

УДК 549.731.13.057 : 544.178

**О.М. Пономаренко¹, В.П. Іваницький¹,
О.Б. Брик¹, Н.О. Дудченко¹, Е.В. Польшин²**

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: ndudchenko@igmof.gov.ua

² Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Вернадського, 36

ПЕРЕТВОРЕННЯ ПРИРОДНИХ ОКСИДІВ ТА ГІДРОКСИДІВ ЗАЛІЗА З АНТИФЕРОМАГНІТНОЮ СТРУКТУРОЮ В ФЕРИМАГНІТНІ ОКСИДИ ЗАЛІЗА ТЕРМІЧНИМ ВІДНОВЛЕННЯМ ІОНІВ ЗАЛІЗА КРОХМАЛЕМ

За допомогою методів РФА, магнітних вимірів та мессбауерівської спектроскопії досліджено перетворення (омагнічування) гематиту та гетиту — мінеральних складових окиснених залізних руд — у магнетит шляхом їх термічної обробки в діапазоні температури 300—650 °С у присутності крохмалю. Процеси омагнічування вивчені на прикладі багатой залізослюдко-мартитової руди та бурого залізняку із криворізьких родовищ. Два зразки були представлені сумішшю кварцу і гематиту, третій — кварцу, гематиту і гетиту. Присутність антиферомагнітних мінералів в окиснених залізних рудах істотно знижує рентабельність їх використання для виготовлення рудних концентратів, а також погіршує екологічні проблеми залізородних регіонів через збільшення об'єму відходів. Показано можливість ефективного перетворення мінералів з антиферомагнітною структурою в магнетит. Вихід реакції перетворення залежить від співвідношення мінеральних складових у вихідній сировині та активності кожної із них у реакції відновлення іонів Fe^{3+} . Гетит, порівняно з гематитом, характеризується меншою енергією активації реакції відновлення Fe^{3+} в його структурі. Результати можуть бути використані під час розробки ефективних технологій збагачення залізних руд для виготовлення рудних концентратів.

Ключові слова: мессбауерівська спектроскопія, окиснені залізні руди, відновлення Fe^{3+} в присутності крохмалю, перетворення гематиту і гетиту в магнетит, енергія активації, технологія збагачення залізних руд.

Вступ. Підвищення ефективності використання залізних руд, зменшення відходів їх цільового використання та шкідливого впливу на довкілля передбачають постійне вдосконалення та впровадження прогресивних технологій їх перероблення та збагачення. Забезпечення найбільш повного та комплексного перероблення мінеральної сировини може бути пов'язано зі зміною структури та магнітних властивостей залізовмісних мінералів — складових відповідних руд. Ці характеристики мінералів під впливом зовнішніх факторів (термічні, радіаційні, ультразвукові та магнітні поля, тиск, окисно-відновне середовище, мікроорганізми і т. д.) можуть бути докорінно змінені [1, 3—7

та ін.]. Процеси трансформації структури та магнітних характеристик суттєво залежать від розміру частинок, хімічного складу, особливостей кристалічної ґратки вихідних мінералів та фізико-хімічних умов. Підвищення рентабельності переробки високодисперсних окиснених залізних руд для підготовки рудних концентратів та зменшення об'єму технологічних відходів можуть бути досягнуті завдяки впровадженню розробленого нами способу омагнічування складових цих руд (оксидів і гідроксидів заліза з антиферомагнітною структурою) для магнітної сепарації шляхом їх термічної обробки в присутності крохмалю [10]. Деякі результати вивчення застосування цього способу перетворення нанорозмірних природних та синтетичного гетитів (α - $FeOOH$) — мінералів з антиферомагнітною структурою — в фе-

