

УДК (549.517.2+549.521.51+549.731.13) : 539.26

Перетворення гематиту та гетиту на магнетит у водному середовищі за дії мікрохвильового випромінювання

Т. С. Савченко, Н. О. Дудченко, О. Б. Брик

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М. П. Семененка, Київ, Україна,
e-mail: tetyana_savchenko@ukr.net*

Досліджено перетворення гематиту і гетиту на магнетит та зміну їх магнітних характеристик у водному середовищі. Перетворення відбувалось із використанням сульфату заліза (II) за дії мікрохвильового випромінювання із частотою 2, 45 ГГц. Процеси перетворення досліджені на прикладі гематитової, окисненої гематитової та гематит-гетитової руди. До вихідної подрібненої сировини послідовно додавали розчин солі двовалентного заліза та основи з подальшим нагрівом за температури 98 °С впродовж 125 хвилин. Фазовий склад вихідних зразків визначено за допомогою методу рентгенофазового аналізу та встановлено, що основними мінералами є гематит, гетит, кварц та каолінит. Після перетворення крім вихідних гематиту та гетиту з'являється фаза магнетиту. Магнітні характеристики до та після перетворення досліджено методом магнітометрії та показано, що після перетворення намагніченість насичення зростає в десятки разів. Результати можуть бути використані для розроблення ефективних технологій збагачення залізних руд.

Ключові слова: фазові перетворення, гематит, гетит, магнетит, рентгенофазовий аналіз, магнітометрія

Transformation of hematite and goethite to magnetite in aqueous medium under microwave radiation

T. S. Savchenko, N. O. Dudchenko, A. B. Brik

*M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU, Kyiv, Ukraine,
e-mail: tetyana_savchenko@ukr.net*

There are three main types of industrial iron ores in Kryvyi Rih basin: rich ore that are directly used in metallurgy, magnetite ore and oxidized ferruginous quartzites that need enrichment. Deposits of rich ore are depleted. Nowadays, ferruginous quartzites are the main part of all deposits of Kryvyi Rih basin. Main commercial significance of ferruginous quartzites belongs to unoxidized magnetite and magnetite-hematite types but their reserves are nearly exhausted. But, there are large reserves of oxidized iron ore available in Kryvyi Rih basin that could be used as raw material for concentrates' production. It is known that production of iron ore concentrates from poor oxidized iron ores related with various problems. Processes of transformation were studied for three types of iron ores: hematite ore, oxidized hematite ore (two samples) and hematite-goethite ore from deposits of Kryvyi Rih. Transformation of hematite and goethite, which are main mineral components of iron ore, to magnetite by heating to temperature of 98°C in aqueous Fe²⁺-containing medium under microwave radiation was investigated. Phase composition of initial samples was determined by X-ray diffraction (XRD). It was shown by XRD method that hematite ore consists of quartz and hematite, oxidized hematite ores consist of hematite and kaolinite and hematite-goethite ore consists of hematite, goethite and quartz. It was shown by XRD method that, after transformation in all obtained samples appears a phase of magnetite. Saturation magnetization of initial and obtained samples was investigated by magnetometry method. Saturation magnetization of initial samples was < 1 A·m²/kg. Saturation magnetization of obtained samples was within the range 8-30 A·m²/kg. Possible mechanisms of hematite and goethite transformation to magnetite have been described. The results could be used for the development of effective techniques of iron ores enrichment for ore concentrates creation.

Keywords: phase transformations, hematite, goethite, magnetite iron ore, X-ray diffraction, magnetometry

Вступ. Дослідження перетворення присвячена вивченню процесів відновлення іонів слабомагнітних мінералів на сильномагнітні має заліза в різних оксидах та гідроксидах заліза. велике значення для удосконалення технологій. Найчастіше ці дослідження пов'язані з збагачення залізних руд. Велика кількість праць перетворенням оксидів та гідроксидів заліза

(гематит та гетит) на магнітний мінерал – магнетит (Ghandoor at al., 2012; Jolivet at al., 1992; Mobbs at al., 2001; Nabiyouni at al., 2015).

