

УДК 549.5.517.2 + 549.731.13 + 549.057 + 549.08

**В.П. Пономар, Н.О. Дудченко, О.Б. Брик,
В.В. Овсієнко, Ю.О. Алексєйцев, Ю.І. Черевко**

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: vitaliyponomar.vp@gmail.com

КІНЕТИКА ПЕРЕТВОРЕННЯ ГЕМАТИТУ НА МАГНЕТИТ В АТМОСФЕРІ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

Вивчено процес відновлення гематиту до магнетиту в атмосфері монооксиду вуглецю в діапазоні температури 300–700 °С та часу термообробки 10–60 хв. Створено експериментальну установку, за допомогою якої було здійснено перетворення гематиту на магнетит, а також визначено оптимальні режими роботи цієї установки. Вихідний зразок представлений гематитовим кварцитом (Криворізький залізорудний басейн), складається, в основному, з гематиту і домішок кварцу. Методом рентгенофазового аналізу показано, що відновлення гематиту протягом 60 хв за температури 400–600 °С призводить до утворення магнетиту, а за температури 700 °С — магнетиту разом із вюститом. За допомогою магнітометрії визначено, що намагніченість насичення починає збільшуватися вже за температури 300 °С. Максимальні значення намагніченості насичення характерні для експериментів, які були проведені за температури 500–700 °С протягом 40 хв. Збільшення часу термообробки до 50–60 хв або не призводить до зміни намагніченості (500–600 °С), або спричиняє її зменшення (700 °С) у зв'язку з утворенням парамагнітного вюститу. Кінетичний аналіз показав, що отримані дані описуються за допомогою рівняння Аврамі-Єрофєєва, що передбачає обмеження швидкості реакції процесами зародкоутворення та росту зародків. Енергія активації процесу складала приблизно 33 кДж/моль. Отримані результати є важливими для з'ясування механізмів окисно-відновних реакцій оксидів заліза і для удосконалення та розробки методів збагачення залізорудних концентратів.

Ключові слова: залізні руди, гематит, магнетит, магнітометрія, рентгенофазовий аналіз, кінетика твердофазових перетворень.

Вступ. Останнім часом багато наукових досліджень стосуються перетворень магнітних властивостей і структури слабomagнітних оксидів та гідроксидів заліза у зв'язку з розробкою нових способів збагачення окиснених залізних руд. Дослідження можливостей залучення окиснених та некондиційних залізних руд до процесу збагачення розпочалися ще у ХХ ст. Цьому питанню й досі приділяється багато уваги. Питання перетворення магнітних властивостей окиснених залізних руд із подальшим застосуванням методу магнітної сепарації є актуальним, оскільки більшість відомих способів збагачення окиснених залізних руд малоефективні, що призводить до утворення великої

кількості відвалів та забруднення значних територій високодисперсними оксидами та гідроксидами заліза.

Загалом, для перетворення магнітних властивостей оксидів та гідроксидів заліза використовують відновники (рідкі, тверді або газоподібні) та підвищення температури (до 1000 °С). Перспективною сировиною, яка може бути використана для отримання магнітних фаз, є відходи гірничозбагачувальних комбінатів, що містять велику кількість високодисперсних оксидів та гідроксидів заліза, які можна вважати техногенними покладами. Найвні промислові методи збагачення окиснених залізних руд, що передбачають застосування гравітаційної технології, флотаційного способу, магнітної сепарації у високих магнітних полях та інші, не є ефективними та потребують значних енергетичних затрат.

© В.П. ПОНОМАР, Н.О. ДУДЧЕНКО, О.Б. БРИК,
В.В. ОВСІЄНКО, Ю.О. АЛЕКСЄЙЦЕВ,
Ю.І. ЧЕРЕВКО, 2017

Кінетика відновлення гематиту різного походження до магнетиту, вюститу та металевого заліза широко досліджена науковцями. Як відновник успішно використовували водень, монооксид вуглецю, пари етилового спирту, вугілля. Енергія активації процесу становить від 10 кДж/моль для монооксиду вуглецю до 125 кДж/моль для природного вугілля.

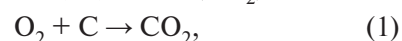
Однак, дослідження кінетики відновлення гематитових руд мінерально-сировинної бази України є досить обмеженими. Дослідження відновлення гематиту в складі руди, у тому числі в промислових масштабах, були проведені в Інституті "Механобрчормет" (м. Кривий Ріг) у 1970-х рр. [3–6, 13], але дані про константи швидкості реакції та енергії активації в цих роботах відсутні. Дослідження кінетичних закономірностей перетворення магнітних характеристик залізородної сировини різного походження, а також зв'язку енергії активації цього процесу з характеристиками залізородної сировини (складом, морфологією та розміром частинок руди) є дуже важливим для вирішення багатьох прикладних проблем, у тому числі, для розробки нових способів зміни магнітних характеристик окиснених залізних руд, які можна буде використовувати надалі для виготовлення високоякісних залізородних концентратів із відходів гірничозбагачувальних комбінатів.

Мета роботи — дослідити перетворення структури та магнітних властивостей природного гематиту шляхом його відновлення монооксидом вуглецю в діапазоні температури 300–700 °С та часу випалу 10–60 хв, а також визначити кінетичні параметри процесу (константи швидкості та енергію активації).

Матеріали і методи. Вихідний зразок представлений гематитовим кварцитом (Криворізький залізородний басейн) з вмістом заліза 62,5 %. Мінеральний склад зразка представлений рудним гематитом з домішками нерудного кварцу. Зразок руди подрібнений до розмірів менше 0,07 мм, тобто розмір зерен розподілений у діапазоні від нуля до 0,07 мм. Обробку експериментальних результатів виконано у межах моделі однорідної сировини, тобто до уваги не брали розподіл мінеральних зерен за розмірами і формою. Намагніченість вихідного зразка гематитової руди складала близько 0,3 А·м²/кг у полі 300 мТл.