© О.М. ПОНОМАРЕНКО, В.П. ІВАНИЦЬКИЙ,
О.Б. БРИК, Н.О. ДУДЧЕНКО, Е.В. ПОЛЬШИН, 2014

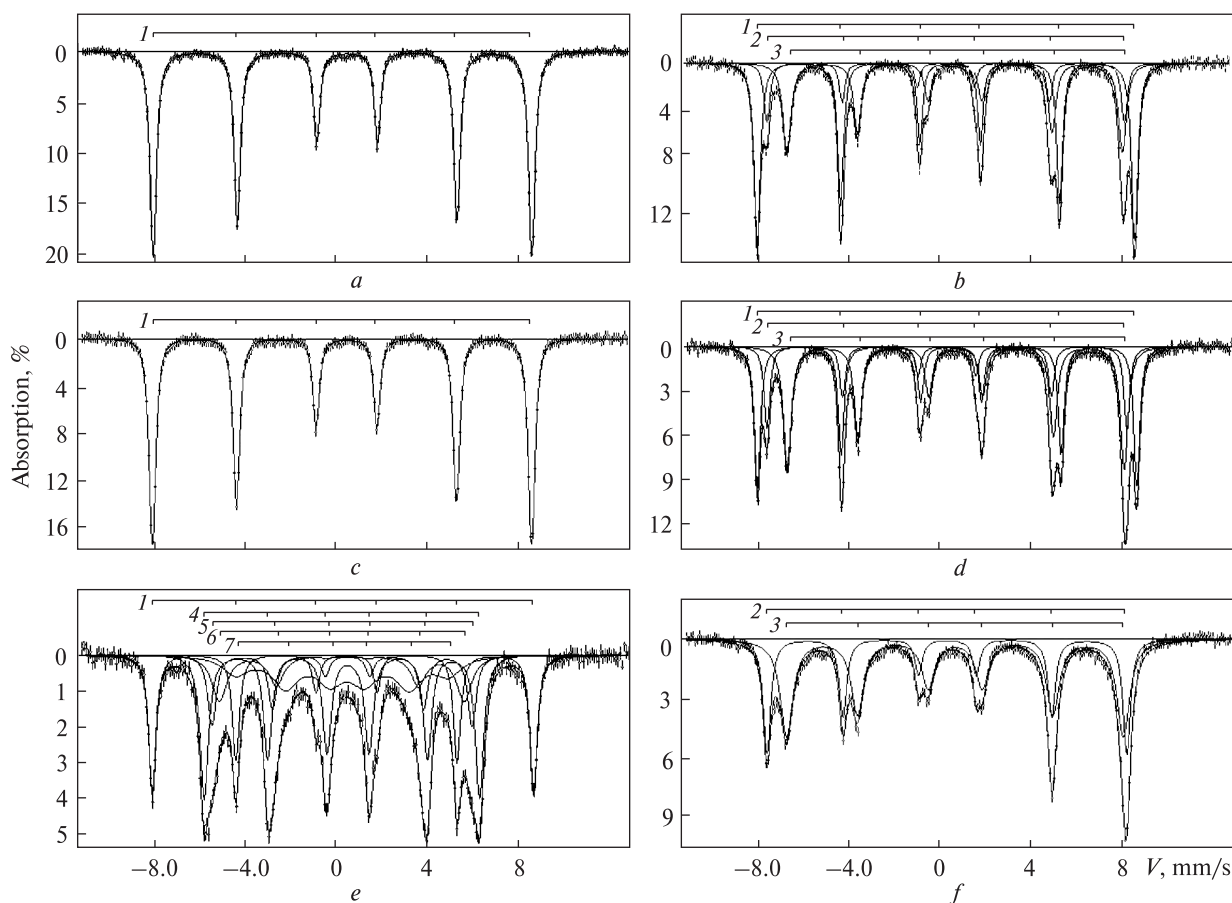
римагнітні магнетити (Fe_3O_4) опубліковані у роботі [8].

Мета роботи — дослідження впливу певної термічної обробки з крохмалем на фазовий склад та магнітні характеристики зразків багатой залізолюдко-мартитової руди та бурого залізняка із криворізьких родовищ, які складають значну частину відходів залізорудної сировини.

