

**О.М. Пономаренко, О.Б. Брик, Н.О. Дудченко**

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

## **СТВОРЕННЯ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПЕРЕТВОРЕННЯ МАГНІТНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СЛАБОМАГНІТНИХ ОКИСНЕНИХ ЗАЛІЗНИХ РУД В ЗВ'ЯЗКУ З УДОСКОНАЛЕННЯМ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ЗАЛІЗОРУДНИХ КОНЦЕНТРАТІВ**



*Створено нову установку для неперервної реєстрації намагніченості залізних руд в залежності від температури при їх нагріванні у відновлювальних умовах. Установка дозволяє реєструвати процеси перетворень слабомагнітних мінералів в сильномагнітні під впливом відновників та температури, а також визначати температуру Кюрі мінералів. За допомогою створеної установки показано, що нагрівання гетиту та гематиту в присутності 4 % крохмалю в діапазоні температур 300–650 °С веде до суттєвого збільшення намагніченості досліджених зразків. Методом дифракції рентгенівських променів підтверджено, що за зазначених умов структура гематиту та гетиту перетворюється на структуру магнетиту. Отримані результати надають нових можливостей для розробки ефективних технологій збагачення окиснених залізних руд.*

*Ключові слова:* магнетит, гематит, гетит, перетворення структури.

Україна займає сьоме місце в світі за запасами залізних руд, основу яких складають магнетитові та гематитові кварцити. Магнетитові кварцити легко піддаються збагаченню методом магнітної сепарації та широко використовуються для виготовлення залізорудних концентратів. На сьогодні запаси магнетитових руд значною мірою вичерпані. Бідні гематитові кварцити, що видобуваються водночас з магнетитовими кварцитами, часто непридатні для збагачення методом магнітної сепарації, а також іншими методами. Відходи збагачення складаються, займають велику площу, що породжує екологічні, економічні, та, в перспективі, соціальні проблем. За оцінками різних авторів [1], розвідані запаси окиснених залізистих кварцитів в Криворізькому залізорудному ба-

сейні складають 5 млрд. т. Але навіть тієї кількості, що наразі зберігається у відвалах та хвостосховищах (а це 240 млн. т. руди) достатньо на довгі роки роботи. Таких складованих об'ємів готової до переробки сировини немає в жодній країні світу.

Для збагачення окиснених залізних руд в промисловості використовують технологію, яка заснована на використанні відновників, а саме суміші монооксиду вуглецю та водню за значних температур (900–1450 °С) [2]. У результаті використання цієї технології з немагнітних окиснених залізних руд отримують магнітну сировину, яку потім використовують для отримання залізозмісного концентрату методами магнітної сепарації. Проте цей метод потребує значних енергетичних затрат, тому необхідно розробити нові енергетично ефективні способи перетворення слабомагнітних залізозмісних мінералів, які складуть основу но-

вих методів збагачення окиснених залізних руд. Для вирішення цієї проблеми необхідно створити лабораторні установки для дослідження процесів перетворень слабомагнітних оксидів та гідроксидів заліза в сильномагнітні оксиди заліза (магнетит) під дією різних зовнішніх впливів. Метою нашої роботи було створення діючої лабораторної установки для неперервної реєстрації намагніченості магнітних матеріалів та руд в залежності від температури при їх хімічному перетворенні у відновлювальних умовах.

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Основні експерименти проводилися на зразках гематитових та гетитових руд криворізьких родовищ. Зразки були подрібнені до розміру менше 0,1 мм.

Для дослідження перетворень структури вихідні зразки гетитових та гематитових руд ретельно перемішували з 4 % крохмалю, вміщували в кварцевий міні-реактор та проводили нагрівання—охолодження зі швидкістю 65–80 °С/хв. Нагрівання проводили до температури 650 °С.

Структурні перетворення зразків досліджували методом дифракції рентгенівських променів (дифрактометр ДРОН-3М з монохроматором) з мідним антикатодом (випромінювання  $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ).

### ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Термомагнітні дослідження виконувалися на створеній установці для вивчення перетворень слабомагнітних оксидів і гідроксидів заліза в сильномагнітні оксиди та ідентифікації магнітних фаз мінералів [4] (рис. 1). Пристрій реєструє намагніченість зразка в залежності від температури в процесі його хімічного перетворення при відновлювальних умовах та автоматично визначає температуру Кюрі, що є константою феромагнетика. Температура Кюрі однозначно пов'язана з кристалічною структурою мінералу, тому її значення може бути використане для ідентифікації магнітних мінералів в рудах та магнітних матеріалах.

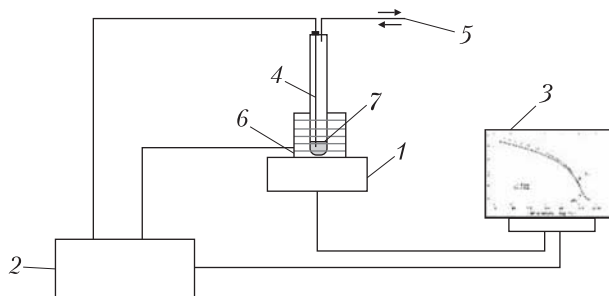


Рис. 1. Схема пристрою для дослідження магнітних фаз, магнітвпорядкованих мінералів та їх ідентифікації. Цифрами позначені компоненти пристрою, пояснення наводяться в тексті

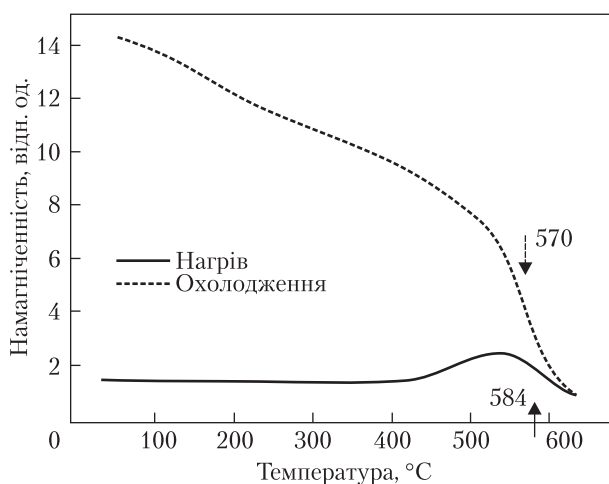


Рис. 2. Термомагнітна крива для гематитової руди з додаванням 4 % крохмалю

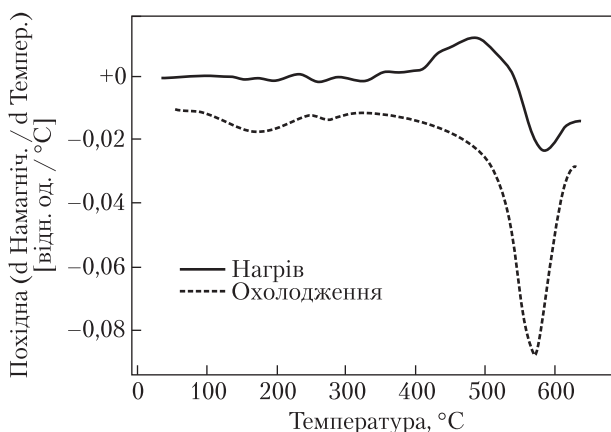


Рис. 3. Диференційна термомагнітна крива для гематитової руди з додаванням 4 % крохмалю

