

УДК 549.057+546.06+549.5

## Кінетичні параметри процесу відновлення гематиту до магнетиту за допомогою біомаси

В. П. Пономар, Н. О. Дудченко, О. Б. Брик

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М. П. Семененка, Київ, Україна,  
e-mail: [vitaliyponomar.vp@gmail.com](mailto:vitaliyponomar.vp@gmail.com)*

Досліджено кінетику перетворення природного гематиту на магнетит за його відновлення крохмалем за низьких температур (300–600 °С) протягом 5–30 хв. Процес перетворення супроводжувався постійним вимірюванням намагніченості протягом нагріву/охолодження за допомогою термомагнітного аналізу. Таким чином, визначили, що температура початку реакції дорівнює 350 °С, а температура Кюрі перетворених зразків (555 °С) відповідає температурі Кюрі магнетиту (580 °С). Утворення магнетиту в процесі реакції також підтверджується появою на дифрактограмах перетворених зразків рефлексів магнетиту. Намагніченість насичення перетворених зразків зросла у десятки разів до 35 А·м<sup>2</sup>/кг для зразка, перетвореного за 600 °С. Використавши отримані дані намагніченості, розрахували основні кінетичні параметри процесу та визначили, що реакція відбувається у дві стадії, які мають відмінні константи швидкості та енергію активації: перша стадія – швидке утворення та ріст зародків магнетиту на поверхні частинок гематиту; друга стадія – просування реакційної межі гематит–магнетит до центру частинки гематиту. Константи швидкості для кожної з температур та енергію активації, яка дорівнює 32 кДж/моль, розраховано для другої стадії. Отримані дані важливі для розв'язання прикладних та теоретичних задач сучасної мінералогії.

*Ключові слова: гематит, магнетит, кінетика перетворення, рентгенофазовий аналіз, магнітометрія, термомагнітний аналіз*

## Kinetics of hematite to magnetite reduction by biomass

V. P. Ponomar, N. O. Dudchenko, A. B. Brik

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

Kinetics of hematite to magnetite reduction by starch at relatively low temperatures (300–600 °C) during the time interval of 5–30 min has been investigated using the method of thermomagnetic analysis. The transformation process was accompanied by permanent measurement of magnetization of the sample. The rate of sample heating/cooling was 65°/min. It was shown that the starting temperature of the reaction was approximately 350 °C. Curie temperature of transformed samples was 555 °C corresponding to the Curie temperature of bulk pure magnetite (580 °C). According to the X-Ray diffraction data, the initial sample consisted of hematite. This sample, annealed at 400 °C, did not demonstrate magnetite reflexes; nonetheless, the magnetization of this sample increased considerably, suggesting the magnetite formation in the sample. This disagreement can be explained by a higher sensitivity of thermomagnetic analysis in comparison to X-Ray diffraction method. The samples, annealed at 500 and 600 °C, showed magnetite reflexes in addition to hematite reflexes. The raise of annealing time increased saturation magnetization of the transformed samples. The sharp increase in magnetization during the initial 5 minutes of reduction was observed for the samples annealed at 500 and 600 °C. Only a small increase in magnetization was observed for the time interval of 10–30 min for all temperatures. Saturation magnetization of transformed samples increased tenfold up to 35 A·m<sup>2</sup>/kg for the samples acquired at 600 °C. The kinetics parameters of the process were calculated using the obtained data of saturation magnetization. Two stages of the reduction reaction were determined: the first stage is the fast formation and the growth of magnetite nuclei on the surface of hematite; and second stage is the reaction interface progress towards the core of the hematite grain. The rate constants for each temperature and activation energy equal to 32 kJ/mol were calculated for the second stage of the reaction. Obtained data are essential for solving applied and theoretical problems of modern mineralogy.

*Keywords: hematite, magnetite, kinetics of transformation, X-Ray diffraction, magnetometry, thermomagnetic analysis*

**Вступ.** Створення магнітних матеріалів, залежно від розмірів зерен та хімічної чистоти, перспективний напрямок у медицині, металургії, охороні навколишнього середовища. Доцільною сировиною, яка може бути використана для отримання магнітних фаз, є відходи гірничо-

збагачувальних комбінатів, які містять велику кількість високодисперсних оксидів та гідроксидів заліза, тобто, фактично є техногенними родовищами залізвмісних мінералів. За відповідних умов (вплив відновників, температури, мікроорганізмів тощо) слабомагнітні оксиди та гідроксиди заліза (гетит, гематит) можна перетворити на сильномагнітний магнетит.

Один із методів досліджень фазових перетворень – кінетичний аналіз, який дозволяє отримати інформацію про швидкість реакції, енергію активації та зробити припущення щодо механізмів реакції. Однак дослідження кінетики фазових перетворень рідко розглядається в мінералогії. Основні кінетичні дослідження проводилися з обмеженим числом мінеральних сполук. Найбільш широко вивчалися найпростіші реакції, частина яких відбувається з виділенням газоподібних продуктів (наприклад, реакції розкладання твердих тіл). Отже, одним із перспективних напрямів мінералогії може стати дослідження кінетики мінеральних перетворень, які частково також розглядаються в матеріалознавстві, хімії та фізиці твердого тіла, а встановлення зв'язку між вищезгаданими галузями науки може стати перспективною частиною відносно нової галузі науки – технологічної мінералогії.