Зразки та методи їх дослідження. Зразки 1 і 2 багатой залізолюдко-мартитової руди представлені частинками розміром менше 0,07 мм. Після відбору в зр. 1 і 2 сильномагнітних частинок мокрим магнітним способом на сепараторі за $B = 0,12$ та $0,5$ Тл вони містили 62,5–63,5 та 62,5 % Fe відповідно. Зразок 3 — бурий залізняк верхнього горизонту залізорудного родовища, розмір частинок — $<0,1$ мм. Термічна обробка зразків проведена в присутності крох-

малу в діапазоні температури 300–650 °С. Для цього наважку ~300 мг ретельно змішували з крохмалем (3 % від загальної ваги зразка) і піддавали термообробці у кварцовому мініреакторі. Проводили нагрів і охолодження зі швидкістю 60–70 °С за хвилину до досягнення постійної намагніченості цільового продукту. Для вивчення зразків застосовано методи: 1) рентгенівського фазового аналізу (РФА) — діагностика фаз; 2) магнітометрії — визначення намагніченості насичення (M_s); 3) мессбауерівської (ядерної гамма-резонансної) спектроскопії на ядрах ^{57}Fe — визначення залізовмісних фаз, валентного, координаційного і магнітного стану катіонів заліза в структурах фаз, що співіснують.

Експериментальні результати та їх обговорення. Результати мінералогічної ідентифікації фаз



МС багатих залізолюдко-мартитових руд та бурого залізняка вихідних (*a, c, e*) та омагнічених (*b, d, f*) зр. 1, 2, 3 відповідно. Шітками над спектрами показано положення ліній секстетів поглинання діагностованих фаз: 1 — гематиту; 2, 3 — іонів Fe^{3+} в тетраедричних (A) та суми іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} , охоплених електронним обміном, в октаедричних (B) позиціях структури магнетиту відповідно; 4–7 — гетиту

Mössbauer spectra of initial (*a, c, e*) and transformed (*b, d, f*) samples 1, 2, 3, respectively, of rich micaceous martite ore and brown iron ore. Position of the absorption sextets of diagnosed phase is shown by dash lines above the spectra: 1 — hematite; 2, 3 — Fe^{3+} ions in tetrahedral (A) position and sum of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions, that are covered by electron exchange in octahedral (B) positions of magnetite, respectively; 4–7 — goethite

методом РФА та вимірів намагніченості насичення вихідних та термооброблених зразків наведені в табл. 1.

Діагностику фаз проводили, відповідно до [11], за міжплощинними відстанями, визначеними за базальними рефlekсами дифрактограм.

Визначення намагніченості насичення виконано на магнітометрі з сенсором Холла. Калібрування приладу проведено з використанням еталонного зразка чистого нікелю, намаг-

ніченість насичення якого за кімнатної температури становила $54,4 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$.

Із табл. 1 видно, що після термообробки зразків у них поряд з фазами, властивими для вихідних зразків (гематит, гетит, кварц), з'являється феромагнетик (магнетит). Він є причиною різкого збільшення значень M_s продукту і розширює можливості використання магнітної сепарації.

Мессбауерівські спектри (МС) отримані на установці постійних прискорень з використанням джерела ^{57}Co в матриці хрому за кімнатної температури експозиції зразків. Обробка МС виконана за допомогою програми *Univem2*, що реалізує метод найменших квадратів. Інтенсивності ліній поглинання в секстетях магнітного розщеплення попарно 1—6, 2—5 і 3—4 ми вважали однаковими, а півширини всіх шести ліній прирівнювались.

Отримані МС представлені на рисунку, а їхні параметри наведені у табл. 2.

МС вихідних зр. 1 і 2 (рисунок, а, с) представлені одним секстетом магнітного розщеплення (1), який на підставі порівняння його параметрів з літературними даними [9, 12] віднесений нами до резонансного поглинання гамма-квантів на ядрах Fe^{3+} у структурі гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Таблиця 1. Фазовий склад зразків за даними РФА та результати вимірів їхньої намагніченості насичення M_s
Table 1. The phase composition of the samples according to the XRD data and results of their saturation magnetization M_s measurements

Зразок	Фазовий склад зразків	$M_s, \text{A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$
1	Гематит, кварц	<1
1*	Гематит, магнетит, кварц	47
2	Гематит, кварц	<1
2*	Гематит, магнетит, кварц (сліди)	51
3	Гематит, гетит, кварц (~50 %)	<1
3*	Магнетит, кварц	33

Примітка. * — після термообробки.