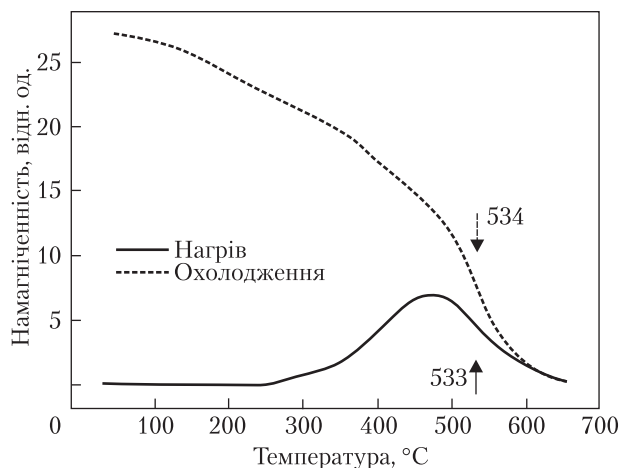


Рис. 4. Термомагнітна крива для гетитової руди з додаванням 4 % крохмалю

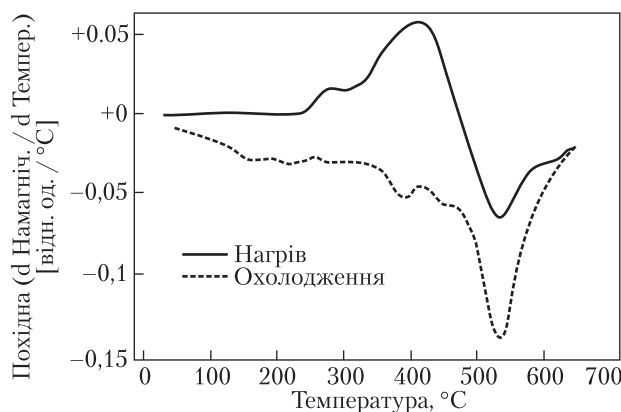


Рис. 5. Диференційна термомагнітна крива для гетитової руди з додаванням 4 % крохмалю

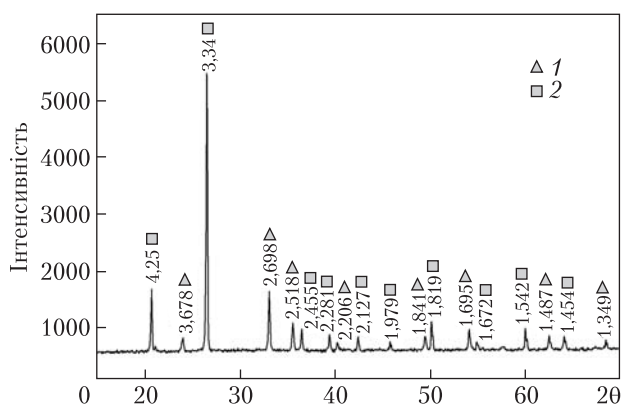


Рис. 6. Дифрактограма вихідного зразка гематитового кварциту (1 – гематит  $Fe_2O_3$ ; 2 – кварц)

Компоненти пристрою:

1. Магнітні цифрові ваги з границею зважування 210 г з відліком 0,001 г та з цифровим виходом для комунікації з комп'ютером. Пристрій використовують як вимірювальний блок сили взаємодії зразка з магнітним полем.

2. Терморегулятор цифровий для вимірювання і регулювання температури (ТРЦ 02 Універсал+). Прилад має можливість підключення до комп'ютера, роботи в мережі і реєстрації параметрів технологічних процесів.

3. Персональний комп'ютер, за допомогою якого здійснюється передача та збір даних про час, температуру (задану ТРЦ і виміряну термомпарою), а також реєстрація даних магнітних цифрових ваг. Перераховані дані обробляються за допомогою спеціальної програми, яка зберігає їх у комп'ютері.

4. Термопара на основі сплаву *хромель—капель*, яка передає виміряну температуру на терморегулятор.

5. Трубопровід для відведення речовин у газовому стані являє собою гнучку гумову трубку, що має на кінці водяний затвор.

6. Нагрівачий елемент, який являє собою соленоїд з ніхрому. Висота спіралі – 1 см, діаметр дроту – 0,8 мм. Регулюється терморегулятором та має діапазон температур від кімнатної до 650 °С.

7. Реактор зі зразком, який являє собою кварцову колбу з гумовим корком, яка має відвід для газів та отвір для термомпари. Діаметр колби – 1 см. Зразок являє собою порошкоподібну масу. Після потрібної підготовки засипається в реактор висотою приблизно 1 см (висота соленоїда).