У літературі наведено багато даних щодо кінетики перетворення гематиту на магнетит у відновній атмосфері. Як відновники часто

використовували монооксид вуглецю, водень та вугілля. Багато авторів зазначають, що швидкість реакції відновлення гематиту газовою сумішшю контролюється хімічними процесами, тобто лімітною стадією процесу є швидкість зародкоутворення і росту зародків. Показано (Pang et al., 2009), що швидкість процесу відновлення гематитової руди в атмосфері водню за низьких температур контролюється швидкістю хімічної реакції, але з ростом температури роль дифузії зростає. Отже, механізм реакції залежить від умов експерименту, вихідної сировини, відновника та має підтверджуватися незалежними від кінетичного аналізу даними.

Енергії активації для реакції відновлення гематиту воднем мають у декілька разів більші значення, ніж для реакції з монооксидом вуглецю (табл. 1). Розраховано (Moon and Rhee, 1997), що швидкість реакції відновлення  $Fe_2O_3$  в атмосфері CO у 2-3 рази нижче, ніж в атмосфері  $H_2$ . Енергія активації для реакції відновлення руди в атмосфері чистого CO складає 19,8 кДж/моль (Moon et al., 1998). Значення енергії активації збільшується зі зменшенням парціального тиску CO в потоці газу CO і  $H_2$ . Також було встановлено, що значення енергії активації для відновлення руди в атмосфері водню дорівнює 42,1 кДж/моль. Енергії активації процесу відновлення вугіллям мають значно більші значення – до 125 кДж/моль для природного вугілля.

Таблиця 1

Енергії активації відновлення гематиту згідно з літературними даними.

Література	$E_a$ , кДж/моль	Відновник	Тип перетворення
Usenko et al., 2013	43,9	$N_2$	$\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$
Usenko et al., 2013	58,2	$N_2 + C_2H_5OH$	$\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$
Gaviria et al., 2007	98	$H_2-Ar$	$\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$
Seaton et al., 1983	38-51	$N_2$ +деревне вугілля	$\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow Fe$
Baliarsingh and Mishra, 2008	125	Природне вугілля	$\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow Fe$
Baliarsingh and Mishra, 2008	60	Деревне вугілля	$\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow Fe$
Pineau et al., 2006	76	$H_2$	$\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$
Shimokawabe, 1979	74-117	$H_2$	$\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$
Sastri et al., 1982	57	$H_2$	$\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$
Tiernan et al., 2001	96-106	$H_2$	$\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow Fe$
Moon et al., 1998	42	$H_2$	$\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow FeO, Fe_3O_4$
Moon et al., 1998	20	CO	$\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow FeO, Fe_3O_4$
Monzam et al., 2014	19	CO	$\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow FeO, Fe_3O_4$
Mondal et al., 2004	10	CO	$\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow FeO$

Дослідження кінетики відновлення гематиту стосуються, головним чином, його реакцій з газом-відновником чи вугіллям. Однак останнім часом більш актуальними стають дослідження утилізації та практичного використання біомаси, яка знаходить своє

застосування в різних галузях науки і промисловості. Виробництво синтез газу з певним співвідношенням CO/ $H_2$  шляхом газифікації біомаси може бути корисним для синтезу деяких органічних сполук, зокрема метанолу (Corbetta et al., 2014). Також біомаса та

продукти її термічної обробки можуть бути використані для металургійного процесу відновлення руд до металевого заліза (Mousa et al., 2016) та створення сорбентів із деревного вугілля для утилізації органічних та неорганічних шкідливих речовин, які містяться у водоймах (Mohan et al., 2014). Переваги використання біомаси – це відновлюваність ресурсу та енергетична ефективність його газифікації порівняно з твердими корисними копалинами. Крім того, використання біомаси не порушує балансу вуглекислого газу в атмосфері.

У попередніх працях методами термомагнітного аналізу, магнітометрії та рентгенофазового аналізу була показана можливість перетворення гематиту (Ponomar et al., 2015) та гетиту (Dudchenko and Ponomar, 2015) на магнетит за присутності крохмалю, однак кінетичний аналіз процесів відновлення крохмалем раніше не проводився.

Мета роботи – встановити закономірності перетворення гематиту на магнетит за присутності біомаси (крохмалю) *in situ* за температури 300–600 °С методом термомагнітного аналізу та визначити мінеральний склад та магнітні характеристики зразка до та після перетворення, а також кінетичні параметри процесу перетворення (константи швидкості реакції та енергію активації).

**Матеріали і методи.** Вихідний зразок представлений гематитовим кварцитом (Криворізький залізорудний басейн) з умістом заліза 62,5 %. Мінеральний склад зразка за даними дифракції рентгенівських променів представлений лише гематитом. Зразок руди подрібнений до розмірів менше 0,07 мм. Намагніченість вихідного зразка гематитової руди складала близько 0,3 А·м<sup>2</sup>/кг у полі 300 мТл.

Для перетворення зразок подрібненої руди масою 0,7–0,9 г ретельно перемішували з 4 мас.% крохмалю. Отриману суміш поміщали у кварцовий міні-реактор з обмеженим доступом кисню. Нагрів і охолодження зразка здійснювали на пристрої для реєстрації намагніченості магнітних матеріалів та руд в залежності від температури при їх хімічному перетворенні при окисно-відновних умовах (Janishpol'skij et al., 2014). Прилад дозволяє автоматичну реєстрацію намагніченості зразка в залежності від температури. Нагрів та охолодження проводили зі швидкістю 65 °/хв.

