси 2, 3) относятся к деформационным колебаниям свободной и связанной воды  $\text{OH}^-$ , таким образом согласно ИК-спектрам фиксируемые полосы отвечают водонасыщенным оксидным формам соединений железа [9].

Узкие слабые полосы поглощения в области от  $1000$  до  $800 \text{ см}^{-1}$  в спектре смеси 4 могут быть отнесены деформационным колебаниям связей  $\text{M} - \text{F}$  фторметаллатов, полученных при фторировании наиболее активных компонентов КШ. Кроме того обнаружено, что ИК-спектр гексафторсиликата аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_6$  с узкими высокоинтенсивными полосами  $3300, 1420, 730$  и  $560 \text{ см}^{-1}$  полностью вписывается в спектр смеси 4, полученной при фторировании КШ. Также в спектре смеси 4, кроме вышеупомянутых присутствуют валентные и деформационные колебания тетраэдрических ионов исходных соединений КШ, таких как  $\text{AlO}_2^-$  или  $\text{SiO}_2^-$ , которые проявляются среднеинтенсивной полосой в интервале  $1000 - 1100 \text{ см}^{-1}$ , что и указывает на их координацию в комплексные соединения в алюмосиликатах. Вибрационные колебания по связям  $\text{M} - \text{O}$  для  $\text{Fe} - \text{O}$  и  $\text{O} - \text{Fe} - \text{O}$  непрореагировавших соединений из состава КШ проявляются высокоинтенсивными узкими полосами выше  $560 \text{ см}^{-1}$  [2].

Колебания связей  $\text{M} - \text{F}$  простых нелетучих при температуре до  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  фторидов ( $\text{AlF}_3, \text{CaF}_2$ ) и оксифторида  $\text{FeOF}$  в спектре смеси 5 проявляются с наложением в области  $1000 - 930 \text{ см}^{-1}$ , но со сдвигом

в частотах по сравнению со спектром смеси 4. Наличие комплексного гексафторсиликата аммония по данным ИК-спектроскопии в смеси 5 не установлено.

ИК-спектроскопия подтверждает данные РФА, что реакции фторирования оксида железа в составе шлама и некоторых других элементов красного шлама ( $\text{Ca}, \text{Si}, \text{Al}$ ) начинаются при комнатной температуре. В продукте отжига смеси с КШ при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  проявляются следовые количества аммиачной группы и фиксируется оксифторид железа. Отмечено, что при отдельном взаимодействии оксида железа (III) с гидрофторидом аммония при температуре  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  также присутствуют остаточные аммиачные группы, но нет рефлексов, указывающих на наличие оксифторида железа на этой стадии.

Кроме того, было установлено, что взаимодействие  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  с  $\text{CaO}$  как с монокомпонентом, так и в составе КШ происходит уже при растирании при комнатной температуре с образованием фазы кубического флюорита  $\text{CaF}_2$ . Также можно предположить, что такие более активные компоненты КШ, как оксид кремния, оксид алюминия и некоторые другие препятствуют развитию реакции  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  с гематитом, поскольку их константы скоростей фторирования выше константы скорости фторирования оксида железа гидрофторидом аммония [10].

## Выводы

Исследованы реакции фторирования гидрофторидом аммония гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , входящего в состав КШ в виде основного минералообразующего компонента. Показано, что взаимодействии гидрофторида аммония с гематитом протекает через образование комплексных фторферратов аммония с последующим разложением до оксида и до оксифторида при фторировании КШ.

Некоторые другие компоненты КШ при взаимодействии с гидрофторидом аммония, как с активным фторирующим агентом, образуют фторо- и оксофторометаллаты аммония при низких температурах, например,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6, (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6, (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  и  $\text{CaF}_2$ . Разделение фторидных соединений элементов из состава КШ основано на возможности удаления возгонкой комплексных фторидов, например, титана и кремния.

Дальнейший интерес представляет исследование свойств и поведения ряда других компонентов красного шлама и их взаимного влияния с целью разработки технологии фторидной переработки КШ с получением ценных промышленно-значимых продуктов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Уральского отделения РАН, проект № 15-11-3-20.