Наприклад, автори (Mobbs at al., 2001) отримали чорний пігмент оксиду заліза з гематиту, що включає низькотемпературну реакцію у водній пульпі, в якій гематит контактує з розчинним джерелом двовалентного заліза за присутності розчинного джерела тривалентного заліза в лужному середовищі з метою переведення його в магнетит

Значна кількість публікацій (Junaidi at al., 2015; Miyuki, 2011) присвячена дослідженням, де як джерело нагріву, використовується мікрохвильове випромінювання. Наприклад, автори (Junaidi at al., 2015) отримали металеве залізо шляхом відновлення залізної руди деревним вугіллем. Деревне вугілля, як відновлювальний агент, мало фіксований склад вуглецю (89,8 %) та невелику кількість сірки. Перетворення відбувалось за дії мікрохвильового випромінювання із частотою 2450 МГц.

Незважаючи на провідне місце України з розвіданих запасів залізних руд, промислові запаси залізодобувних підприємств значно виснажені. Компенсувати зменшення розвіданих запасів і ресурсів руд залізо-кременистої формації можливо за рахунок переробки покладів бідних гематитових та гетитових руд, які є продуктами гіпергенно змінених магнетитових кварцитів. Існуючі технології створення залізорудних концентратів із бідних гематитових та гетитових руд виявляються малоефективними. Тому на даному етапі головним завданням бачиться проведення досліджень, пов'язаних з удосконаленням технологій збагачення окиснених залізних руд. Удосконалення технологій переробки руд може бути пов'язане зі зміною структури та магнітних властивостей оксидів та гідроксидів заліза, які є складовою частиною залізорудної сировини. Один із можливих шляхів удосконалення технологій створення залізорудних концентратів пов'язаний з перетворенням слабомагнітних оксидів і гідроксидів заліза (гематит, гетит) на сильномагнітний магнетит у водному середовищі за дії мікрохвильового випромінювання (Ponomarenko at al., 2013).

Мета роботи – перетворення структури та магнітних характеристик оксидів та гідроксидів заліза (гетит, гематит) у водному середовищі з

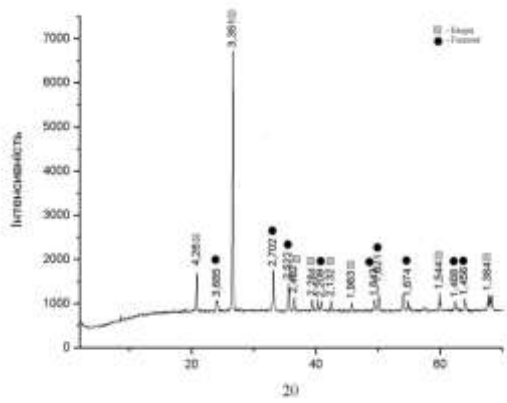
використанням сульфату заліза (II) та основи за дії мікрохвильового випромінювання.

Матеріали і методи досліджень. Основні експерименти проводились на матеріалах чотирьох зразків: зразок гематитової руди (Ю-1), зразки окиснених гематитових руд (Ю-2 і Ю-3) та зразок гематит-гетитової руди (Ю-4).

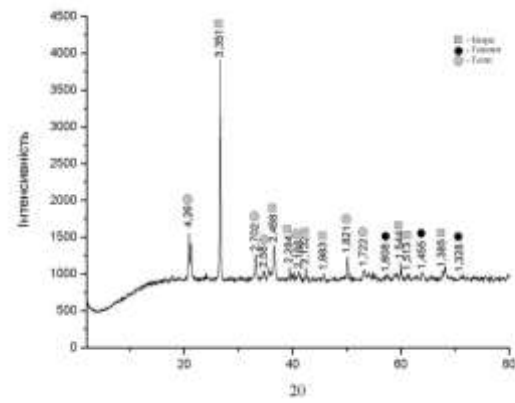
Методика перетворення. Зразок руди, масою 12 г (фракція не більше 0,1 мм) додали до 60 мл 10 % розчину сульфату заліза (II), ретельно перемішали, через 5 хв додали 72 мл гідроксиду амонію (7,5М NH₄OH). Після цього суміш нагрівали в мікрохвильовій пічці протягом 125 хв за випромінювання з частотою 2,45 ГГц. Отриманий зразок ретельно тричі промили дистильованою водою до нейтральної реакції та висушили в термостаті протягом 1 години за температури 90 °С (Ponomarenko at al., 2013).