Note. * — after thermal treatment.

Таблиця 2. Параметри МС багаті залізолудко-мартитової руди, бурого залізняка та їх омагнічених аналогів
Table 2. Mössbauer spectra parameters of rich micaceous martite ore, brown iron ore and their transformed analogues

Зразок	Фаза (позиція)	$H_{\text{вн}}, \text{кЕ}$	ІЗ, мм/с	КР, мм/с	$\Gamma, \text{мм/с}$	$S, \%$	S_A/S_B
1	Гематит	516	0,38	0,20	0,33	100	—
1*	Гематит	516	0,38	0,19	0,31	51,9	—
	Магнетит (A)	488	0,28	0,01	0,28	15,3	0,47
	(B)	458	0,67	0,00	0,40	32,8	
2	Гематит	516	0,38	0,19	0,35	100	—
2*	Гематит	516	0,38	0,18	0,31	38,2	—
	Магнетит (A)	490	0,28	0,00	0,30	19,7	0,47
	(B)	459	0,67	0,00	0,40	42,1	
3	Гематит	517	0,37	0,15	0,37	21,9	—
	Гетит (1)	373	0,37	0,25	0,43	24,2	—
	(2)	352	0,38	0,27	0,45	20,6	—
	(3)	331	0,37	0,24	0,79	12,7	—
	(4)	288	0,37	0,23	1,36	20,6	—
3*	Магнетит (A)	489	0,29	0,02	0,39	37,6	0,60
	(B)	458	0,64	0,01	0,68	62,4	

Примітка. $H_{\text{вн}}$ — внутрішнє магнітне поле на ядрі заліза; ІЗ — ізомерний зсув відносно α -заліза; КР — квадрупольне розщеплення; Γ — напівширина ліній поглинання; S — відносна площа компоненти. Похибка вимірів $H_{\text{вн}} \pm 5 \text{ кЕ}$, ІЗ, КР, $\Gamma \pm 0,03 \text{ мм/с}$, $S \pm 5 \%$; * — термооброблені зразки.

Note. $H_{\text{вн}}$ — inner magnetic field on iron nucleus; ІЗ — isomeric shift in respect of α -iron; КР — quadrupole splitting; Γ — half-width of absorption lines; S — relative area of the component. Measurement error $H_{\text{вн}} \pm 5 \text{ кЕ}$, ІЗ, КР, $\Gamma \pm 0,03 \text{ мм/с}$, $S \pm 5 \%$; * — thermally treated samples.

МС термооброблених зр. 1* і 2* (рисунок, *b*, *d*) апроксимовані сумою трьох секстетів резонансного поглинання, перший з яких (1) з максимальним значенням $H_{\text{вн}} = 516$ кЕ, аналогічно спектрам вихідних зразків, пов'язаний нами з гематитом, а інші, слабо розділені секстети 2 і 3, віднесені до резонансного поглинання гамма-квантів ядрами іонів Fe^{3+} в тетраедричних (*A*) та іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} в октаедричних (*B*) позиціях структури магнетиту (Fe_3O_4) [9, 12, 13]. Утворення магнетиту є результатом термічного відновлення іонів Fe^{3+} у присутності крохмалю та перебудови антиферомагнітної структури гематиту в феримагнітну структуру магнетиту. При цьому внесок магнетиту в сумарні площі МС зр. 1* та 2* складає 48,1 і 61,8 % відповідно. Якщо коефіцієнти резонансного поглинання різновалентних іонів заліза в структурах діагностованих мінералів однакові, то ці цифри відповідають концентраціям заліза в них. Збільшення співвідношення магнетит/гематит у зр. 2 може бути пов'язано зі зменшенням в ньому вмісту кварцу (табл. 1). Збільшення виходу магнетиту корелює зі збільшенням значення M_S у зр. 2. За співвідношенням площ тетра- та октаедричної компонент спектра $S_A/S_B = 0,47$, близьким до значення, властивого стехіометричному магнетиту (0,5), отримані в процесі термообробки магнетити мають склад, близький до стехіометричного.