Для проведення перетворення співробітники відділу створили установку, яка дає змогу

здійснювати перетворення твердих матеріалів під впливом температури в окисно-відновних умовах (рис. 1). За допомогою насоса (1) та силіконової трубки (3) в газогенератор здійснюється подача повітря. Швидкість потоку повітря становить в середньому близько 2,8 см³/с та контролюється диференційним манометром (2). Газогенератор складається з кварцової трубки (5), наповненої активованим вугіллем (6), що поміщається у муфельну піч (4). Температура (T) у газогенераторі дорівнює 750 °С. У результаті відбувається реакція між вугіллем (C) і киснем (O₂), що міститься у повітрі, з утворенням діоксиду вуглецю (CO₂):



а молекула CO₂ в умовах нестачі кисню взаємодіє з твердим вуглецем з утворенням двох молекул монооксиду вуглецю (CO):



Потім монооксид вуглецю потрапляє у кварцовий реактор (4) зі зразком (8), який нагрівається нагрівальним елементом (9). За допомогою спеціального пристрою здійснюється вібрація реактора з метою симуляції шару, що кипить, у зразку. Терморегулятор цифровий (10) здійснює вимірювання та контроль температури у реакторі та газогенераторі.

Подача CO у реактор зі зразком здійснюється лише після нагрівання останнього до необхідної температури. Після завершення експе-

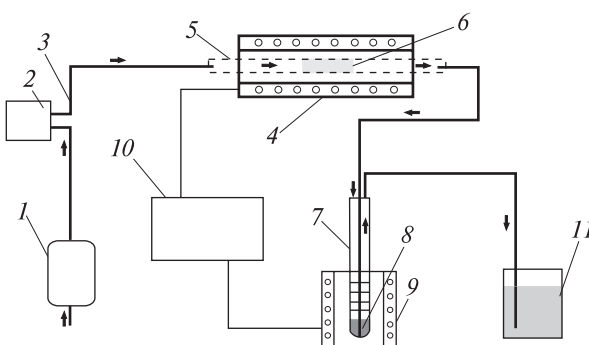


Рис. 1. Схема установки для перетворення гематиту на магнетит: 1 — система подачі повітря; 2 — диференційний манометр; 3 — силіконовий шланг; 4 — муфельна піч; 5 — кварцова трубка; 6 — вугілля; 7 — реактор; 8 — зразок; 9 — нагрівальний елемент; 10 — терморегулятор цифровий; 11 — водяний затвор

Fig. 1. Scheme of the device for transformation of hematite to magnetite: 1 — system for oxygen supply; 2 — differential manometer; 3 — silicon tube; 4 — muffle furnace; 5 — quartz tube; 6 — coal; 7 — reactor; 8 — sample; 9 — heating element; 10 — digital temperature controller; 11 — water trap

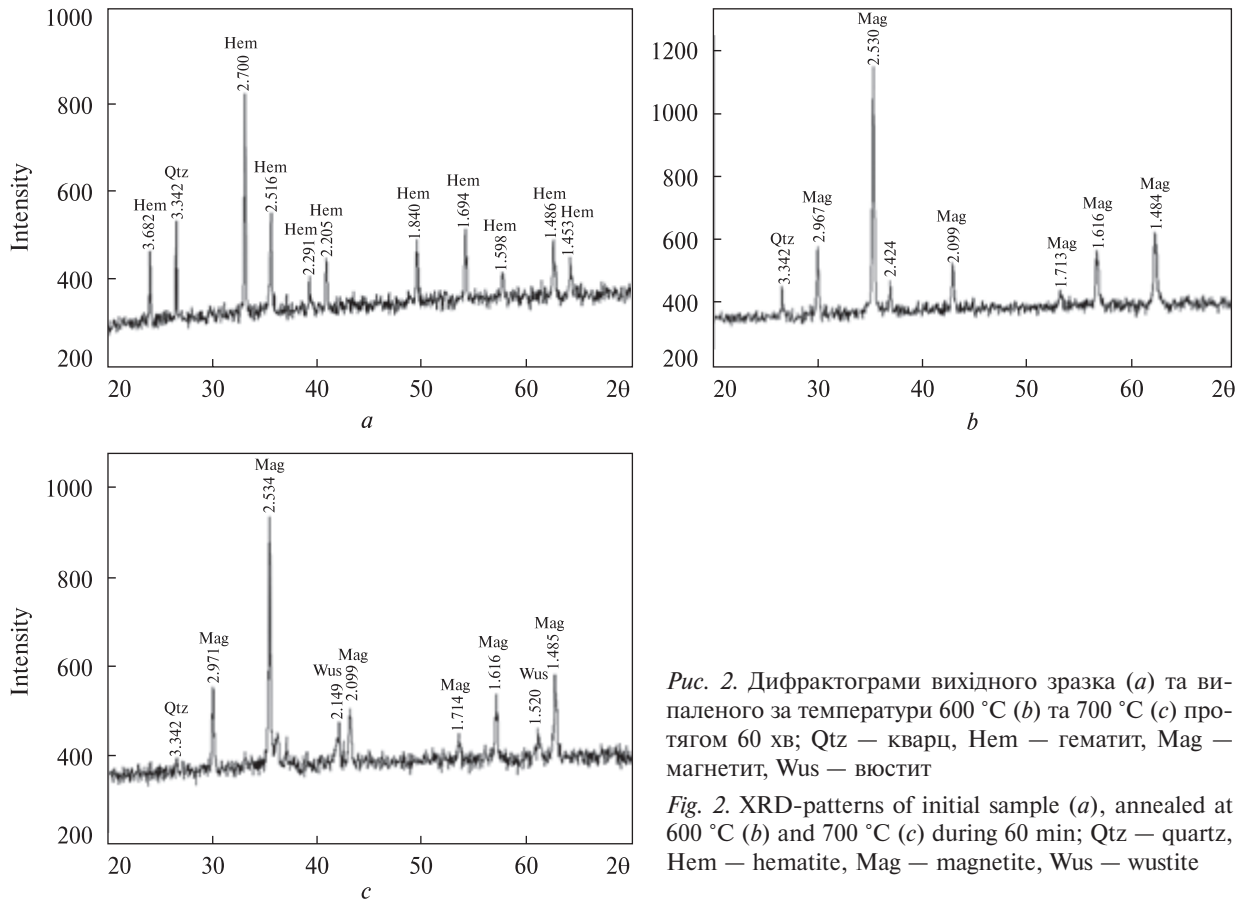


Рис. 2. Дифрактограми вихідного зразка (а) та випаленого за температури 600 °С (b) та 700 °С (c) протягом 60 хв; Qtz — кварц, Hem — гематит, Mag — магнетит, Wus — вюстит

Fig. 2. XRD-patterns of initial sample (a), annealed at 600 °C (b) and 700 °C (c) during 60 min; Qtz — quartz, Hem — hematite, Mag — magnetite, Wus — wustite

рименту газогенератор та реактор зі зразком охолоджували одночасно.