Методи дослідження. Мінеральний склад та магнітні характеристики вихідних та отриманих зразків були вивчені методами рентгенофазового аналізу (рентгенівський дифрактометр ДРОН-3, за випромінювання CuK_α λ=1,54178 Å) та магнітометрії. Намагніченість насичення зразків у процесі перетворення вимірювали за допомогою пристрою для експресного вимірювання намагніченості руд та магнітних матеріалів (Ponomarenko at al., 2014). Криві намагніченості та намагніченість насичення визначали на магнітометрі з датчиком Холла. Калібрування приладу проводили, використовуючи еталонний зразок із відомим значенням намагніченості насичення. Як такий, використали зразок чистого нікелю, намагніченість насичення якого складає 54,4 А·м²/кг (за кімнатної температури).

Результати та обговорення. Аналіз рентгенівських дифрактограм дає можливість ідентифікувати фазовий склад вихідних зразків. Ідентифікація мінеральних фаз була проведена у відповідності з міжплощинними відстанями, визначеними за рефlekсами дифрактограм. Рефлекси на дифрактограмі зразка Ю-1 вказують на наявність у зразку кварцу та гематиту. Міжплощинні відстані зі значеннями Å: 3,68, 2,70, 2,52, 2,21, 1,84, 1,82, 1,67, 1,48 та 1,46 відповідають гематиту, а зі значеннями 4,25, 3,35, 2,46, 2,28, 2,13, 1,98, 1,54, 1,38 – кварцу (рис. 1 а).



а

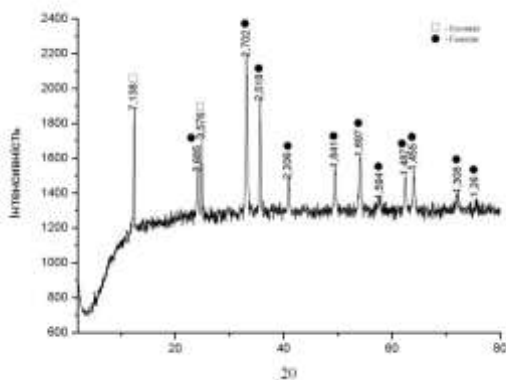


б

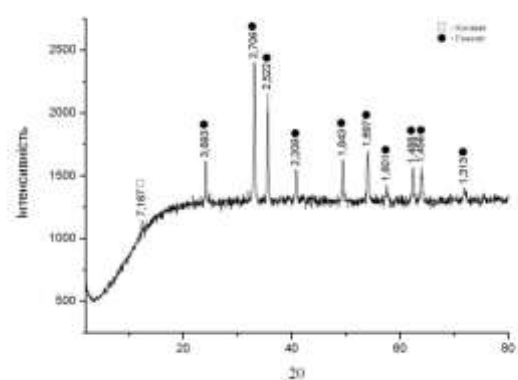
Рис. 1. Дифрактограми вихідних зразків: а – гематитової руди Ю-1 та б – гематит-гетитової руди Ю-4 Криворізького залізорудного басейну

У зразку Ю-2 (рис. 2 а) та Ю-3 (рис. 2 б) методом рентгенофазового аналізу із залізовмісних мінералів виявлено тільки гематит, який є основною складовою даних зразків. Серед другорядних мінералів виявлено невелику кількість глинистого мінералу – каолініту ($d = 7,13 \text{ \AA}$ та $7,16 \text{ \AA}$ відповідно). Основна залізовмісна фаза зразка Ю-4 за даними методу

рентгенофазового аналізу – це гетит. Також зразок містить у своєму складі кварц та невелику кількість гематиту. Міжплосинні відстані зі значеннями \AA : 3,35, 2,45, 2,28, 1,13, 1,98, 1,54, 1,51, 1,38 відповідають кварцу, зі значеннями 1,60, 1,45 та 1,32 – гематиту та 4,26, 2,70, 2,58, 2,18, 1,82, 1,72 – гетиту (рис. 1 б).