Намагніченість насичення зразків визначали до та після перетворення за допомогою пристрою для вимірювання намагніченості руд та магнітних матеріалів (Ponomarenko et al., 2014), який дозволяє вимірювати силу взаємодії зразка з неоднорідним магнітним полем. Фазовий склад зразків визначали за допомогою методу дифракції рентгенівських променів (дифрактометр ДРОН-3М) за мідного випромінювання ( $\text{CuK}_\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$ ). Ідентифікація мінеральних фаз була проведена у відповідності з міжплощинними відстанями, визначеними за рефlekсами дифрактограм.

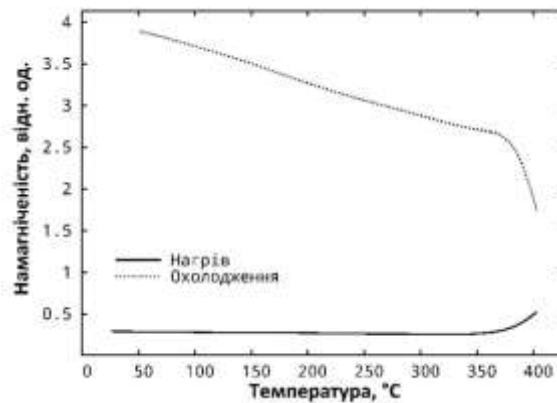
**Результати та обговорення.** *Термомагнітний аналіз.* Перетворення суміші гематиту і крохмалю здійснювали за допомогою пристрою для термомагнітного аналізу, який дає змогу отримати залежність намагніченості зразка від температури. Експериментально отримані термомагнітні криві для перетворення за температур 400, 500 та 600 °С та часу 30 хв показано на рисунку 1.

На ньому можна побачити, що початок реакції відновлення гематиту крохмалем відповідає температурі 350 °С та супроводжується підвищенням намагніченості зразка, однак більш інтенсивне зростання намагніченості спостерігається за 470 °С, що добре помітно на рисунку 1 б. Згідно з нашими попередніми дослідженнями (Ponomar et al., 2015), температура початку реакції відновлення бідної гематитової руди з кварцом відповідає 400 °С. Також у праці (Dudchenko and Ponomar, 2015) показано, що відновлення синтетичного гетиту починається за температури 250–280 °С, а гетитової руди – 420–460 °С за присутності різних вуглеводів. Автори (Gaviria et al. 2007) показали, що утворення магнетиту (ідентифіковано за допомогою методу дифракції рентгенівських променів) шляхом ізотермічного нагріву гематиту в потоці суміші Н<sub>2</sub> та Ar починається за температури 320 °С та часу нагріву від 10 хв і більше. Отже, перетворення гетиту на магнетит починається за більш низьких температур, ніж перетворення гематит–магнетит, однак домішки інших мінеральних фаз значно підвищують температуру початку реакції внаслідок екранувального ефекту.

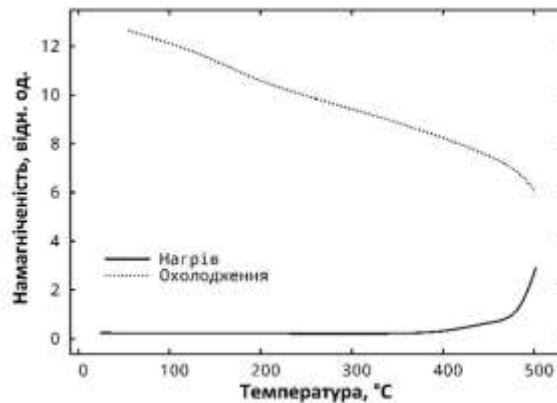
На кривій нагріву (рис. 1 в) також спостерігається зменшення намагніченості насичення після максимуму за 500 °С. Це пов'язано з інтенсифікацією теплового руху атомів у структурі новосформованої

феримагнітної фази, що супроводжується зменшенням намагніченості зі збільшенням температури до температури Кюрі ( $T_C$ ), яка відповідає фазовому переходу феримагнетик-парамагнетик. На кривій охолодження (рис. 1 в) визначено  $T_C$  отриманої фази, яка дорівнює 555 °С, що приблизно відповідає  $T_C$  магнетиту, яка дорівнює для чистого стехіометричного кристалу 580 °С (Kudrjavceva, 1988). Для інших зразків у даному випадку неможливо визначити  $T_C$ ,

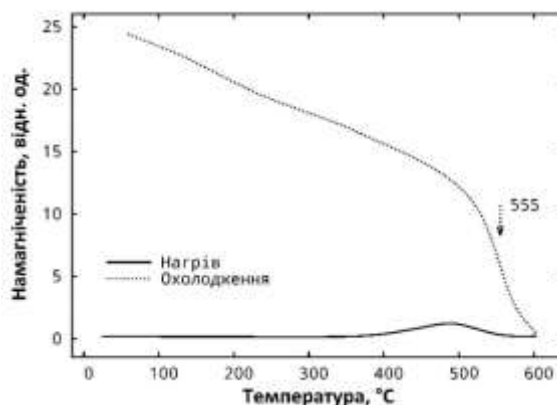
оскільки температура реакції відновлення гематиту нижча, ніж точка Кюрі утвореного магнетиту, а повторний нагрів до вищих температур спричинить подальше перетворення гематиту на магнетит. Після охолодження намагніченість зразків сильно зростає, оскільки в результаті реакції утворився магнетит, для якого характерна така залежність намагніченості від температури (Ponomar et al., 2016).