Зміну фазового складу та магнітних характеристик зразка контролювали за допомогою методів магнітометрії та дифракції рентгенівських променів до та після перетворення. Дослідження фазового складу виконано на дифрактометрі ДРОН-3М за мідного випромінювання ($\text{CuK}_\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$). Мінеральні фази ідентифіковано за міжплощинними відстанями, визначеними за рефlekсами дифрактограм. Магнітні характеристики зразка досліджено за допомогою пристрою для експресного визначення намагніченості руд та магнітних матеріалів [8].

Результати і обговорення. *Фазовий склад* вивчено на прикладі вихідного зразка та п'яти зразків, випалених за різної температури (300, 400, 500, 600 та 700 °С) протягом однакового часу (60 хв). Для ідентифікації мінеральних фаз експериментальні дані дифрактограм (рис. 2) порівнювали з даними дифрактограм для стандартних зразків із банку даних *PCPDFWIN (PDF-2)* 2003 р. Дифрактограма зразка, випаленого за температури 300 °С, подібна до дифрактограми вихідного зразка, а дифрактогра-

ми зразків, випалених за температури 400 та 500 °С, подібні до зразка, випаленого за температури 600 °С.

Результати експерименту показують, що вихідний зразок складається з гематиту і слідів кварцу. На це вказує наявність головної лінії кварцу $d_{011} = 3,342 \text{ \AA}$ і основних ліній гематиту (рис. 2, a). Дані рентгенофазового аналізу також показують, що під час випалювання гематитової руди в атмосфері монооксиду вуглецю протягом 60 хв за температури 300 °С дифракційна картина не змінилася. За температури 400—600 °С та часу випалу 60 хв зникають усі піки гематиту та з'являються основні піки магнетиту (рис. 2, b). Отже, інтенсивна реакція відновлення гематиту до магнетиту починається за температури 300—400 °С. За температури 700 °С окрім піків магнетиту також ідентифікуються піки вюститу з міжплощинними відстанями $d_{200} = 2,149 \text{ \AA}$ та $d_{220} = 1,520 \text{ \AA}$, характерними для цього мінералу (рис. 2, c).

Намагніченість зразків. Вимірювання намагніченості виконано для кожного перетвореного зразка. Залежність намагніченості насичення зразків від часу їх випалу в атмосфері моно-

оксиду вуглецю за різної температури показано на рис. 3.

Після відновлення гематиту в атмосфері СО за температури 300 °С (рис. 3) спостерігається незначне збільшення намагніченості насичення (σ_s) (до $\sim 10 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$), у порівнянні з початковою намагніченістю $< 1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$. Хоча за даними дифракції рентгенівських променів ми не ідентифікуємо магнетит за цих умов (рис. 2, *a*). Така незгодженість, швидше за все, спричинена меншою чутливістю методу дифракції рентгенівських променів на відміну від магнітометрії. За температури 400 °С намагніченість поступово зростає до $75 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ за збільшення часу випалу до 60 хв. Слід зазначити, що фазовий склад отриманого зразка (рис. 2, *b*) представлений магнетитом і кварцом, піки гематиту відсутні.

Найбільш ефективним є перетворення за температури 500–600 °С, де в отриманому продукті намагніченість насичення збільшується до $85 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$. Варто зауважити, що це найбільша отримана в даному дослідженні намагніченість насичення, хоча вона трохи нижча, ніж для чистого магнетиту ($92 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$) [7]. Таку розбіжність можна пояснити наявністю домішок кварцу у зразку. Збільшення намагніченості спостерігається лише в інтервалі часу 10–40 хв, подальше збільшення часу випалу (50–60 хв) не призводить до зміни намагніченості насичення кінцевого зразка, можливо, внаслідок повного перетворення гематиту в руді на магнетит.

За температури 700 °С намагніченість зростає протягом 40 хв, а потім дещо зменшується у порівнянні з температурним інтервалом 500–600 °С. Згідно з даними рентгенофазового аналізу, це пов'язано з утворенням фази вюститу (Fe_{1-x}O). Оскільки вюстит характеризується парамагнітним станом за кімнатної температури, тобто не має сильних магнітних властивостей, то фазове перетворення типу $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_{1-x}\text{O}$ можна вважати несприятливим для процесу отримання магнітних концентратів. В результаті застосування методу магнітної сепарації частина заліза, що входить до складу вюститу, буде потрапляти у відходи.

Отже, після відновлення руди в атмосфері СО намагніченість збільшується зі збільшенням часу термообробки до 40 хв, при цьому для температури 500, 600 і 700 °С, у межах точності експериментів, дані майже співпадають і, таким чином, не залежать від температури. Термообробка протягом 40–60 хв за температури

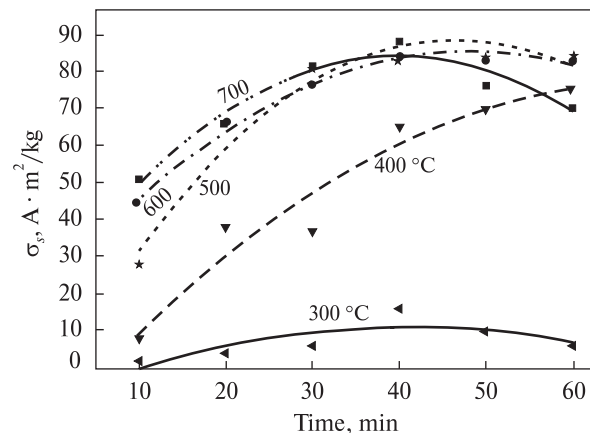


Рис. 3. Залежність намагніченості насичення отриманих зразків від часу випалу за різної температури

Fig. 3. Dependence of saturation magnetisation of obtained samples on annealing time at different temperatures

500 і 600 °С не призводить до зміни намагніченості отриманого зразка, тобто не залежить від температури і часу. Це дає можливість зробити припущення, що в цих зразках гематит повністю перетворився на магнетит. Отримані в цьому розділі результати є важливими для подальшого практичного застосування методу, оскільки дають змогу відносно легко визначити оптимальні режими роботи відповідних установок для перетворення слабомагнітних залізних руд у сильномагнітні.