а



б

Рис. 2. Дифрактограми вихідних зразків: а – окисненої гематитової руди Ю-2 та б – окисненої гематитової руди Ю-3 Криворізького залізорудного басейну

Намагніченість насичення всіх вихідних зразків становила $M_s < 1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$.

Вихідні зразки було перетворено за допомогою методики (Ponomarenko et al., 2013). У процесі перетворення досліджено залежність намагніченості насичення зразків від часу перетворення (рис. 3).

Для всіх зразків властиве поступове початкове підвищення намагніченості після перших 20 хв перетворення. Для зразка гематит-

гетитової руди Ю-4/MV властиве стрімке зростання намагніченості насичення після 20 хв обробки, яке зберігається протягом усього процесу перетворення. Для окисненої гематитової руди Ю-3/MV різке зростання намагніченості насичення починається після 85 хв тривалості досліду та зберігається до кінця експерименту. Для гематитової руди Ю-1/MV та окисненої гематитової руди Ю-2/MV характерне поступове зростання намагніченості насичення

протягом усього експерименту. Різницю отриманих даних можна інтерпретувати таким чином. Руда Ю-4 складається з гетиту, що містить гідроксильну групу (OH), для гідратації

якої необхідно менше енергії. Всі інші руди складаються переважно з гематиту, для перетворення структури якого потрібно більше енергії.

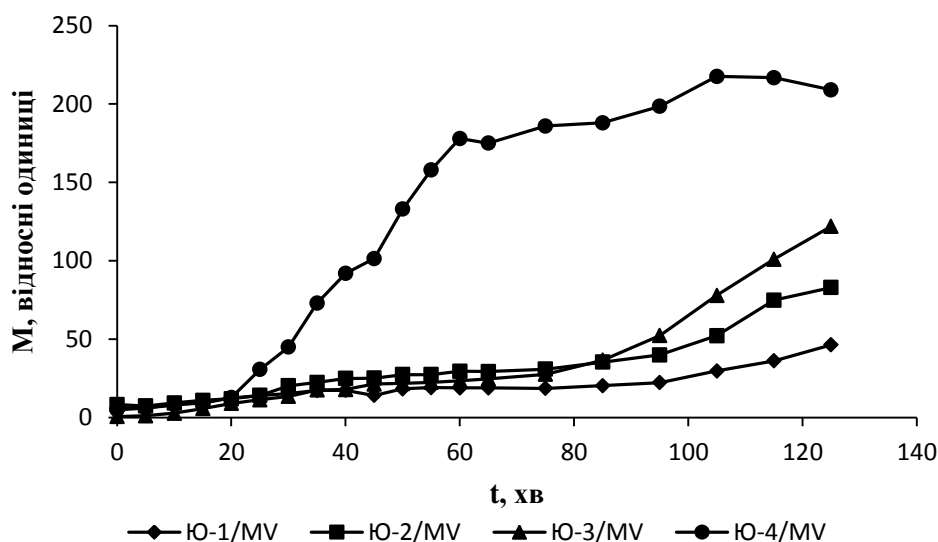


Рис. 3. Залежність намагніченості насичення перетворених зразків від часу перетворення

Після перетворення вихідних зразків у водному середовищі з використанням сульфату заліза (II) та гідроксиду амонію за дії мікрохвильового випромінювання спостерігалися значні зміни властивостей зразків. Колір зразків змінився з червоно-бурого та бурого на чорний.

За даними рентгенофазового аналізу (рис. 4) встановлено, що після перетворення зразків Ю-1 (рис. 4 а), Ю-2 (рис. 4 в) та Ю-3 (рис. 4 г) поряд із вище згаданими мінеральними фазами кварцу, гетиту та гематиту з'являється фаза магнетиту. В продуктах перетворення зразка Ю-4 основним мінералом стає магнетит, гетит та гематит зберігаються лише як домішки (рис. 4 б). Міжплощинні відстані зі значеннями Å: 4,84, 2,96, 2,53, 2,42, 1,61, 1,48 та 1,27 відповідають магнетиту. Рефлекси з відповідними значеннями міжплощинних відстаней для магнетиту властиві для всіх перетворених зразків. Ідентифікація магнетиту в перетворених зразках дещо ускладнена через те, що деякі основні рефлекси для магнетиту ($d = 2,52 \text{ Å}$ та $1,48 \text{ Å}$) майже збігаються з відповідними рефлексами для гематиту. Для цього було проведено порівняння інтенсивності рефлексів гематиту вихідних та перетворених зразків. Отримані результати показали, що інтенсивності рефлексів із міжплощинними відстанями $2,52 \text{ Å}$ та $1,48 \text{ Å}$ в перетворених зразках більші; це вказує на

наявність магнетиту. Тобто у зразку з'явилася нова фаза.