*a*



*б*



*в*

Рис. 1. Термомагнітні криві відновлення гематиту крохмалем протягом 30 хв за температур 400 °С (*a*), 500 °С (*б*), 600 °С (*в*)

*Метод дифракції рентгенівських променів.* Мінеральний склад вивчали на прикладі вихідної гематитової руди та трьох зразків, перетворених протягом 30 хв за різних температур. Для

ідентифікації мінеральних фаз експериментальні дані дифрактограм (рис. 2) порівнювали з даними дифрактограм для стандартних зразків із банку даних.

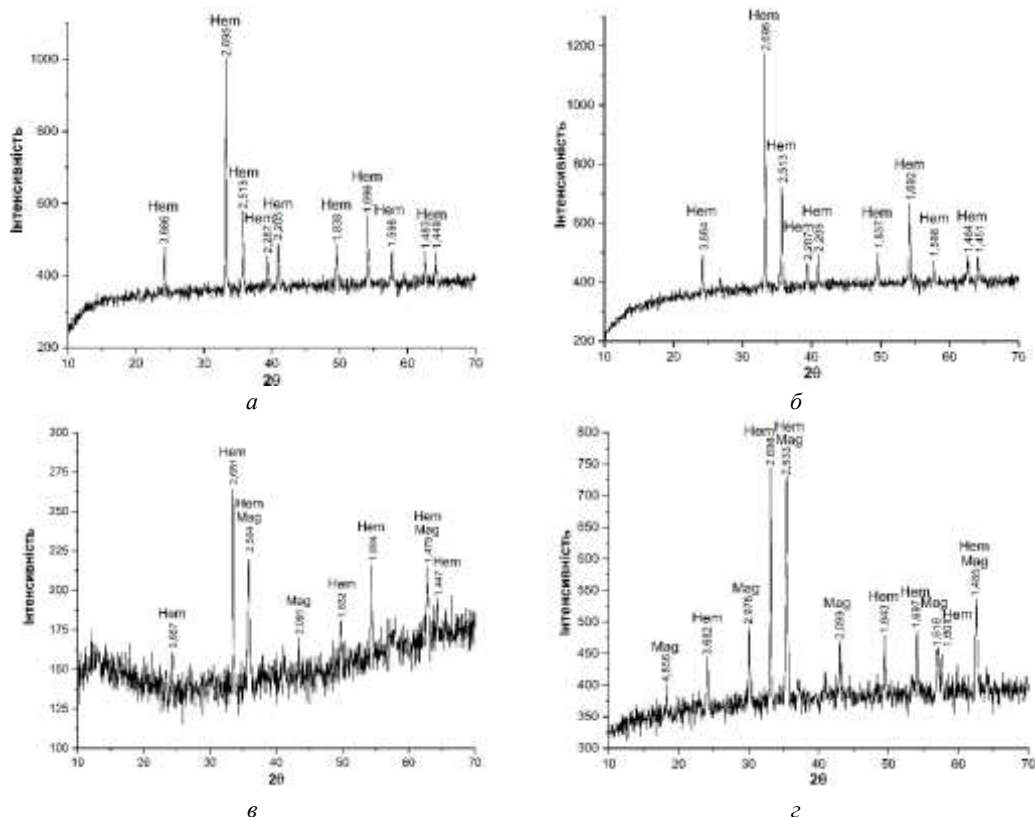


Рис. 2. Дифрактограми вихідного зразка (а) та випаленого за температури 400 °С (б), 500 °С (в) та 600 °С (г) протягом 30 хв, де Hem – гематит, Mag – магнетит

Вихідний зразок (рис. 2 а) представлений гематитом. Для зразка, випаленого за температури 400 °С, дифракційна картина не змінилася, а саме, в ньому також діагностовано лише основні десять рефлексів гематиту, як і у вихідному зразку. Однак на рисунку 1 а можна бачити, що намагніченість зразка значно зросла після перетворення, що, без сумніву, пов'язано з утворенням магнетиту. Така неузгодженість даних пояснюється більшою чутливістю термомагнітного аналізу порівняно з методом дифракції рентгенівських променів. За даними термомагнітного аналізу, перетворення гематит – магнетит починається вже за температури 350 °С, а на дифрактограмі зразка, перетвореного за 400 °С протягом 30 хв, рефлекс магнетиту відсутні. За температур 500 та 600 °С, крім гематиту, чітко ідентифікуються рефлекс магнетиту.

Ідентифікація магнетиту в суміші з гематитом методом дифракції рентгенівських променів дещо ускладнюється тим, що рефлекс

магнетиту з максимальною інтенсивністю (311) майже збігається з рефлексом гематиту (110). Для того, щоб прослідкувати факт утворення магнетиту для всіх зразків, зроблено порівняння інтенсивності цього рефлексу на дифрактограмі з максимальним рефлексом (104), який відповідає лише гематиту. Співвідношення інтенсивності дифракційного рефлексу гематиту (104) до рефлексу (110), який збігається з рефлексом (311) для магнетиту, показало, що у вихідному зразку співвідношення найбільше і зменшується з підвищенням температури. Оскільки співвідношення цих рефлексів у вихідному зразку відповідає відсутності магнетиту, для всіх перетворених зразків це співвідношення вказує на наявність магнетиту та на збільшення його кількості зі збільшенням температури синтезу.