Кінетичний аналіз отриманих даних виконано шляхом підбору модельних рівнянь твердофазових реакцій, обчислення констант швидкостей і енергії активації процесу на основі підібраних моделей. Критерієм коректності модельних рівнянь була лінійність кінетичної кривої в координатах "ступінь перетворення — час" і величина коефіцієнта кореляції.

Вихідними даними для кінетичного аналізу слугувала намагніченість насичення (рис. 3) отриманих зразків, оскільки досліджувана реакція є реакцією типу $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, де слабомагнітний гематит із намагніченістю менше за $1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ перетворюється у магнетит, намагніченість насичення якого, за літературними даними, має становити $92 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$. Таким чином, виміряна намагніченість насичення може відповідати такій характеристиці реакції як "ступінь перетворення" (α), яку, у нашому випадку, ми можемо розрахувати за формулою

$$\alpha = \frac{\sigma_s(t, T)}{\sigma_s^{\max}}, \quad (3)$$

де α — ступінь перетворення гематиту на маг-

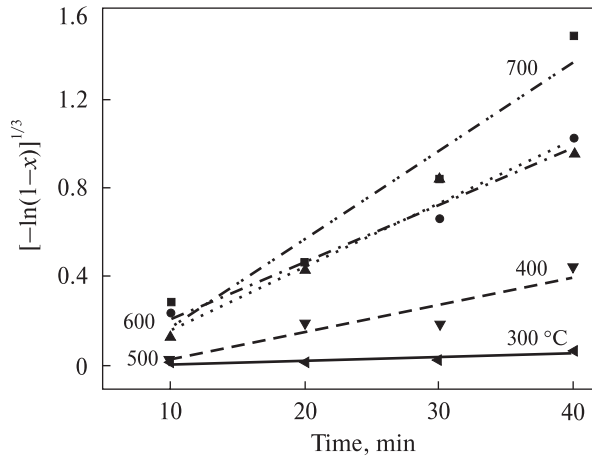


Рис. 4. Залежність кінетичної функції "ступінь перетворення" від часу за різної температури для відновлення гематиту до магнетиту в атмосфері CO

Fig. 4. Dependence of kinetic function "transformation rate" on time at different temperatures for reduction of hematite to magnetite in CO atmosphere

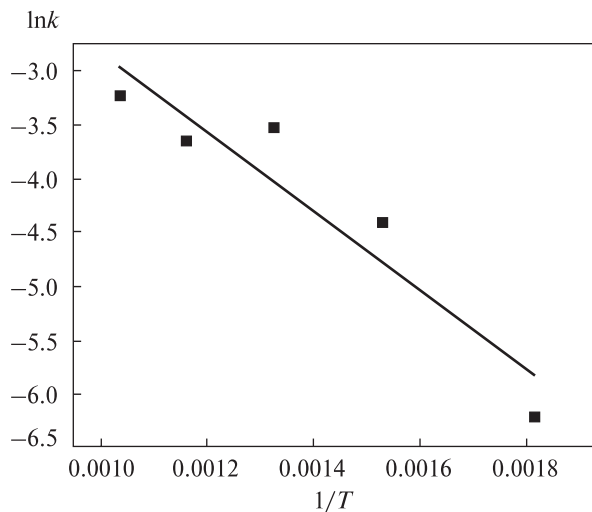


Рис. 5. Залежність Арреніуса для процесу відновлення гематиту до магнетиту в атмосфері монооксиду вуглецю за температури 300–700 °C

Fig. 5. Arrhenius plot for the process of hematite reduction to magnetite in carbon monoxide atmosphere at temperatures 300–700 °C

нетит, $\sigma_s(t, T)$ — намагніченість кожного зразка за певного часу та температури, σ_s^{\max} — максимальна намагніченість насичення, експериментально отримана для кожної фракції. Тобто, параметр α можна визначити як відношення кількості магнетиту в зразку, утвореному протягом конкретного часу за визначеної температури, до максимально можливої кількості магнетиту, яка може бути отримана шляхом повного перетворення гематиту в залізородній сировині.

Як показано на рис. 3, перетворення протягом 50 і 60 хв або не призводять до подальшої трансформації гематиту у магнетит, або відбувається реакція $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_{1-x}\text{O}$, яка виходить за рамки наших кінетичних досліджень. Отже, для подальшого кінетичного аналізу було обрано діапазон температури 300–700 °C і час 10–40 хв.

Отримані значення ступеня перетворення за допомогою формули (3) найкраще описуються моделлю Аврамі-Єрофєєва та відповідним рівнянням:

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = kt, \quad (4)$$

де α — ступінь перетворення, k — константа швидкості реакції і t — час. Рівняння Аврамі-Єрофєєва часто використовують для опису експериментальних даних кінетики топотактичних реакцій (в англійській літературі трапляється абревіатура *JMAEK* (Johnson, Mehl, Avrami, Erofeyev and Kholmogorov [18])). Результати обробки експериментальних даних за допомогою рівняння (4) показано на рис. 4.

Константа швидкості реакції відповідає тангенсу нахилу прямої, що характеризує залежність кінетичної функції "ступінь перетворення" від часу (рис. 4). Отримані значення констант швидкості реакції перетворення гематиту на магнетит для діапазону температури 300–700 °C наведені у табл. 1 (відповідно до моделі Аврамі-Єрофєєва).

Згідно з отриманими даними, за температури 300 °C константа швидкості дуже мала, отже, перетворення в таких умовах відбувається з низькою інтенсивністю та/або лише на окремих частинках руди. Підвищення температури від 400 до 500 °C прискорює реакцію удвічі. Дуже близькими є константи швидкості для значень температури 500 і 600 °C з невеликим відхиленням у межах похибки; на рис. 4 ізотерми цих значень температури майже співпадають, тому швидкість реакції слабо залежить від температури в цьому інтервалі. Найбільша константа швидкості відповідає температурі 700 °C. Очевидно, що загальний тренд характеризується збільшенням константи швидкості з температурою, оскільки збільшується енергія, необхідна для перетворення кристалічної ґратки гематиту на кристалічну ґратку магнетиту.

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 Кельвінах.

Відповідно до залежності Арреніуса, розрахована енергія активації дорівнює близько 33 кДж/моль. Отримані в результаті розрахунків точки, показані на рис. 5, мають деякі відхилення, оскільки експеримент виконано в межах моделі однорідної сировини. Тобто отриману нами енергію активації можна розглядати як узагальнену величину перетворення гематиту на магнетит, яка не враховує розподіл зерен за розмірами та формою.