Використовуючи дані дифрактограм перетворених зразків розраховали постійну ґратки для магнетиту. Розрахунок проводився на основі головного піка, а саме (311), використовуючи співвідношення для кубічних кристалів (Cornell et al., 2003):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad (1)$$

де a – постійна ґратки кубічного кристала, d – міжплощинна відстань, hkl – індекси Міллера. Отримані значення параметрів постійної ґратки наведено в таблиці 1. Результати показують, що параметр a для зразка Ю-4/MV збігається зі стандартними значеннями для магнетиту. Параметр a для зразків Ю-1/MV та Ю-3/MV наближається до стандартних значень для магнетиту, а для зразка Ю-2/MV – до гематиту.

Відомо, що магнетит має кристалічну структуру оберненої шпінелі: $(\text{Fe}^{3+})(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$. В тетраедричній підґратці стехіометричного магнетиту розміщені катіони Fe^{3+} , в октаедричній – катіони Fe^{2+} і Fe^{3+} , охоплені електронним обміном. Співвідношення тетраедричних і октаедричних позицій становить 1:2 (Cornell et al., 2003). Зрозуміло, що при

окисненні магнетиту це співвідношення буде зменшуватись, що спричинить порушення стехіометрії даного мінералу. Згідно з (Gorski, 2009), поява у гратці вакансій викликає зменшення параметра елементарної гратки. Експериментально показано, що залежність цього параметра від величини x має лінійний характер та виражається рівнянням:

$$a = 0,1148x + 8,3396, \quad (2)$$

де x – співвідношення дво- та тривалентного заліза, a – параметр постійної гратки.