МС вихідного зр. 3 (рисунок, *e*) апроксимовано сумою п'яти секстетів магнітного розщеплення. Перший з них, за аналогією зі зр. 1 і 2, відповідає резонансному поглинанню Fe^{3+} у структурі гематиту. Його внесок у остаточний спектр складає ~22 %. Параметри чотирьох інших секстетів характерні для дисперсних гетитів з обводненою структурою, де вода знаходиться в проміжному між хімічнозв'язаним та адсорбованим стані [9]. Кристалохімічну формулу їх можна записати як $\alpha\text{-FeOON}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Внесок гетиту в сумарний МС домінує і становить ~78 %. Відомі результати апроксимації обводнених гетитів чотирма секстетами, один із яких пов'язується з основною конфігурацією ближнього оточення Fe^{3+} (три O^{2-} і три ОН-групи), а три інші — з різномовірним виникненням трьох конфігурацій за рахунок слабких водневих зв'язків з молекулами води одного, двох і трьох іонів кисню [2].

МС зр. 3* (рисунок, *f*) апроксимовано сумою двох секстетів магнітного розщеплення,

параметри яких відповідають резонансному поглинанню на ядрах катіонів заліза в тетра- і октаедричних позиціях структури магнетиту. Це свідчить про повне перетворення залізозмісних фаз з антиферомагнітною структурою — гематиту і гетиту — в феримагнітний магнетит. Більшу реакційну здатність гетиту до перетворення в магнетит, порівняно з гематитом, ми пов'язуємо з присутністю в його структурі молекул води та ОН-груп. Ще одним з чинників цього може бути збільшення вагової кількості крохмалю по відношенню до залізозмісних мінералів у вихідній суміші (табл. 1).

Збільшення співвідношення S_A/S_B до рівня 0,6 в МС магнетиту зр. 3*, порівняно з його значенням для стехіометричного магнетиту (0,5), може бути спричинено: 1) окисненням Fe^{2+} в октаедричних позиціях; 2) ізоморфними заміщеннями типу $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Me}$ (метал) в октаедричній підгратці. Оскільки значення магнітного розщеплення в спектрі материнського гематиту (517 кЕ) є максимальним, другий чинник має мінімальний вплив. Це означає, що головним чинником збільшення співвідношення S_A/S_B в МС магнетиту зр. 3* є окиснення заліза в октаедричних позиціях. Найменше значення M_S , порівняно зі зр. 1* і 2*, пояснюється впливом кварцу, вміст якого складає ~50 % від загальної ваги зр. 3* (табл. 1).

Висновки. За допомогою методів РФА, магнітних вимірів і мессбауерівської спектроскопії досліджено перетворення (омагнічування) мінералів з антиферомагнітною структурою — гематиту та гетиту — в феримагнітний магнетит шляхом їх термічної обробки (нагрів мінеральної речовини в діапазоні 300—650 °С) у присутності крохмалю.

Зразками слугували багаті залізослюдокартитові руди та бурий залізняк із криворізьких родовищ. Два вивчених зразки були представлені сумішшю кварцу і гематиту, третій — кварцу, гематиту і гетиту. Присутність цих антиферомагнітних мінералів в окиснених залізних рудах суттєво знижує рентабельність їх використання для створення рудних концентратів, а також створює додаткові екологічні проблеми залізрудних регіонів внаслідок збільшення об'єму відходів.

Показано можливість ефективного перетворення антиферомагнітних мінералів у магнетит. Вихід реакції перетворення залежить від співвідношення мінеральних складових у вихідній сировині та активності кожної із них. За

означених умов омагнічування гетиту характеризується меншою енергією активації процесу, ніж гематиту.

Оптимізація досліджуваного процесу омагнічування потребує подальшого детального вивчення чинників, які впливають на його ефективність (розмір наночастинок, дефектність структури, надлишковий вміст кисню, ОН-груп та хімічно зв'язаної води, параметри процесу термообробки).