Отже, розраховані значення енергії активації та отримані експериментальні залежності дають змогу відносно швидко оцінити енергетичні затрати, пов'язані з перетворенням слабомагнітної залізородної сировини на сильномагнітну, а також визначити оптимальні (з врахуванням енергетичних затрат та вимог до матеріалів обладнання) режими роботи відповідних установок.

Обговорення. За даними дифракції рентгенівських променів, початок інтенсивної реакції відновлення гематиту до магнетиту відбувається за температури 300–400 °С, що добре узгоджується з нашими дослідженнями відновлення цієї ж багатой гематитової руди в присутності крохмалю [16]. У роботі [17] утворення магнетиту (ідентифіковано за допомогою методу дифракції рентгенівських променів) шляхом ізотермічного нагріву гематиту в потоці суміші H_2 -Ar починається за температури 320 °С та часу нагріву від 10 хв і більше. Отже, температура перетворення гематиту на магнетит більше залежить від вихідного матеріалу, ніж від експериментальних умов. Більш детально можливі механізми та кристалохімічні аспекти перетворення гематиту на магнетит розглянуто в [9, 10].

За температури 700 °С та часу випалу 60 хв ідентифіковано утворення вюститу, що відбувається шляхом відновлення іонів Fe^{3+} у структурі новосформованого магнетиту до стану Fe^{2+} за високих значень температури та зміни кристалічної структури. Вюстит часто ідентифікується як проміжний продукт під час відновлення гематиту і магнетиту до чистого заліза [24]. Наприклад, у [26] досліджено відновлення пелетів гематиту, що містять деревне вугілля, до металевого заліза. Дослідження виконано в атмосфері азоту, в температурному інтервалі 800–1200 °С. Відновлення відбувалося у декілька стадій, оскільки на ранніх стадіях процесу діагностовані залізо, вюстит, магнетит

і гематит. Отже, висока температура і тривалий час термообробки гематитової руди в атмосфері CO можуть створити несприятливі умови для подальшої магнітної сепарації у зв'язку з утворенням слабомагнітного вюститу.

Ще одним негативним фактором може стати реакція утворення карбіду заліза (Fe_3C) та вуглецю (C), але ми не виявили ці фази в перетворених зразках. Однак у [20] повідомлено про утворення графіту і карбіду заліза у ході відновлення Fe_2O_3 у безперервному потоці 100 % CO за температури 800–900 °С. У роботі [15] вже за незначної трансформації $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ ідентифікуються різні фази типу $Fe_{2+x}C$ і C внаслідок реакції Белла-Будуара (диспропорціонування CO).

Кінетичний аналіз показав, що отримані дані найкраще описуються за допомогою рів-

Таблиця 1. Константи швидкості реакції відновлення гематиту до магнетиту в атмосфері монооксиду вуглецю
Table 1. Reaction rate constants of hematite reduction to magnetite in atmosphere of carbon monoxide

$T, ^\circ C$	$k, \text{хв}^{-1}$	$T, ^\circ C$	$k, \text{хв}^{-1}$
300	0,002	600	0,026
400	0,012	700	0,040
500	0,029		

Таблиця 2. Енергія активації відновлення гематиту (літературні дані)

Table 2. Activation energies for hematite reduction (literature data)

Тип перетворення	Відновник	E_a , кДж/моль	Література
$\alpha\text{-}Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$	H_2	74–117	[27]
	H_2 -Ar	98	[17]
	H_2	76	[24]
	$N_2 + C_2H_5OH$	58,2	[12]
	H_2	57	[25]
	N_2	43,9	[12]
$\alpha\text{-}Fe_2O_3 \rightarrow Fe$	Природне вугілля	125	[14]
	H_2	96–106	[28]
	Деревне вугілля	60	[14]
	$N_2 + \text{деревне вугілля}$	38–51	[26]
$\alpha\text{-}Fe_2O_3 \rightarrow FeO, Fe_3O_4$	H_2	42	[22]
	CO	20	[22]
	CO	19	[19]
$\alpha\text{-}Fe_2O_3 \rightarrow FeO$	CO	10	[20]

няння Аврамі-Єрофєєва, згідно яким швидкість реакцій контролюють хімічні фактори, тобто утворення зародків продукту на активних центрах або їх ріст [1, 11]. Активними центрами можуть бути поверхневі дефекти, виходи дислокацій на поверхню кристала, точкові дефекти. Оскільки молярні концентрації вихідної фази (гематиту) і продукту реакції (магнетиту) різні, утворення ядер супроводжується деформацією та перебудовою кристалічної ґратки, тобто швидкість процесів визначена не тільки хімічними, а й кристалохімічними факторами. Задовільний опис отриманих нами експериментальних даних кінетичним рівнянням Аврамі-Єрофєєва ще не можна розглядати як доказ певного механізму перетворення гематиту на магнетит. Висновки щодо геометрії просування реакційної межі мають бути підкріплені незалежними доказами, наприклад — мікроскопічними спостереженнями.

Рівняння Аврамі-Єрофєєва дає змогу розрахувати константу швидкості реакції (k) незалежно від припущень стосовно механізму реакції (наприклад, геометрії реакційної межі) [2]. У роботі [27] за допомогою методу термогравіметричного аналізу (ТГА) відновлення гематиту до магнетиту також було охарактеризовано за допомогою рівняння Аврамі-Єрофєєва. У [23] за допомогою ТГА вивчено кінетику відновлення гематиту в атмосфері водню та зроблено висновок, що за низької температури швидкість відновлення в основному контролюється швидкістю хімічної реакції, тобто найкраще описується за допомогою моделі Аврамі-Єрофєєва.

Відповідно до залежності Арреніуса, розрахована енергія активації дорівнює близько 33 кДж/моль, що порівняно добре узгоджується з літературними даними щодо відновлення гематиту до магнетиту в атмосфері монооксиду вуглецю (табл. 2). Отримане значення енергії активації підтверджує, що саме хімічні, а не кінетичні, фактори є лімітними для реакції перетворення гематиту на магнетит.