## Литература

1. Сизяков В.М. Состояние и проблемы развития алюминиевой промышленности России в условиях переходного периода (литературный обзор). Цветные металлы, 2000, № 11 – 12, с. 29 – 33.
2. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. М.: Изд-во МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990, 120 с.
3. Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А. Комплексная переработка датолитового концентрата гидродифторидом аммония. Журнал неорганической химии, 2010, т. 55, № 8, с. 1235 – 1239.
4. Демьянова Л.П., Буйновский А.С., Римкевич В.С., Малицкий Ю.Н. Рациональная переработка кварцсодержащего сырья фторидным способом. Известия Томского политехнического университета, 2010, т. 317, № 3, с. 77 – 81.
5. Римкевич В.С. Изучение процессов фторидной переработки небокситовых руд. Журнал прикладной химии, 2009, т. 82, вып. 1, с. 8 – 13.
6. Пашкевич Л.А., Броневова В.А., Краус И.П. Термография продуктов глиноземного производства. Справочник. М.: Металлургия, 1983, 128 с.
7. Пягай И.Н., Пасечник Л.А., Яценко С.П. Утилизация шлама глиноземного производства. Журнал прикладной химии, 2012, т. 10, № 4, с. 231 – 237.
8. Борисов В.А., Дьяченко А.Н., Кантаев А.С. Определение оптимальных параметров сублимационной очистки гексафторосиликата аммония от примесей. Известия Томского политехнического университета, 2010, № 3, т. 317, с. 73 – 76.
9. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Монография. Пер. с англ. к.х.н. Христенко Л. В., под ред. д.х.н. проф. Пентина Ю. А. М.: Мир, 1991, 536 с.
10. Мельниченко Е.И., Масленникова И.Г., Эпов Д.Г., Буланова С. Б. Фторирование титансодержащего минерального сырья гидродифторидом аммония. Журн. прикладной химии, 1999, т. 72, № 3, с. 362–366.

## References

1. Sizjakov V.M. Sostojanie i problemy razvitiya aljuminievoj promyshlennosti Rossii v uslovijah perehodnogo perioda (literaturnyj obzor). [Item condition and problems of

development of the Russian aluminum industry during the transition period]. *Cvetnye metally — Non-ferrous metals*, 2000, no. 11 – 12, pp. 29 – 33.

2. Rakov E.G. *Khimija i tehnologija neorganicheskih fluoridov* [Chemistry and technology of inorganic fluorines]. Moscow, D.I. Mendeleev MHTI Publ., 1990, 120 p.
3. Krysenko G.F., Epov D.G., Medkov M.A. Kompleksnaya pererabotka datolitovogo kontsentrata gidrodifloridom ammoniya [Integrated processing of datolite concentrate by ammonium hydrogen difluoride]. *Zhurnal prikladnoy khimii — Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010, vol. 55, no. 8, pp. 1235 – 1239.
4. Demyanova L.P., Buynovskiy A.S., Rimkevich V.S., Malovitskiy Y.N. Razionalnaya pererabotka kvarzsoderzhashchego syrya fluoridnym sposobom. [The fluoride method of efficient processing of raw materials containing quartz]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta — News of the Tomsk Polytechnic University*, 2010, vol. 317, no. 3, pp. 77 – 81.
5. Rimkevich V.S. Izuchenie protsessov fluoridnoy pererabotki neboksitovykh rud. [Study of the processes of fluoride processing non-bauxite ore]. *Zhurnal prikladnoy khimii — Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, vol. 82, no. 1, pp. 8 – 13.
6. Pashkevich L.A., Bronevoj V.A., Kraus I.P. *Termografija produktov glinozemnogo proizvodstva. Spravochnik* [Thermography of products of alumina production. Reference]. Moscow, Metallurgija Publ., 1983, 128 p.
7. Pyagay I.N., Pasechnik L.A., Yatsenko S.P. Utilizatsiya shlama glinozemnogo proizvodstva [The recycling of sludge of alumina production]. *Zhurnal prikladnoy khimii — Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 10, no. 4, pp. 231 – 237.
8. Borisov V.A., D'jachenko A.N., Kantaev A.S. Opredelenie optimal'nykh parametrov sublimacionoj oчитki geksafторосиликата ammoniya ot primesej. [The determination of the optimal parameters of the sublimation purification from impurities of ammonium hexafluorosilicate]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta — News of the Tomsk Polytechnic University*, 2010, vol. 317, no. 3, pp. 73 – 76.
9. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4th ed., John Wiley & Sons, 1986, 245 p.
10. Mel'nichenko E.I., Maslennikova I.G., Jepov D.G., Bulanova S.B. Ftorirovanie titansoderzhashchego mineral'nogo syr'ja gidrodifloridom ammoniya [Fluorination of titanium-content mineral raw by ammonium hydrofluoride]. *Zhurnal prikladnoy khimii — Russian Journal of Applied Chemistry*, 1999, vol. 72, no. 3, pp. 362 – 366.