*Магнітометрія.* Крім температурної залежності відносної намагніченості, виміряно питому намагніченість насичення перетворених зразків. Вимірювання проводили для кожного зразка, що був перетворений за температур 400,

500 та 600 °C та часу 5, 10, 15, 20, 25 та 30 хв (рис. 3). Нуль на осі абсцис та ординат не відповідає реальному нульовому часу реакції та намагніченості, оскільки перетворення, за

даними термомагнітного аналізу, починається уже за температури 350 °C, тому нуль був уведений для зручності обробки даних.

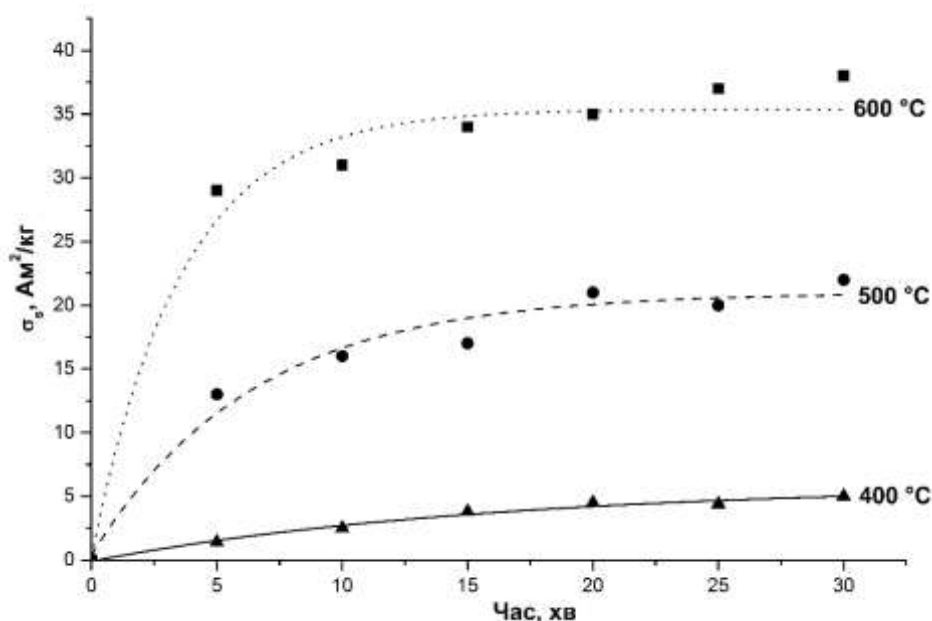


Рис. 3. Залежність намагніченості насичення отриманих зразків від часу випалу за різних температур

За температури 400 °C спостерігається поступове збільшення намагніченості насичення зразка до 5 А·м<sup>2</sup>/кг в інтервалі 5–30 хв, порівняно з початковою намагніченістю, яка становила менше 1 А·м<sup>2</sup>/кг. Це пов'язано з утворенням магнетиту на поверхні окремих частинок гематиту. Підвищення температури реакції до 500 °C зумовлює більш різке збільшення намагніченості перетвореного зразка, приблизно до 13 А·м<sup>2</sup>/кг вже протягом перших 5 хвилин. У випадку збільшення часу реакції до 30 хв за температури 500 °C намагніченість збільшується лише до 20 А·м<sup>2</sup>/кг. Підвищення температури експерименту до 600 °C викликає збільшення намагніченості перетвореного зразка протягом усього часового інтервалу порівняно з експериментами, проведеними за температур 400 та 500 °C. Найінтенсивніша реакція для ізотерми 600 °C також відбувається під час перших 5 хв, де намагніченість збільшується до 28 А·м<sup>2</sup>/кг. Подальше збільшення часу реакції до 30 хв можна охарактеризувати поступовим зростанням намагніченості перетвореного зразка до 37 А·м<sup>2</sup>/кг.

Отже, інтенсивна реакція відновлення гематиту крохмалем відбувається протягом перших 5 хв, після чого на поверхні частинок

гематиту утворюється шар магнетиту, який, імовірно, уповільнює реакцію, ускладнюючи взаємодію гематиту з відновником. Ступінь перетворення залежить як від часу, так і від температури реакції.

Для кінетичного аналізу використано значення намагніченості насичення отриманих зразків, оскільки досліджувана реакція є реакцією типу  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ , де слабомагнітний гематит із намагніченістю менше 1 А·м<sup>2</sup>/кг перетворюється на магнетит, намагніченість насичення якого, згідно з (Kudrjavceva, 1988), дорівнює 92 А·м<sup>2</sup>/кг. Отже, намагніченість насичення відповідає «ступеню перетворення» ( $\alpha$ ) реакції згідно з рівнянням:

$$\alpha = \frac{\sigma_s(t, T)}{\sigma_s^{\max}}, \quad (1)$$

де  $\alpha$  – ступінь перетворення гематиту на магнетит,  $\sigma_s(t, T)$  – намагніченість зразка для певного часу та температури,  $\sigma_s^{\max}$  – максимальна, експериментально отримана для цього зразка, намагніченість насичення. Тобто параметр  $\alpha$  можна визначити як відношення кількості магнетиту в зразку утвореному за

конкретний час і за конкретної температури, до максимальної кількості магнетиту, який може утворитися з вихідного зразка.