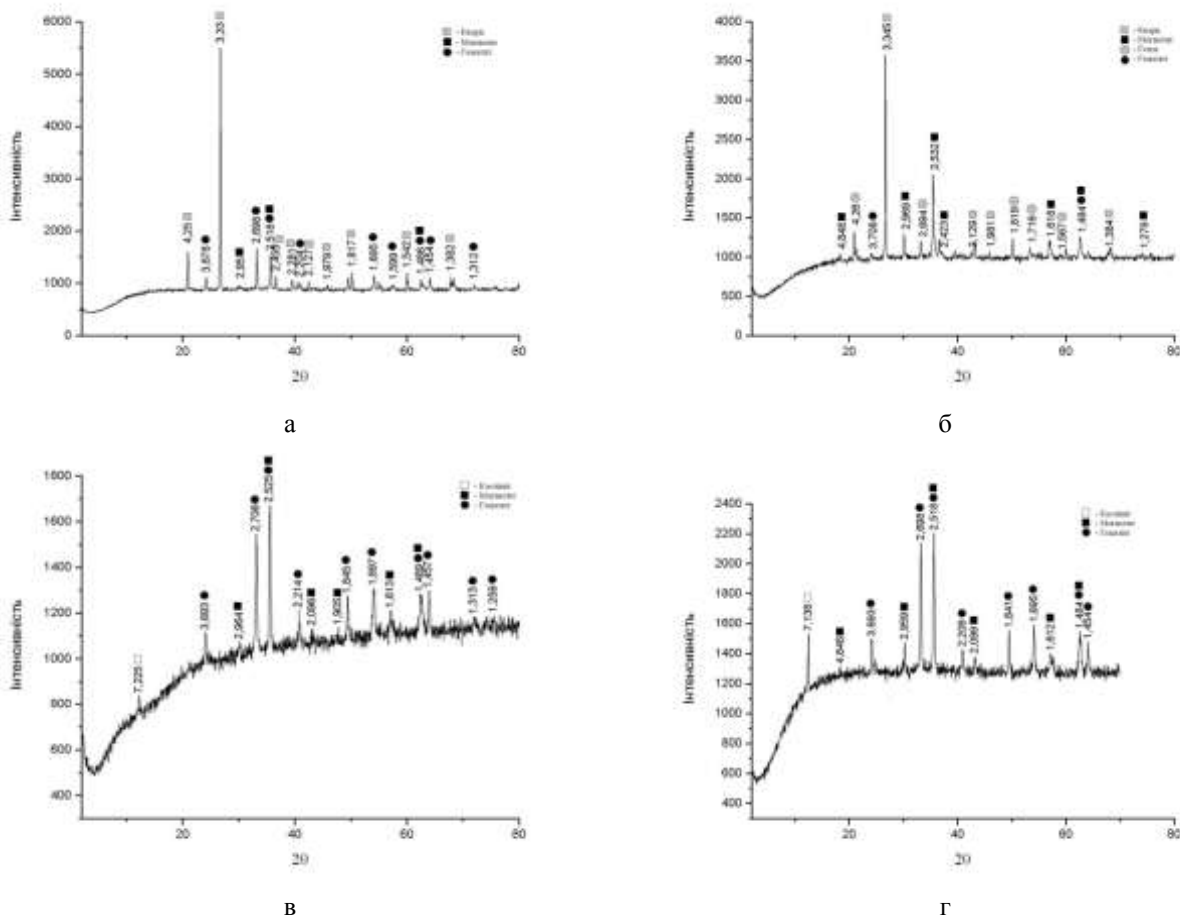


Рис. 4. Дифрактограми перетворених зразків: а – гематитової руди Ю-1/MV; б – гематит-гетитової руди Ю-4/MV; в – окисненої гематитової руди Ю-2/MV та г – окисненої гематитової руди Ю-3/MV

Таблиця 1
Порівняння постійної гратки для магнетиту в отриманих зразках зі стандартними значеннями для магнетиту та маггеміту

Постійна гратки, нм				Стандартні значення, нм	
Ю-1/MV	Ю-2/MV	Ю-3/MV	Ю-4/MV	Магнетит	Маггеміт
8,351	8,374	8,351	8,397	8,393	8,339

Співвідношення дво- та тривалентного заліза для магнетиту складає 0,5, а для маггеміту – 0. Проміжні значення відповідають твердим розчинам магнетит/маггеміт. Виходячи з отриманих параметрів постійної гратки для магнетиту в перетворених зразках розраховали

співвідношення дво- та тривалентного заліза (табл. 2).

Отримані результати показують, що співвідношення дво- та тривалентного заліза для утвореного магнетиту підвищується в послідовності зразків Ю-1/MV → Ю-3/MV → Ю-

2/MV → Ю-4/MV. Для магнетиту зразка Ю-4/MV отримано майже ідеальне співвідношення даного параметра.

Методом магнітометрії, використовуючи магнітометр із датчиком Хола, дослідили намагніченість насичення (M_s) отриманих зразків. Значення намагніченості насичення отриманих зразків наведено в таблиці 3. Криві намагніченості перетворених зразків показано на рисунку 5.

Найменше значення намагніченості насичення характерне для зразка гематитової руди Ю-1/MV та становить $8 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$. Зразки окиснених гематитових руд Ю-2/MV та Ю-3/MV характеризуються порівняно однаковими значеннями намагніченості насичення, що становлять $13 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ та $14 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$, відповідно. Найбільше значення намагніченості насичення властиве для зразка гематит-гетитової руди Ю-4/MV – $30 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$. Отримані результати

намагніченості насичення співвідносяться з розрахованим параметром x (співвідношення дво- та тривалентного заліза у гратці магнетиту).

З отриманих даних видно, що за вказаних умов нагрівання за дії мікрохвильового випромінювання за присутності солі сульфату заліза (II) та гідроксиду амонію слабонамагнітні зразки перетворюються на сильномагнітні, тобто відбувається перетворення гематиту та гетиту на магнетит. Перетворення відбувається за впливу мікрохвильового випромінювання на молекули води та гідроксильні групи (відбувається зміна їх хімічних властивостей) та іони заліза (відбувається зміна зарядного стану іонів заліза). За рахунок перенесення електронів між Fe^{2+} і Fe^{3+} і локальним нагрівом формуються частинки магнетиту.