Особливістю цієї установки є те, що для вимірювання намагніченості зразка використовується пристрій, принцип дії якого базується на вимірюванні сили взаємодії зразка з магнітним полем постійного магніту. Для цього постійний магніт на основі сплаву NdFeB нерухомо закріплюється на вимірювальному датчику блока зі стандартним цифровим виходом на комп'ютер для реєстрації сили взаємодії

зразка з магнітним полем постійного магніту. Нагрівання та охолодження зразка програмується блоком регулювання температури за допомогою програмного забезпечення комп'ютера. Обробка даних намагніченості від температури, побудова графіка залежності намагніченості від температури та визначення температури Кюрі також здійснюються за допомогою комп'ютера. Перетворення структури відбувається в кварцовому мікрореакторі, конструкція якого передбачає можливість підведення та відведення окисників та відновників в газоподібному стані. Добавка твердих окисників та відновників у необхідній кількості проводиться при підготовці зразка для дослідження. Температуру Кюрі визначають за екстремумами на кривій для першої похідної залежності намагніченості від температури.

Крива залежності намагніченості від температури для гематитової руди та відповідна їй крива першої похідної, зареєстровані за допомогою розробленої установки, наведені на рис. 2 та 3, а для гетитової руди — на рис. 4 та 5 відповідно.

Як видно з рис. 2, 3, 4 та 5, отримані дані дають можливість визначити температуру початку хімічного перетворення слабомагнітних фаз гематиту та гетиту в сильномагнітну фазу, а також намагніченість зразка після охолодження до кімнатної температури та температуру Кюрі отриманої сильномагнітної фази (стрілки на рисунках).

Показано, що в результаті перетворення структури гематитової та гетитової руди утворюється нова магнітна фаза з температурами Кюрі 570 та 530 °С відповідно. Отримані температури Кюрі близькі до температури Кюрі магнетиту (580 °С).

Аналіз рентгенівських дифрактограм до та після процесів перетворень підтверджує, що структура слабомагнітних мінералів (гематиту та гетиту) перетворилася на структуру сильномагнітного мінералу (магнетиту). Рефлекси на дифрактограмі вихідної гематитової руди, показані на рис. 6 (відповідні значення між-

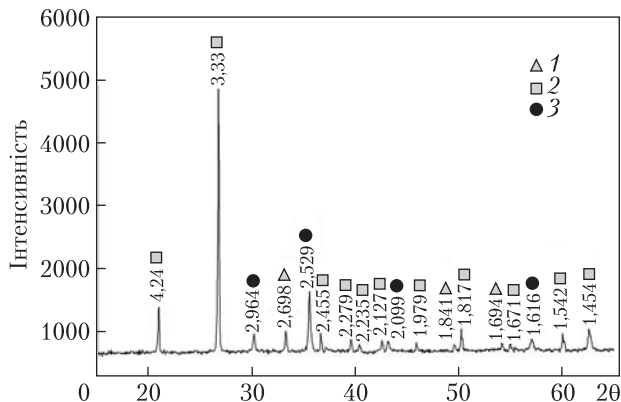


Рис. 7. Дифрактограма зразка, отриманого після перетворення структури гематиту (1 — гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 2 — кварц; 3 — магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

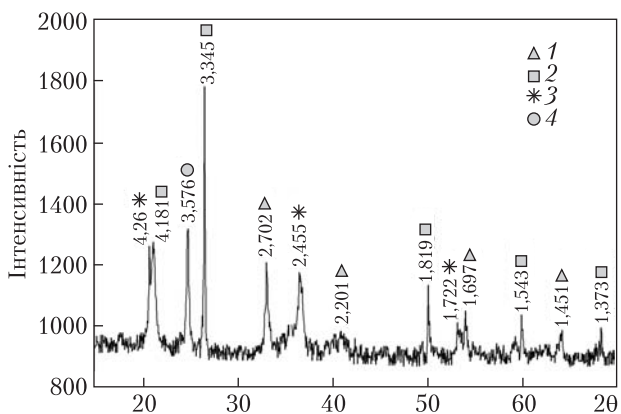


Рис. 8. Дифрактограма вихідного зразка гетитової руди (1 — гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 2 — кварц; 3 — гетит  $\gamma\text{-FeOOH}$ , 4 — каолінит)