Відповідно до рисунка 3, намагніченість зразків, головним чином, зростає протягом перших 5 хв реакції. Потім реакція уповільнюється за рахунок утвореного шару магнетиту, який ускладнює окисно-відновну взаємодію гематиту і відновника. Отже, реакція відбувається у дві стадії, які мають відмінні константи швидкості та енергії активації: 1) швидке утворення та ріст зародків магнетиту на поверхні частинок гематиту; 2) просування реакційної межі гематит–магнетит до центру частинки гематиту. Отримані нами дані характеризують тільки другу стадію реакції, тому подальший кінетичний аналіз буде стосуватися безпосередньо другої стадії.

Використовуючи отримані значення намагніченості насичення, розраховали ступінь перетворення зразків, який, з метою розрахунку констант швидкості, був описаний за допомогою моделі Аврамі–Єрофєєва та відповідного рівняння:

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = kt, \quad (2)$$

де,  $\alpha$  – ступінь перетворення,  $k$  – константа швидкості реакції і  $t$  – час. Рівняння Аврамі–Єрофєєва часто використовується для опису експериментальних даних кінетики топохімічних реакцій. Результати математичної обробки експериментальних даних за допомогою рівняння (2) наведені на рисунку 4. Рівняння Аврамі–Єрофєєва дозволяє розрахувати константу швидкості реакції ( $k$ ) незалежно від припущень стосовно механізму реакції (Vest, 1988). У праці (Shimokawabe et al., 1979) кінетику відновлення гематиту воднем вивчено за допомогою термогравіметричного аналізу (ТГА), а константи швидкості перетворення гематиту на магнетит також були розраховані за допомогою рівняння Аврамі–Єрофєєва. Автори (Pang et al., 2009) за допомогою ТГА вивчили кінетику відновлення гематиту в атмосфері водню та зробили висновок, що за низької температури швидкість відновлення в основному контролюється швидкістю хімічної реакції, тобто найкраще описується за допомогою моделі Аврамі–Єрофєєва.

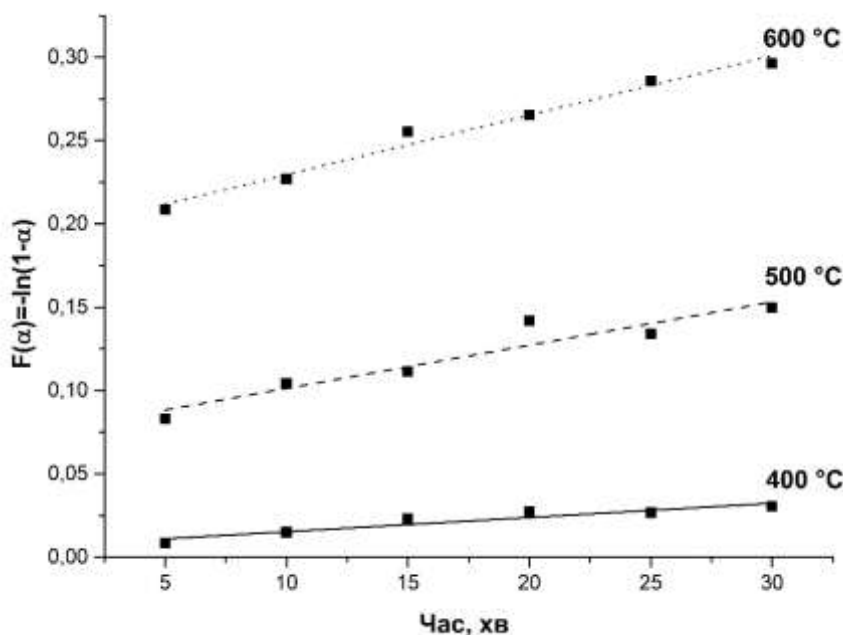


Рис. 4. Залежність кінетичної функції «ступінь перетворення» від часу за різних температур для відновлення гематиту до магнетиту крохмалем

Константа швидкості реакції відповідає тангенсу нахилу прямої, що характеризує залежність кінетичної функції «ступінь перетворення» від часу (рис. 4). В результаті розрахунків отримано значення констант

швидкості реакції перетворення гематиту на магнетит для діапазону температур 400–600 °C, які наведені у табл. 2 (відповідно до моделі Аврамі–Єрофєєва).

За температури 400 °С просування реакційної межі гематит–магнетит відбувається досить слабо, тому константа швидкості тут найменша. У разі підвищення температури до 500 °С процес перетворення гематиту на

магнетит прискорюється у три рази. За температури 600 °С реакція, що супроводжується просуванням реакційної межі за рахунок утворення магнетит, відбувається найшвидше.

Таблиця 2

Константи швидкості реакції перетворення гематиту на магнетит за присутності крохмалю

$T, ^\circ\text{C}$	$k, \text{хв.}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
400	0,0009	32
500	0,0026	
600	0,0036	

Отже, константа швидкості просування реакційної межі гематит–магнетит до центру частинки гематиту збільшується зі збільшенням температури реакції. За температур 400 °С цей процес відбувається повільно, тобто теплової енергії недостатньо, щоб забезпечити ефективну взаємодію між гематитом і відновником через новоутворений шар магнетиту. Збільшення температури до 500 та 600 °С значно прискорює реакцію.

Фундаментальною характеристикою кінетики будь-якого процесу є енергія активації, визначити яку можна експериментальним шляхом із залежності Арреніуса, тобто залежності логарифму константи швидкості ( $\ln k$ ) від температури ( $1/T$ ) в градусах Кельвіна. Відповідно до наведеної на рисунку 5 залежності Арреніуса, енергія активації дорівнює 32 кДж/моль.