Таблиця 2

Зразок	a , нм	x
Ю-1/MV	8,351	0.102
Ю-2/MV	8,374	0.304
Ю-3/MV	8,351	0.102
Ю-4/MV	8,397	0.505

Таблиця 3

Значення намагніченості насичення для перетворених зразків Ю-1/MV – Ю-4/MV

№	Зразок	M_s , $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$
1	Ю-1/MV	8 ± 1
2	Ю-2/MV	13 ± 1
3	Ю-3/MV	14 ± 1
4	Ю-4/MV	30 ± 1

Висновки. Розроблено ефективний спосіб перетворення слабонамагнітних мінералів (гетит, гематит) на сильномагнітні (магнетит). Перетворення структури та магнітних характеристик руд Криворізького басейну відбувається шляхом впливу мікрохвильового випромінювання за присутності солей (сульфат заліза (II)) та основи (гідроксид амонію) в діапазоні температур до $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Показано, що після даної обробки слабонамагнітні мінерали,

гетит та гематит, частково перетворюються на магнетит. Намагніченість отриманих зразків зростає в декілька десятків разів. Отримані дані можуть бути корисними для розв'язання як прикладних задач, пов'язаних із переробкою окиснених залізних руд Криворізького басейну, так і фундаментальних задач, пов'язаних із механізмами перетворення мінералів заліза.