Лімітними факторами процесу, тобто такими, які визначають швидкість реакції, частіше є хімічні фактори (утворення та ріст зародків); роль дифузії як лімітної стадії в реакції незначна та може зростати з температурою [23]. Енергія активації для відновлення гематиту воднем має у декілька разів більше значення, ніж за використання монооксиду вуглецю. Так,

у [22] розраховано, що швидкість реакції відновлення Fe_2O_3 в атмосфері CO у 2—3 рази нижча, ніж в атмосфері H_2 . У більш пізній роботі [21] вони розрахували енергію активації для реакції відновлення руди в атмосфері CO , що складає 19,8 кДж/моль в атмосфері чистого CO . Значення E_a збільшилося зі зменшенням парціального тиску CO в потоці газу CO-H_2 . Було встановлено, що значення енергії активації для відновлення руди в атмосфері водню дорівнює 42,1 кДж/моль.

Висновки. 1. Для залізорудної сировини, яка складається в основному з гематиту (розмір зерен менше 0,07 мм), за допомогою рентгенофазового аналізу показано, що в інтервалі температури 400—600 °С відбувається перетворення кристалічної ґратки гематиту на кристалічну ґратку магнетиту, а за температури 700 °С, окрім магнетиту, утворюється також вюстит. Оскільки вюстит є слабомагнітним мінералом, він буде негативно впливати на подальшу магнітну сепарацію.

2. Завдяки більшій чутливості методу магнітометрії поява магнетиту зафіксована вже за температури випалу 300 °С. Найбільші значення намагніченості насичення отримано в експериментах, виконаних за температури 500—700 °С протягом 40 хв, подальше збільшення часу до 50—60 хв не призводить до збільшення намагніченості насичення отриманого зразка.

3. Найоптимальнішими умовами, які уможливають повне перетворення гематиту на магнетит в атмосфері монооксиду вуглецю за допомогою створеної установки, можна вважати температуру 500 °С та час термообробки 40 хв.

4. У рамках моделі однорідної залізорудної сировини описано кінетику процесу перетворення кристалічної ґратки гематиту на кристалічну ґратку магнетиту. Визначено залежність швидкості реакції від температури. Спрощений опис процесу перетворення дав змогу розрахувати узагальнену енергію активації, яка склала близько 33 кДж/моль.

5. Отримані результати є важливими для з'ясування механізмів окисно-відновних реакцій твердих тіл та для удосконалення і розробки методів виготовлення залізорудних концентратів.

Виконану роботу частково профінансовано НАН України у рамках проекту № 1/15-Г та Інноваційного проекту № 10 у 2016 р.

ЛІТЕРАТУРА

1. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел ; Пер. с англ. В.Б. Охотников, А.П. Чупахин. — М. : Мир, 1983. — 360 с.
2. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения : В 2-х ч., Ч. 1 ; Пер. с англ. — М. : Мир, 1988. — 547 с.
3. Гершойг Ю.Г., Турчина Л.П. Минералообразование в процессах окислительного и восстановительного обжига железных руд // Вещественный состав и обогатимость железных руд : Сб. науч. тр. — 1965. — Вып. 5. — С. 101—112.
4. Губин Г.В., Бушуев В.П., Жарко Л.И. Получение металлических концентратов из бедных железных руд в пересыпающемся рудно-угольно-флюсовом слое // Обогащение и окускование железных руд : Сб. науч. тр. — 1967. — Вып. 8. — С. 155—161.
5. Губин Г.В., Измалков А.З., Кучер В.Л., Гончаренко Ю.И., Лемберский В.А., Друзь Е.Л., Соха С.В., Литовка А.В., Баранов В.Г. Освоение обжигмагнитного обогащения окисленных железных руд на Криворожском центральном горнообогатительном комбинате // Обогащение и окускование железных руд : Сб. науч. тр. — 1967. — Вып. 8. — С. 148—161.
6. Губин Г.В., Шковыра Г.Д., Иголинская З.А. Предварительная оценка восстановимости и обогатимости окисленных железистых кварцитов ЦГОКа // Вещественный состав и обогатимость железных руд : Сб. науч. тр. — 1965. — Вып. 5. — С. 130—134.
7. Кудрявцева Г.П. Ферромагнетизм природных оксидов. — М. : Недра, 1988. — 232 с.
8. Пат. UA 94163 U. Пристрій для експресного вимірювання намагніченості руд та магнітних матеріалів / О.М. Пономаренко, О.Б. Брик, Н.О. Дудченко, В.В. Янишпольський, Ю.О. Алексейцев. — Опубл. 27.10.2014, Бюл. № 20.
9. Пономар В.П., Гречановский А.Е., Брик А.Б., Юшин А.А., Лютовое В.П., Савченко Т.С. Терромагнитные исследования преобразования гематита в магнетит с использованием крахмала // Минерал. журн. — 2015. — 37, № 2. — С. 37—45.
10. Пономаренко А.Н., Брик А.Б., Юшин А.А., Дудченко Н.А., Евтехов В.Д., Беспояско Э.А., Лютовое В.П. Преобразование гематита и гетита в магнетит в связи с решением проблемы обогащения бедных гематитовых руд // Геол.-минерал. вісн. Криворіз. нац. ун-ту. — 2014. — № 1—2 (31—32). — С. 5—15.
11. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. — М. : Химия, 1978. — 360 с.
12. Усенко А.Е., Паньков В.В., Собеский А.С. Твердофазный синтез магнетита из гематита в восстановительной атмосфере паров этилового спирта // Вестник БГУ. — 2013. — № 3 (2). — С. 16—21.
13. Юров П.П., Малый Б.М., Волочаева Н.Т. Получение обжигмагнитного концентрата с содержанием железа 65 % в полупромышленных условиях // Обогащение руд черных металлов : Тематич. отрасл. сб. — 1972. — № 1. — С. 40—45.
14. Baliarsingh S.K., Mishra B. 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 (India) : Nat. Inst. of Technology Rourkela, 2008. — 35 p.
15. Ding M., Yang Y., Wub B., Wang T., Ma L., Xiang H., Li Y. Transformation of carbonaceous species and its influence on catalytic performance for iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. — 2011. — 351. — P. 165—173.
16. Dudchenko N.O., Brik A.B., Ponomar V.P. Preparation of Magnetic Fine Particles for Different Applications by Reducing of Non-Magnetic Hematite and Goethite with Biomass // Nanomaterials: Applications&Properties : Proceedings of 5-th Intern. conf. (Lviv, Ukraine, 16—23 Sept.) — Lviv, 2015. — P. 01MFPM01-1—01MFPM01-3.
17. Gaviria J.P., Bohe A., Pasquevich A., Pasquevich D.M. Hematite to magnetite reduction monitored by Mossbauer spectroscopy and X-ray diffraction // Physica B. — 2007. — 389. — Is. 1. — P. 198—201.
18. Khawam A., Flanagan D.R. Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals // J. Phys. Chem. B. — 2006. — 110 (35). — P. 17315—17328.
19. Monazam E.R., Breault R.W., Siriwardane R. Reduction of hematite (Fe₂O₃) to wustite (FeO) by carbon monoxide (CO) for chemical looping combustion // Chem. Eng. J. — 2014. — 242. — P. 204—210.
20. Mondal K., Lorethova H., Hippo E., Wiltowski T., Lalvani S.B. Reduction of iron oxide in carbon monoxide atmosphere—reaction controlled kinetics // Fuel Process. Technol. — 2004. — 86. — P. 33—47.
21. Moon I.J., Rhee C.H. Reduction of hematite compacts by H₂-CO gas mixtures // Proc. TMS Annual Meeting, 9—13 Feb. 1997, Orlando, FL. — Warrendale, PA, USA : Minerals Metals and Materials Society, 1997. — P. 649.
22. Moon I.J., Rhee C.H., Min D.J. Reduction of hematite compacts by CO-H₂ gas mixtures // Steel Research Int. — 1998. — 69. — P. 302—306.
23. Pang J., Guo P., Zhao P., Cao C., Zhang D. Influence of size of hematite powder on its reduction kinetics by H₂ at low temperature // J. Iron Steel Res. Int. — 2009. — 16 (5). — P. 07—11.
24. Pineau A., Kanari N., Gaballah I. Kinetics of reduction of iron oxides by H₂; Pt. I. Low temperature reduction of hematite // Thermochim. Acta. — 2006. — 447. — P. 89—100.
25. Sastri M., Viswanath R., Viswanathan B. Studies on the reduction of iron-oxide with hydrogen // Int. J. Hydrogen Energy. — 1982. — 7. — P. 951—955.