Результати можуть бути використані у процесі розробки ефективних технологій збагачення залізних руд для створення рудних концентратів.

Роботу виконано в рамках науково-технічного проекту НАН України № 11 в 2014 р. та спільного наукового проекту НАН України та Російського фонду фундаментальних досліджень 2014 р. № 15-05-14 (У).

ЛІТЕРАТУРА

1. Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Елшанский В.А., Иванецкий В.П. Влияние условий осаждения гидроксидов железа (III, II) на фазовый состав, морфологию частиц и свойства осадков // Неорган. материалы. — 2000. — **36**, № 4. — С. 431—439.
2. Гендлер Т.С., Кузьмин Р.Н., Уразабаева Т.К. Исследование эффекта Мессбауэра в гидрогетите // Кристаллография. — 1970. — **21**, вып. 4. — С. 774—781.
3. Иванецкий В.П., Иванов Б.Н., Ракович Ф.И. Магнетит-гематитовые реакции на контакте с урановыми минералами в натриевых метасоматитах-альбититах // Минерал. журн. — 1992. — **14**, № 3. — С. 40—48.
4. Иванецкий В.П., Матяш И.В., Коваль В.Б., Вознюк П.О. Влияние облучения на превращения гематита в гидротермальных растворах // Минерал. журн. — 1984. — **6**, № 4. — С. 32—36.
5. Коваль В.Б., Иванецкий В.П., Матяш И.В., Вознюк П.О. Экспериментальное изучение взаимодействия гематита с карбонатными растворами // Геол. журн. — 1984. — **44**, № 3. — С. 110—114.
6. Мухамедгалиева А.Ф., Иванецкий В.П., Экономова Л.Н. Изменение валентного состояния железа и намагниченности железистого кварцита, облученного светом лазера на CO_2 // Химия высоких энергий. — 1994. — **28**, № 4. — С. 373—375.
7. Пашкова Е.В., Иванецкий В.П., Белоус А.Г., Елшанский В.А., Дидух И.Р. Влияние условий получения гидроксидов железа (II) на фазовый состав осадков и форму их микрочастиц // Укр. хим. журн. — 1995. — **61**, № 5. — С. 7—10.
8. Пономаренко А.Н., Брик А.Б., Дудченко Н.А., Лютоев В.П., Силаев В.И. Преобразование наноразмерного природного гетита в магнетит при восстановлении ионов железа крахмалом // Тез. IV Междунар. конф. "Наноразмерные системы. Строение, свойства, технологии (НАНСИС-2013)" (Киев, 19—22 нояб. 2013). — Киев, 2013. — С. 105.

9. Пономаренко О.М., Иванецкий В.П., Брик О.Б., Дудченко Н.О. Властивості природних, синтетичних та біогенних оксидів і гідроксидів заліза за даними месбауерівської спектроскопії. — К. : Наук. думка, 2013. — 159 с.
10. Пат. UA 82527 U. Спосіб омагнічування слабomagнітних окислених залізних руд і залізородних відходів для магнітної сепарації з використанням відновлювальних джерел сировини / О.М. Пономаренко, О.Б. Брик, Н.О. Дудченко, В.В. Янишпольський, О.О. Юшин ; Опубл. 12.05.2013, Бюл. № 15.
11. ASTM. Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. — Philadelphia, 1946—1969.
12. Bauminger R., Cohen S.G., Marinov A., Ofer S. Study of the internal fields acting on iron nuclei in iron garnet, using the recoil-free absorption in Fe^{57} of the 14.4 keV gamma radiation from $\text{Fe}^{57\text{m}}$ // Phys. Rev — 1961. — **122**, No 3. — P. 743—748.
13. Evans B.J., Haffner S.S. Fe^{57} Hyperfine Fields in magnetite (Fe_3O_4) // J. Appl. Phys. — 1969. — **40**, No 3. — P. 1411—1413.