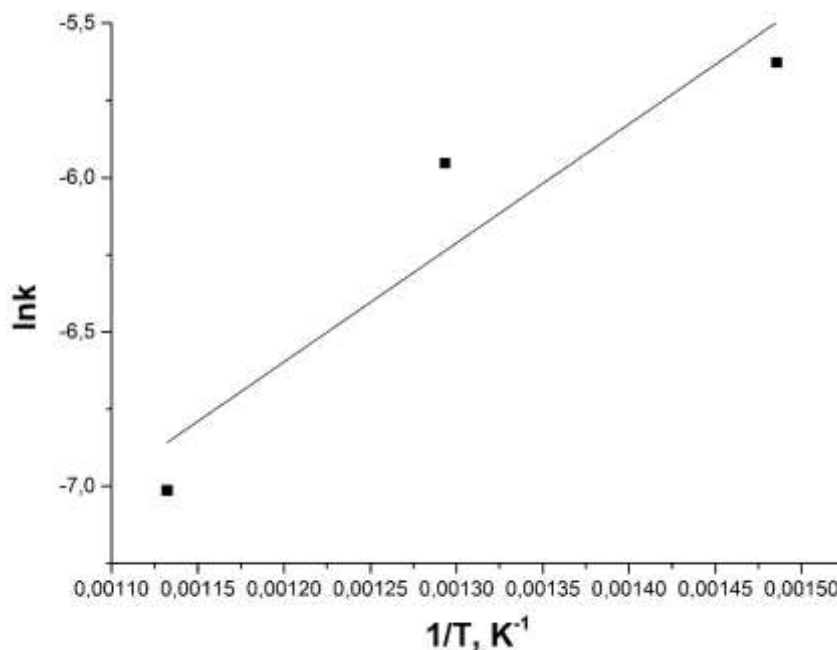


Рис. 5. Залежність Арреніуса для процесу перетворення гематиту на магнетит за присутності крохмалю за температур 400 – 600 °С

Визначена енергія активації характеризує процес просування реакційної межі гематит–магнетит за рахунок утворення магнетиту в діапазоні температур 400–600 °С, за умови коли частинки гематиту уже покриті деяким шаром магнетиту. Тобто це енергія необхідна для ефективної взаємодії гематиту і відновника через цей шар.

**Висновки.** Відновлення гематиту крохмалем починається вже за температури 350 °С, що супроводжується підвищенням намагніченості зразка. В результаті реакції утворюється магнетит із температурою Кюрі 555 °С. Утворення магнетиту підтверджується появою на дифрактограмах основних рефлексів магнетиту за температур 500 і 600 °С, а



відсутність рефлексів за температури 400 °C пояснюється меншою чутливістю методу дифракції рентгенівських променів порівняно з термомагнітним аналізом.

За даними магнітометрії, намагніченість насичення перетворених зразків, що відповідає ступеню перетворення зразків, збільшується зі збільшенням часу термообробки. Для температур 500 і 600 °C характерне різке збільшення намагніченості протягом перших 5 хв реакції, подальша інкубація викликає поступове зростання намагніченості для всіх температур.

На основі отриманих даних зроблено припущення, що реакція відбувається у дві стадії, які мають відмінні константи швидкості та енергію активації. Перша характеризується швидким утворенням та ростом зародків магнетиту на поверхні частинок гематиту. Друга – просуванням реакційної межі гематит–магнетит до центру частинки гематиту. Отже, реакція з часом уповільнюється за рахунок утвореного шару магнетиту на поверхні частинок гематиту, що ускладнює взаємодію гематиту і відновника.

Кінетичний аналіз даних показав, що просування реакційної межі гематит–магнетит сильно залежить від температури реакції. Тобто для ефективної взаємодії окисника і відновника необхідна значна теплова енергія. Розрахована для цього процесу енергія активації склала близько 32 кДж/моль.

Отримані дані важливі для встановлення закономірностей перебігу окисно-відновних реакцій у залізозмісних мінералах і рудах.

**Подяки.** Цю роботу частково фінансував Український науково-технологічний центр (проект № 6176).

### Бібліографічні посилання

Baliarsingh S.K., Mishra B., 2008. Kinetics of iron ore reduction by coal and charcoal: a thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of bachelor of technology in metallurgical and materials engineering, Rourkela, 35.

Corbetta M., Manenti F., Soares F., Ravaghi-Ardebili Z., Ranzi E., Pirola C., Buzzi-Ferraris G., Pierucci S., 2014. Mathematical modelling of coal and biomass gasification: comparison on the syngas H<sub>2</sub>/CO ratio under different operating conditions. *Comput. Aided Chem. Eng.* 33, 1668–1673. doi:10.1016/B978-0-444-63455-9.50113-6

Dudchenko N.O., Ponomar V.P., 2015. Phase transformation of goethite into magnetite by reducing with carbohydrates. *Dnipropetr. Univ. Bull. Ser.: Geol. geogr.* 23(1), 24–32. doi:10.15421/111504

Gaviria J.P., Bohe A., Pasquevichc A., Pasquevicha D.M., 2007. Hematite to magnetite reduction monitored by Mossbauer spectroscopy and X-ray diffraction. *Physica B*, 389, 198–201. doi:10.1016/j.physb.2006.07.056

Janishpol'skij V.V. Aleksejcev Ju.O., Dudchenko N.O., Virko S.V., Ponomarenko O.M., Brik O.B., 2014. Pristrij dlja viznachennja temperaturi Kjuri ta identifikacii magnitnih mineraliv v rudah ta magnitnih materialah. [Facility for Curie temperature determination and identification the magnetic minerals in the ores and magnetic materials]. Patent UA № 94514.