Статья поступила в редакцию 14.09.2015 г.

**Медянкина Ирина Сергеевна** — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91), аспирант, младший научный сотрудник, специалист в области металлургии. E-mail: lysira90@mail.ru.

**Пасечник Лилия Александровна** — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, (620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области аналитической и физической химии редких металлов. E-mail: [pasechnik@ihim.uran.ru](mailto:pasechnik@ihim.uran.ru).

**Сабирзянов Наиль Аделевич** — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, (620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91), доктор технических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией, специалист в области комплексной переработки красных шламов. E-mail: [sabirzyanov@ihim.uran.ru](mailto:sabirzyanov@ihim.uran.ru).

**Скачков Владимир Михайлович** — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, (620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91), кандидат химических наук, научный сотрудник, специалист в области металлургии. E-mail: [vms@weburg.me](mailto:vms@weburg.me).

**Яценко Сергей Павлович** — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, (620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91), доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, специалист в области комплексной переработки техногенных отходов. E-mail: [yatsenko@ihim.uran.ru](mailto:yatsenko@ihim.uran.ru).

---

## Special feature of fluorination of hematite as a part of red mud

**I. S. Mediankina, L. A. Pasechnik, N. A. Sabirzyanov,  
V. M. Skachkov, S. P. Yatsenko**

The application of a fluoride metallurgy to the red mud of alumina production with subsequent separation of the reaction products is considered in the article. The solid phase reactions of the red mud fluorination in comparison with the main mineral oxides fluorination by ammonium hydrofluoride were studied. The interaction of the red mud with  $\text{NH}_4\text{NF}_2$  starts at room temperature, the reaction product is a mixture of ammonium fluoride complexes of iron, aluminum, silicon and calcium fluoride. The exothermic effect of red mud fluorination at a temperature below 40 – 50 °C is due to dissolution of the mixture in released water and formation of  $\text{CaF}_2$ . The interaction of hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) containing in the red mud occurs through the formation of complex ammonium fluoroferrates ( $\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  and  $\text{NH}_4\text{FeF}_4$  followed by decomposition to iron (III) oxyfluoride. The study of products of isothermal annealing at a selected temperature of ammonium hydrofluoride with hematite and red mud mixtures by the methods of X-ray diffraction, infrared spectroscopy and chemical analysis made it possible to justify the sequence of chemical transformations of iron (III) compounds.

**Key words:** red mud, hematite, ammonium hydrofluoride, fluoro- and oxyfluoroferrates of ammonium.

---

**Mediankina Irina** — Federal State Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS (620990, Ekaterinburg, Pervomayskaya Str., 91), PhD student, junior researcher, expert in the field of non-ferrous metallurgy. E-mail: [lysira90@mail.ru](mailto:lysira90@mail.ru).

**Pasechnik Liliya** — Federal State Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, (Ekaterinburg, Russia) PhD (Chem), expert in the field of analytical and physical chemistry of rare metals. E-mail: [pasechnik@ihim.uran.ru](mailto:pasechnik@ihim.uran.ru).

**Sabirzyanov Nail** — Federal State Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Dr Sci (Eng), expert in the field of complex processing of red mud. E-mail: [sabirzyanov@ihim.uran.ru](mailto:sabirzyanov@ihim.uran.ru).

**Skachkov Vladimir** — Federal State Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, PhD (Chem.), expert in the field of metallurgy. E-mail: [vms@weburg.me](mailto:vms@weburg.me).

**Yatsenko Sergei** — Federal State Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, DrSci (Chem), expert in the field of complex processing of industrial waste. E-mail: [yatsenko@ihim.uran.ru](mailto:yatsenko@ihim.uran.ru).