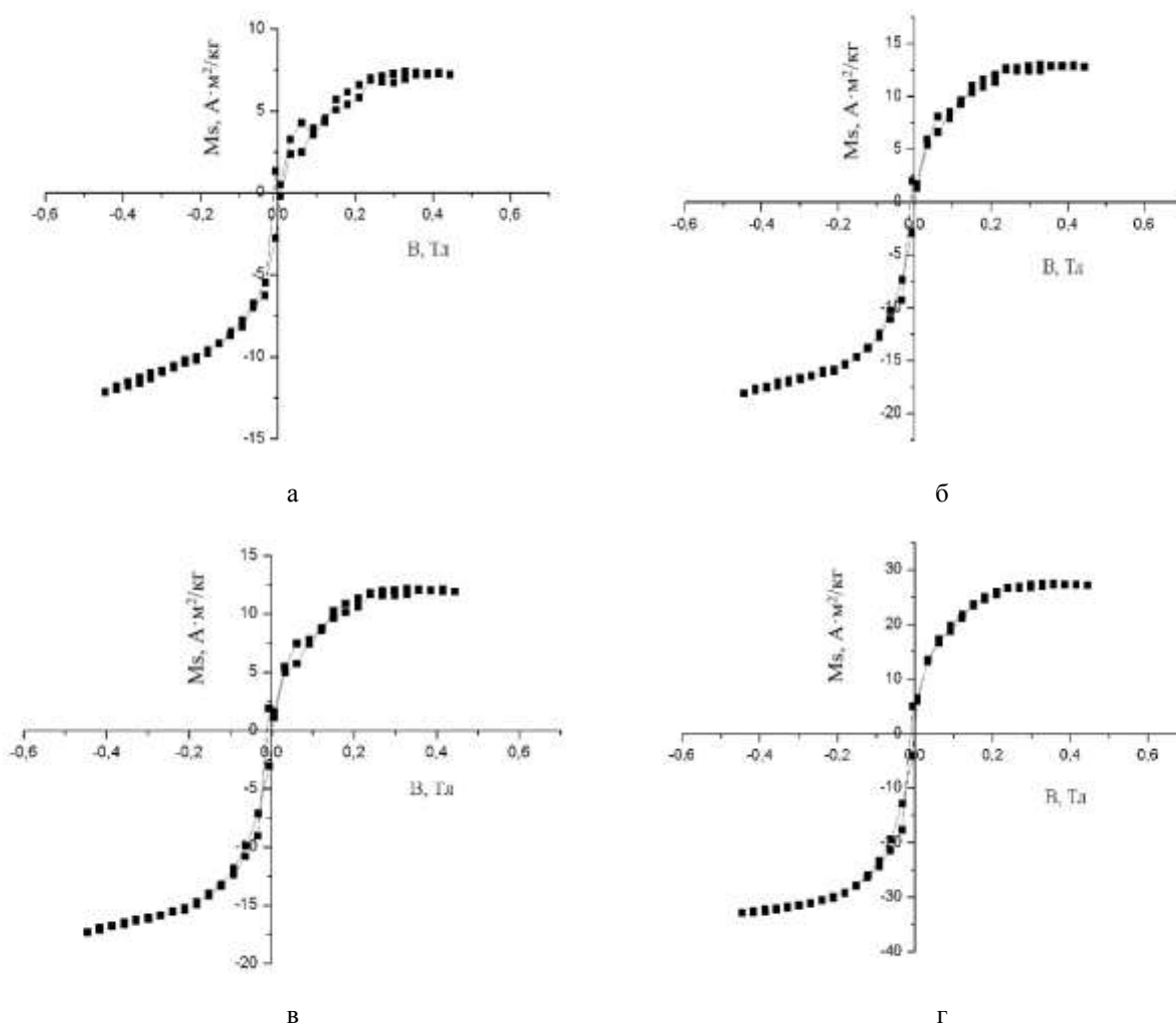


Рис. 5. Криві намагніченості перетворених зразків : а – гематитової руди Ю-1/MV; б – окисненої гематитової руди Ю-2/MV; в – окисненої гематитової руди Ю-3/MV та г – гематит-гетитової руди Ю-4/MV

Подяки. Автори вдячні кандидату геологічних наук О. О. Юшину за надані зразки для дослідження та за корисні критичні зауваження. Роботу частково фінансував Український науково-технологічний центр (проект № 6176).

Бібліографічні посилання

Cornell R. M., Schwertmann U., 2003. The Iron Oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and uses. Wiley, 664.

Gorski C. A., 2009. Redox behavior of magnetite in the environment: moving towards a semiconductor model. University of Iowa, 215.

Ghandoor H.El., Zidan H.M., Khalil M.H. 2012. Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite Nanoparticles. Int. J. Electrochem. 7, 5734-5745.

Jolivet J.P., Belleville P., Tronc E. and Livage J. 1992. Influence of Fe (II) on the formation of

the spinel iron oxide in alkaline medium. Clays Clay Miner. 40, (5) 531 – 539.

Junaidi M., Ken Ninez N. P., Pramusiwi S., Ismail I., Sungging P., 2015. Reduction of iron ore by charcoal under microwave irradiation. Proc. 40th IIER Int. Conference, Manila, Philippines, 18-21.

Miyuki Hayashi, Kyosuke Hara, 2011. Continuous pig iron making by Microwave Heating with 12.5 kW at 2.45GHz, Journal of Microwave Power and Electromagnetic energy, 45, 137–147.

Mobbs D.B., Jackson M.J., 2001. Process for the production of black iron pigments. Patent US 6302952.

Nabiyouni G., Julae M., Ghanbari D., Aliabadi P.C., Safaie N. 2015. Room temperature synthesis and magnetic property studies of Fe₃O₄ nanoparticles prepared by a simple

- precipitation method. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 21, 599-603
- Ponomarenko O.M., Brik A.B., Dudchenko N.O., Janishpol's'kij V.V., Aleksejcev Ju.O., 2014. Pristrij dlja ekspresnogo vimirjuvannja namagnichenosti rud ta magnitnih materialiv (Facility for rapid magnetization measurment of ores and magnetic materials). Patent UA 94163.
- Ponomarenko O.M., Bryk A.B., Dudchenko N.O., Yanyshpol's'kyy V.V., Yushyn O.O., 2013. Sposib peretvorennja mahitnykh vlastyvostey slabomahitnykh okyslenykh zaliznykh rud i zalizorudnykh vidkhodiv dlya mahitnoyi separatsiyi (The method of converting the magnetic properties of weakly oxidized iron ore and iron ore waste for magnetic separation). Patent UA 83530U.

Надійшла до редколегії 31.03.2017