Kudrjavceva G.P., 1988. Ferrimagnetism prirodnyh oksidov. [Ferrimagnetism of iron oxides]. M.: Nedra, 232 (in Russian).

Mohan D., Sarswat A., Sik Ok Y., Pittman Jr C.U., 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. *Bioresour. Technol.* 160, 191–202. doi:10.1016/j.biortech.2014.01.120

Monazam E.R. Breault R.W., Siriwardane R., 2014. Reduction of hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) to wustite (FeO) by carbon monoxide (CO) for chemical looping combustion. *Chem. Eng. J.* 242, 204–210. doi:10.1016/j.cej.2013.12.040

Mondal K. Lorethova H., Hippo E., Wiltowski T., Lalvani S.B., 2004. Reduction of iron oxide in carbon monoxide atmosphere—reaction controlled kinetics. *Fuel Process. Technol.* 86, 33–47. doi:10.1016/j.fuproc.2003.12.009

Moon I.J. Rhee C.H., Min D.J., 1998. Reduction of hematite compacts by CO-H<sub>2</sub> gas mixtures. *Steel Research Int.* 69, 302–306. doi:10.1002/srin.199805555

Moon I.J. Rhee C.H., 1997. Reduction of hematite compacts by H<sub>2</sub>–CO gas mixtures. *Proc. TMS Annual Meeting*, 9–13 Feb. 1997, Orlando, FL, Minerals Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, 649.

Mousa E. Wang C., Riesbeck J., Larsson M., 2016. Biomass applications in iron and steel industry: An overview of challenges and opportunities. *Renew. Sustainable Energy Rev.* 65, 1247–1266. doi:10.1016/j.rser.2016.07.061

- Pang J. Guo P., Zhao P., Cao C., Zhang D., 2009. Influence of size of hematite powder on its reduction kinetics by H<sub>2</sub> at low temperature, J. Iron Steel Res. Int. № 16(5), 07–11. doi:10.1016/S1006-706X(10)60002-7
- Pineau A. Kanari N., Gaballah I., 2006. Kinetics of reduction of iron oxides by H<sub>2</sub>: Pt. I: Low temperature reduction of hematite. Thermochem. Acta. 447, 89–100. doi:10.1016/j.tca.2005.10.004
- Ponomar V.P. Grechanovskij A.E., Brik A.B., Jushin A.A., Ljutoev V.P., Savchenko T.S., 2015. Termomagnetnyye issledovanija preobrazovanija gematita v magnetit s ispol'zovanijem krahmala. [Thermomagnetic investigations of hematite transformations to magnetite with the use of starch]. Mineralog. zhurnal.(Ukraine), 37(2), 37–45 (in Russian).
- Ponomar V.P. Dudchenko N.O., Brik O.B., 2016. Termomagnetni vlastivosti gematitu ta magnetitu zalizistih kvarcitiv Krivoriz'kogo basejnu. [Thermomagnetic properties of hematite and magnetite of iron quartzite of Kryvbas]. Precedence of X international scientific conference «Problems of theoretical and applied mineralogy, geology, and metallogenic of mining regions », Kryvyi Rih, Ukraine, 24-26 November, 129–135 (in Ukrainian).
- Ponomarenko O.M. Brik O.B., Dudchenko N.O., Janishpol's'kij V.V., Aleksejcev Ju.O., 2014. Pristrij dlja ekspertnogo vimirjuvannja namagnichenosti rud ta magnitnih materialiv [Facility for rapid magnetization measurement of ores and magnetic materials]. Patent UA № 94163.
- Sastri M. Viswanath R., Viswanathan B., 1982. Studies on the reduction of iron-oxide with hydrogen. Int. J. Hydrogen Energy, 7, 951–955. doi:10.1016/0360-3199(82)90163-x
- Seaton C.E. Foster J.S., Velasco J., 1983. Reduction kinetics of hematite and magnetite pellets containing coal char. Transactions ISIJ, 23, 490 – 496. doi:10.2355/isijinternational1966.23.490
- Shimokawabe M. Furuichi R., Ishii T., 1979. Influence of the preparation history of alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on its reactivity for hydrogen reduction. Thermochem. Acta, 28, 287–305. doi:10.1016/0040-6031(79)85133-3
- Tiernan M.J. Barnes P.A., Parkes G.M.B., 2001. Reduction of iron oxide catalysts: the investigation of kinetic parameters using rate perturbation and linear heating thermoanalytical techniques. J. Phys. Chem. B, 105, 220–228. doi:10.1021/jp003189
- Usenko A.E. Pan'kov V.V., Sobeskij A.S., 2013. Tverdofaznyj sintez magnetita iz gematita v vosstanovitel'noj atmosfere parov jetilovogo spirta. [Solid-phase synthesis of magnetite from hematite in a reducing atmosphere of ethanol vapor]. Vestnik BGU, 3(2), 16–21 (in Russian).
- Vest A., 1988. Himija tverdogo tela. Teorija i prilozhenija: V 2-h ch. Ch. 1: Per. s angl. [Solid state chemistry and its application]. M.: Mir, 547 (in Russian).

*Надійшла до редколегії 12.04.2017*