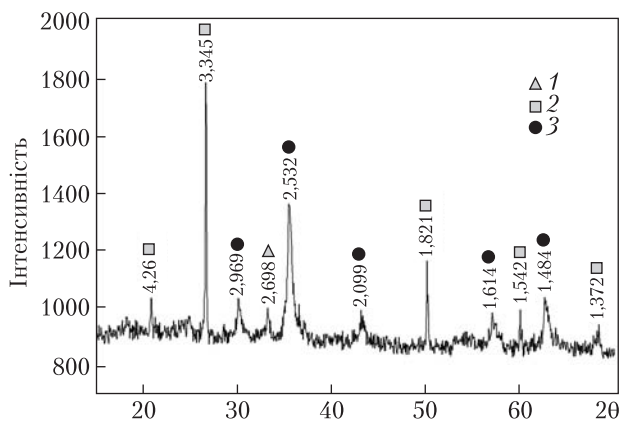


Рис. 9. Дифрактограма зразка, отриманого після перетворення структури гетиту (1 — гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 2 — кварц; 3 — магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

площинних відстаней  $d$ : для гематиту ( $\text{Å}$ ) 3,678; 2,698; 2,518; 2,206; 1,841; 1,695; 1,487 та для кварцу: 4,25; 3,34; 2,455; 2,281; 2,127; 1,979; 1,819; 1,542; 1,454), вказують на наявність у зразка гематиту та слідів кварцу. Показано, що після перетворення структури гематитової руди за допомогою створеної установки на дифрактограмі отриманого зразка (рис. 7) з'являються рефлекси магнетиту (для магнетиту значення міжплощинних відстаней  $d$  ( $\text{Å}$ ): 2,964; 2,529; 2,099; 1,616).

Рефлекси на дифрактограмі зразка гетитової руди (рис. 8) відносяться до гетиту (відповідні для гетиту значення міжплощинних відстаней  $d$  ( $\text{Å}$ ): 4,26; 455; 722), гематиту (відповідні для гематиту значення міжплощинних відстаней  $d$  ( $\text{Å}$ ): 2,702; 2,201; 1,697; 1,451), кварцу (відповідні для кварцу значення міжплощинних відстаней  $d$  ( $\text{Å}$ ): 4,181; 3,345; 1,819; 1,543; 1,373) та каолініту (відповідні для каолініту значення міжплощинних відстаней  $d$  ( $\text{Å}$ ): 3,576).

Після перетворення структури гетитової руди за допомогою створеної установки на дифрактограмі отриманого зразка (рис. 9) рефлекси гетиту зникають та з'являються рефлекси магнетиту (для магнетиту значення міжплощинних відстаней  $d$  ( $\text{Å}$ ): 2,969; 2,532; 2,099; 1,614; 1,484).

Отже, дослідження залізних руд на створеній установці показують, що в результаті нагрівання гетитової та гематитової руд в присутності 4 % крохмалю в діапазоні температур 300–650 °C відбувається перетворення структури гематиту та гетиту на магнетит.

### ВИСНОВКИ

1. Створено діючу лабораторну установку, яка дозволяє реєструвати намагніченість зразка від температури (до 650 °C) в присутності відновників та визначати температуру Кюрі зразків.

2. За допомогою створеної установки показано, що за температурної обробки (до 650 °C)

гематитової та гетитової руд в присутності відновника (крохмалю) відбувається перетворення їх структури та магнітних характеристик.

3. Створена нова установка для неперервної реєстрації намагніченості залізних руд в залежності від температури при їх нагріванні у відновлювальних умовах може бути рекомендована для розробки нових технологій збагачення окиснених залізних руд Криворіжжя та утилізації техногенних покладів залізних руд (відвали, хвостосховища).

*Робота виконана в рамках науково-технічного проекту НАН України №10 в 2014 р.*

### ЛІТЕРАТУРА

1. *Бызов В.Ф.* Разработка технологии комбинированного обогащения окисленных руд // Горная промышленность. – 2007. – № 4. – С. 30–34.
2. *Pat. US № 3954444, МПК C21B 5/06.* Process for the direct reduction of iron ores / W. Wenzel, P. Speih, F.H. Franke, B. Dreyer; 1976.
3. *Pat. України № 28424, МПК G01G 49/08.* Спосіб отримання магнетиту / Поліщук В.Ю., Дем'янчук Б.О., Поліщук І.В.; Заявл. 06.02.1997; Опубл. 16.10.2000, Бюл. № 5.
4. *Pat. України на корисну модель №94514.* Пристрій для визначення температури Кюрі та ідентифікації магнітних мінералів в рудах та магнітних матеріалах. / Янишпольський В.В., Алексейцев Ю.О., Дудченко Н.О., Вірко С.В., Пономаренко О.М., Брик О.Б.; Заявл. 28.07.2014, Опубл. 10.11.2014, Бюл. № 21.