26. Seaton C.E., Foster J.S., Velasco J. Reduction kinetics of hematite and magnetite pellets containing coal char // Transactions ISIJ. — 1983. — **23**. — P. 490—496.
27. Shimokawabe M., Furuichi R., Ishii T. Influence of the preparation history of alpha-Fe₂O₃ on its reactivity for hydrogen reduction // Thermochim. Acta. — 1979. — **28**. — P. 287—305.
28. Tiernan M.J., Barnes P.A., Parkes G.M.B. Reduction of iron oxide catalysts: the investigation of kinetic parameters using rate perturbation and linear heating thermoanalytical techniques // J. Phys. Chem. B. — 2001. — **105**. — P. 220—228.

Надійшла 15.12.2016

REFERENCES

1. Brown, M.E., Dollimore, D. and Galwey, A.K. (1983), *Reaction in the solid state*, Transl. from Engl., Okhotnikov, A.P. and Chupahin, V.B., Mir, Moscow, RU, 360 p.
2. West, A.R. (1988), *Solid state chemistry and its application*, Moscow, Mir, RU, 547 p.
3. Gershoyg, Ju.G. and Turchina, L.P. (1965), *Veshchestvennyj sostav i obogatimost' zheleznykh rud*, *Sb. nauch. trudov*, Vyp. 5, Moscow, RU, pp. 101-112.
4. Gubin, G.V., Bushuev, V.P. and Zharko, L.I. (1967), *Obogashchenie i okuskovanie zheleznykh rud*, *Sb. nauch. trudov*, Vyp. 8, Moscow, RU, pp. 155-161.
5. Gubin, G.V., Izmalkov, A.Z., Kucher, V.L., Goncharenko, Ju.I., Lemberskij, V.A., Druz', E.L., Sokha, S.V., Litovka, A.V. and Baranov, V.G. (1967), *Obogashchenie i okuskovanie zheleznykh rud*, *Sb. nauch. trudov*, Vyp. 8, Moscow, RU, pp. 148-161.
6. Gubin, G.V., Shkovyra, G.D. and Igolinskaja, Z.A. (1965), *Veshchestvennyj sostav i obogatimost' zheleznykh rud*, *Sb. nauch. trudov*, Vyp. 5, Moscow, RU, pp. 130-134.
7. Kudryavtseva, G.P. (1988), *Ferrimagnetizm prirodnykh oksidov*, Nedra, Moscow, RU, 232 p.
8. Ponomarenko, O.M., Brik, A.B., Dudchenko, N.O., Yanyshpol's'kyy, V.V. and Alekseytsev, Yu.O. (2014), M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NAS of Ukraine *Prystriy dlya ekspresnoho vymiryuvannya namahnichenosti rud ta mahnitnykh materialiv*, *Pat. No 94163 U*, State Register of Patents of Ukraine, Kyiv, UA.
9. Ponomar, V.P., Grechanovskij, A.E., Brik, A.B., Yushin, A.A., Lyutoev, V.P. and Savchenko, T.S. (2015), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 37, No 2, Kyiv, UA, pp. 37-45.
10. Ponomarenko, O.M., Brik, A.B., Yushin, A.A., Dudchenko, N.A., Evtehov, V.D., Bespoyasko, E.A. and Lyutoev, V.P. (2014), *Geol.-mineral. visnyk Krivorizkogo nat. univ.*, No 1-2 (31-32), Kryvyi Rih, UA, pp. 5-15.
11. Tret'jakov, Ju.D. (1978), *Tverdofaznye reakcii*, Khimija, Moscow, RU, 360 p.
12. Usenko, A.E., Pan'kov, V.V. and Sobeskij, A.S. (2013), *Vestnik BGU*, No 3, Ser. 2, Belorussian State Univ., Minsk, Repub. Belorussia, pp. 16-21.
13. Jurov, P.P., Mal'j, B.M. and Volochaeva, N.T. (1972), *Obogashchenie rud chernykh metalov*, *Tematicheskij otraslevoj sbornik*, No 1, RU, pp. 40-45.
14. Baliarsingh, S.K. and 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*, National Institute of Technology, Rourkela, India, 35 p., available at: <http://ethesis.nitrkl.ac.in/124/1/10404014.pdf>
15. Ding, M., Yang, Y., Wub, B., Wang, T., Ma, L., Xiang, H. and Li, Y. (2011), *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 351, pp. 165-173.
16. Dudchenko, N.O., Brik, A.B. and Ponomar, V.P. (2015), *Nanomaterials: Applications & Properties, Proc. of 5-th Intern. conf. 16-23 Sept.*, Lviv, UA, pp. 01MFPM01-1-01MFPM01-3.
17. Gaviria, J.P., Bohe, A., Pasquevich, A. and Pasquevich, D.M. (2007), *Physica B*, Vol. 389, pp. 198-201.
18. Khawam, A. and Flanagan, D.R. (2006), *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110 (35), pp. 17315-17328.
19. Monazam, E.R., Breault, R.W. and Siriwardane, R. (2014), *Chem. Eng. J.*, Vol. 242, pp. 204-210.
20. Mondal, K., Lorethova, H., Hippo, E., Wiltowski, T. and Lalvani, S.B. (2004), *Fuel Process. Technol.*, Vol. 86, pp. 33-47.
21. Moon, I.J. and Rhee, C.H. (1997), *Proc. TMS Annual Meeting, 9-13 Feb., Orlando, FL*, Minerals Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p. 649.
22. Moon, I.J., Rhee, C.H. and Min, D.J. (1998), *Steel Research Int.*, Vol. 69, pp. 302-306.
23. Pang, J., Guo, P., Zhao, P., Cao, C. and Zhang, D. (2009), *J. Iron Steel Res. Int.*, Vol. 16 (5), pp. 07-11.
24. Pineau, A., Kanari, N. and Gaballah, I. (2006), *Thermochim. Acta*, Vol. 447, pp. 89-100.
25. Sastri, M., Viswanath, R. and Viswanathan, B. (1982), *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 7, pp. 951-955.
26. Seaton, C.E., Foster, J.S. and Velasco, J. (1983), *Transactions ISIJ*, Vol. 23, pp. 490-496.
27. Shimokawabe, M., Furuichi, R. and Ishii, T. (1979), *Thermochim. Acta*, Vol. 28, pp. 287-305.
28. Tiernan, M.J., Barnes, P.A. and Parkes, G.M.B. (2001), *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 105, pp. 220-228.