Надійшла 17.01.2014

REFERENCES

1. Belous, A.G., Pashkova, Ye.V., Yelshanskiy, V.A. and Ivanitskiy, V.P. (2000), *Neorg. materiali*, Vol. 36 No 4, pp. 431-439.
2. Gendler, T.S., Kuz'min, R.N. and Urasabayeva, T.K. (1970), *Kristallografiya*, Vol. 21 No. 4, pp. 774-781.
3. Ivanitskiy, V.P., Ivanov, B.N. and Rakovich, F.I. (1992), *Mineral. zhurn. (Ukraine)*, Vol. 14 No 3, pp. 40-48.
4. Ivanitskiy, V.P., Matyash, I.V., Koval', V.B. and Voznyuk, P.O. (1984), *Mineral. zhurn. (Ukraine)*, Vol. 6 No 4, pp. 32-36.
5. Koval', V.B., Ivanitskiy, V.P., Matyash, I.V. and Voznyuk, P.O. (1984), *Geol. zhurn.*, Kiev, Ukraine, Vol. 44 No 3, pp. 110-114.
6. Mukhamedgaliyeva, A.F., Ivanitskiy, V.P. and Ekonomova, L.N. (1994), *Khimiya vysokikh energij*, Vol. 28 No 4, pp. 373-375.
7. Pashkova, Ye.V., Ivanitskiy, V.P., Belous, A.G., Yelshanskiy, V.A. and Didukh, I.R. (1995), *Ukr. khim. zhurn.*, Kiev, Vol. 61 No 5, pp. 7-10.
8. Ponomarenko, O.M., Brik, A.B., Dudchenko, N.O., Lyuoyev, V.P. and Silayev, V.I. (2013), *Tezisy IV Mezhdunarodnoy konferentsiyi "Nanorazmerniye sistemy. Stroeniye, svoystva, tekhnologiyi (NANSIS-2013)"*, (Kiev, 19-22 noyabrya 2013 g.), Kiev, p. 105.
9. Ponomarenko, O.M., Brik, A.B., Dudchenko, N.O., Yanishpolskiy, V.V. and Yushin, O.O. (2013), *Sposib omagnichuvannya slabomagnitnykh oksidnykh zaliznykh rud i zalizorudnykh vidchodiv dlja magnitnoi separatsiyi z vikoristannjam vidnovljuvalnykh dzherel syroviny*, Patent UA 82527 U., Byul. No 15 vid 12.05.2013.
10. Ponomarenko, O.M., Ivanitskiy, V.P., Brik, A.B. and Dudchenko, N.O. (2013), *Vlastyivosty pryrodnykh, sintetichnykh ta biogennykh oksydiv i gidroksydiv zaliza za danymy mesbauerovs'koy spektroskopiy*, Nauk. dumka, Kiev, 159 p.
11. (1946-1969), *ASTM. Diffraction data cards and alpha-*

betical and grouped numerical index of X-ray diffraction data, Philadelphia.

12. Bauminger, R., Cohen, S.G., Marinov, A. and Ofer, S. (1961), *Phys. Rev.*, Vol. 122 No 3, pp. 743-748.
13. Evans, B.J. and Haffner, S.S. (1969), *J. Appl. Phys.*, Vol. 40 No 3, pp. 1411-1413.

Received 17.01.2014

А.Н. Пономаренко¹, В.П. Иваницкий¹,
А.Б. Брик¹, Н.А. Дудченко¹, Э.В. Польшин²

¹ Институт геохимии, минералогии
и рудообразования им. Н.П. Семеново НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: ndudchenko@igmof.gov.ua

² Институт металлофизики
им. Г.В. Курдюмова НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Вернадского, 36

**ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ОКСИДОВ
И ГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА
С АНТИФЕРРОМАГНІТНОЮ СТРУКТУРОЮ
В ФЕРРИМАГНІТНІ ОКСИДИ ЖЕЛЕЗА
ПРИ ТЕРМІЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНІИ
ИОНОВ ЖЕЛЕЗА КРАХМАЛОМ**