### REFERENCES

1. *Byzov V.F.* Razrabotka tehnologii kombinirovannogo obogashhenija okislenykh rud. *Gornaja promyshlennost'*. 2007, N 4: 30–34 [in Russian].
2. *Pat. US № 3954444, МПК C21B 5/06.* Process for the direct reduction of iron ores. W. Wenzel, P. Speih, F.H. Franke, B. Dreyer, 1976.
3. *Pat. Ukrainy № 28424, МПК G01G 49/08.* Sposib otrymannja magnetytu. Polishhuk V.Ju., Dem'janchuk B.O., Polishhuk I.V. [in Ukrainian].
4. *Pat. Ukrainy na korysnu model' № 94514.* Prystrij dlja vyznachennja temperatury Kjuri ta identyfikacii' magnitnykh mineraliv v rudah ta magnitnykh materialah. Janyshpol's'kyj V.V., Aljeksejcev Ju.O., Dudchenko N.O., Virko S.V., Ponomarenko O.M., Bryk O.B. [in Ukrainian].

А.Н. Пономаренко, А.Б. Брик, Н.А. Дудченко

Институт геохимии, минералогии и рудообразования  
им. Н.П. Семеновко НАН Украины, Киев

СОЗДАНИЕ УСТАНОВКИ  
ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ МАГНИТНЫХ  
ХАРАКТЕРИСТИК СЛАБОМАГНИТНЫХ  
ОКИСЛЕННЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД, В СВЯЗИ  
С УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИЙ  
ПРОИЗВОДСТВА ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ  
КОНЦЕНТРАТОВ

Создана новая установка для непрерывной регистрации намагниченности железных руд в зависимости от температуры при их нагревании в восстановительных условиях. Установка позволяет регистрировать процессы преобразования слабомагнитных минералов в сильномагнитные под влиянием восстановителей и температуры, а также определять температуру Кюри минералов. С помощью созданной установки показано, что нагревание гетита и гематита в присутствии 4 % крахмала в диапазоне температур 300–650 °С приводит к существенному увеличению намагниченности исследуемых образцов. Методом дифракции рентгеновских лучей подтверждено, что при указанных условиях структура гематита и гетита преобразовывается в структуру магнетита. Полученные результаты открывают новые возможности для разработки эффективных технологий обогащения окисленных железных руд.

*Ключевые слова:* магнетит, гематит, гетит, преобразование структуры.

O.M. Ponomarenko, A.B. Brik, N.O. Dudchenko

M.P. Semenenko Institute  
of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation,  
NAS of Ukraine, Kyiv

DEVELOPMENT OF THE FACILITY  
FOR TRANSFORMATION OF MAGNETIC  
CHARACTERISTICS OF WEAKLY MAGNETIC  
OXIDIZED IRON ORES RELATED  
TO IMPROVEMENT OF TECHNOLOGIES  
FOR IRON ORE CONCENTRATE PRODUCTION

New facility for continuous registration of iron ore magnetization depending on temperature by heating of iron ores upon reducing conditions was created. Facility allows to register the processes of transformation of weakly magnetic minerals into strongly magnetic ones under the influence of reducing agents and temperature, as well as to determine the Curie temperature of the minerals. Using created facility it was shown, that heating of goethite and hematite in the presence of 4 % of starch in the temperature range of 300–650 °C leads to significant increase of magnetization of the samples. X-Ray diffraction confirmed that under indicated conditions the structure of hematite and goethite is transformed into magnetite structure. Obtained results open up new possibilities for the development of effective technologies for oxidized iron ore beneficiation.

*Keywords:* magnetite, hematite, goethite, structure transformation.

Стаття надійшла до редакції 22.06.15