Received 15.12.2016

*В.П. Пономар, Н.А. Дудченко, А.Б. Брик,
В.В. Овсиенко, Ю.А. Алексейцев, Ю.И. Черевко*

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеново НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34
E-mail: vitaliyponomar.vp@gmail.com

КИНЕТИКА ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЕМАТИТА В МАГНЕТИТ В АТМОСФЕРЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Изучена возможность восстановления гематита до магнетита в атмосфере монооксида углерода в диапазоне температур 300–700 °С и времени термообработки 10–60 мин. Создана экспериментальная установка, с помощью которой осуществлено преобразование гематита в магнетит, определены оптимальные режимы работы этой установки. Исходный образец представлен гематитовыми кварцитом (Криворожский железорудный бассейн), состоящим в основном из гематита и примесей кварца. Методом рентгенофазового анализа показано, что восстановление гематита в течение 60 мин при температуре 400–600 °С приводит к образованию магнетита, а при температуре 700 °С — магнетита вместе с вюститом. С помощью магнитометрии определено, что намагниченность насыщения начинает увеличиваться уже при температуре 300 °С. Максимальные значения намагниченности насыщения характерны для экспериментов, проведенных при температуре 500–700 °С в течение 40 мин. Увеличение времени термообработки до 50–60 мин либо не приводит к изменению намагниченности (500–600 °С), либо вызывает ее уменьшение (700 °С) в связи с образованием парамагнитного вюстита. Кинетический анализ показал, что полученные данные описываются с помощью уравнения Аврами-Ерофеева, согласно которому скорость реакции ограничивается процессами зародышеобразования и роста зародышей. Энергия активации процесса составила приблизительно 33 кДж/моль. Полученные результаты важны для выяснения механизмов окислительно-восстановительных реакций оксидов железа, а также для усовершенствования и разработки методов создания железорудных концентратов.

Ключевые слова: железные руды, гематит, магнетит, магнитометрия, рентгенофазовый анализ, кинетика твердофазных превращений.

*V.P. Ponomar, N.O. Dudchenko, A.B. Brik,
V.V. Ovsienko, Yu.A. Alekseytsev, Yu.I. Cherevko*

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Av., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: vitaliyponomar.vp@gmail.com

KINETICS OF HEMATITE TO MAGNETITE REDUCTION IN CARBON MONOXIDE ATMOSPHERE

In this paper, we investigated the possibility of hematite (Kryvyi Rih iron ore basin) reduction to magnetite in the carbon monoxide atmosphere at the temperature range of 300–700 °C and thermal treatment during 10–60 min, and determined the kinetic parameters of this process (reaction rate constant and activation energy). The device for transformation of hematite to magnetite was previously established, and the optimal modes of its work were identified. Prospective raw material for obtaining magnetic phases is waste of mining and beneficiation plants because they contain great amounts of highly disperse iron oxides and hydroxides that make them, practically, man-made deposits of iron minerals. Weakly magnetic iron oxides and hydroxides (goethite, hematite) could be transformed under certain conditions (reduction, temperature, microorganisms, etc.) to strongly magnetic magnetite. The initial sample was represented by rich hematite quartzites, which mainly consist of hematite and quartz traces. It was shown by the method of X-ray diffraction, that hematite reduction during 60 minutes leads to formation of magnetite in the temperature range for 400–600 °C (no peaks of hematite) and magnetite with wustite at 700 °C. It was shown by the method of magnetometry, that saturation magnetisation begins to increase already at 300 °C. Maximum values of saturation magnetization are typical of experiments that were conducted at 500–700 °C during 40 minutes. The increase of the time of thermal treatment up to 50–60 min either does not lead to magnetization change (500–600 °C) or leads to its decreasing (700 °C) due to formation of paramagnetic wustite. Kinetic analysis shows that obtained data are described in the best way by Avrami-Erofeyev equation, under which the reaction rate is limited by the processes of nucleation and nucleus growth. Activation energy of the process was approximately 33 kJ/mol. Obtained results are essential for clarifying the mechanisms of Red-Ox reactions of iron oxides and for improvement and development of the methods of iron ore concentrate production.

Keywords: iron ores, hematite, magnetite, magnetometry, XRD, kinetics of solid-state transformations.