С помощью методов РФА, магнитных измерений и мессбауэровской спектроскопии исследовано преобразование (омагничивание) гематитов и гетитов — минеральных составляющих окисленных железных руд — в магнетит путем их термической обработки в диапазоне температуры 300—650 °С в присутствии крахмала. Процессы омагничивания изучены на примере богатой железослюдко-мартитовой руды и бурого железняка из криворожских месторождений. Два образца были представлены смесью кварца и гематита, третий — кварца, гематита и гетита. Присутствие антиферромагнитных минералов в окисленных железных рудах существенно снижает рентабельность их использования при создании рудных концентратов, а также усугубляет экологические проблемы железорудных регионов за счет увеличения объема отходов. Показана возможность эффективного преобразования минералов с антиферромагнитной структурой в магнетит. Выход реакции преобразования зависит от соотношения минеральных составляющих в исходном сырье и активности каждой из них в реакции восстановления ионов Fe³⁺. Гетит, по сравнению с гематитом, характеризуется меньшей энергией активации реакции восстановления Fe³⁺ в его структуре. Результаты могут быть использованы при разработке эффективных технологий обогащения железных руд для создания рудных концентратов.

Ключевые слова: мессбауэровская спектроскопия, окисленные железные руды, восстановление Fe³⁺ в присутствии крахмала, превращение гематита и гетита в магнетит, энергия активации, технология обогащения железных руд.

О.М. Пономаренко¹, В.П. Иваницкий¹,
А.Б. Брик¹, Н.О. Дудченко¹, Э.В. Польшин²

¹ М.П. Семеново Институт геохимии,
минералогии и образования руд НАН Украины
34, Акад. Палладина Пр., 03680, Киев-142, Украина
E-mail: ndudchenko@igmof.gov.ua

² Г.В. Курдюмов Институт
для металлов физики НАН Украины
36, Акад. Вернадского Пр., 03680, Киев-142, Украина

**TRANSFORMATION OF NATURAL IRON OXIDES
AND HYDROXIDES WITH ANTIFERROMAGNETIC
STRUCTURE INTO FERRIMAGNETIC IRON
OXIDES BY THERMAL REDUCTION OF IRON
IONS BY STARCH**

Transformation of hematite and goethite, which are main mineral components of oxidized iron ores, into magnetite by thermal treatment in the temperature range of 300—650 °C in the presence starch was investigated by the methods of XRD, magnetometry and Mössbauer spectroscopy. Processes of transformation were studied for two types of iron ores: rich micaceous martite ore and brown iron ore from deposits of Kryvyi Rih. It was shown by XRD method that two samples were mixture of quartz and hematite, and the third was mixture of quartz, hematite and goethite. Saturation magnetization (M_s) for three initial samples was $<1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$. By the data of Mössbauer spectroscopy it was shown that the phase transformation of initial samples leads to appearance in their resonance spectra of components, which related to formation of magnetite. The contribution of magnetite to aggregated spectra of the transformed samples 1—3 was ~48, 62 and 100 %, correspondingly. Wherein, the composition of obtained magnetite, which was determined by the ratio of tetrahedral and octahedral components of Mössbauer spectrum, was close to such value of stoichiometric magnetite. M_s of obtained transformed samples 1—3 was 47, 51 and 33 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, correspondingly. The presence of antiferromagnetic minerals in oxidized iron ores significantly reduces the profitability of their usage in ore concentrates creation, as well as it deteriorates the environmental problems of iron regions by increasing the waste volume. Thus, the possibility of effective transformation of minerals with the antiferromagnetic structure into magnetite was shown. Yield of the transformation reaction depends on the ratio of the mineral components in the starting material and the activity of each mineral component in the reaction of Fe³⁺ ions reduction. Goethite, as compared with hematite, is characterized by lower activation energy of reaction of Fe³⁺ reduction in its structure. The results could be used for the development of effective techniques of iron ores enrichment for ore concentrates creation.

Keywords: Mössbauer spectroscopy, oxidized iron ores, Fe³⁺ reduction in the presence of starch, transformation of hematite and goethite into magnetite, activation energy, technology of iron ores enrichment.