УДК 549.5 + 549.731.13 + 549.057 + 549.08

В.П. Пономар, О.Б. Брик, Ю.І. Черевко, В.В. Овсієнко

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

ВПЛИВ РОЗМІРУ ЧАСТИНОК НА МАГНЕТИЗУВАЛЬНИЙ ВИПАЛ ГЕМАТИТОВОГО КВАРЦИТУ В АТМОСФЕРІ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

Визначено вплив розміру частинок окисненого залізистого кварциту на перетворення гематиту на магнетит у зв'язку з виготовленням залізорудних концентратів. Вихідний зразок представлений гематитовим кварцитом, який складається з гематиту і кварцу та має вміст Fe_2O_3 близько 57,6 мас. %. Гематитовий кварцит розділений на фракції: <0,05; 0,05—0,1; 0,1—0,16; 0,16—0,25; 0,25—0,4; 0,4—0,63; 0,63—1,0; 1,0—1,6; 1,6—2,5 та >2,5 мм. За допомогою методу магнітометрії показано, що намагніченість зразків після термічної обробки за 500 °С в атмосфері монооксиду вуглецю протягом 40 хв зростає з приблизно 1 до 35—60 А·м^2/кг. Варіативність магнітних характеристик перетворених зразків залежить від ступеня перетворення гематиту на магнетит та загального вмісту Fe_2O_3 у вихідних зразках із різним розміром частинок. Також показано, що для гематитового кварциту із розміром частинок 0,25—2,5 мм і більше перетворення гематиту на магнетит відбувається не повністю, що може бути пов'язано з неповним розкриттям мінералів та формуванням шару магнетиту на поверхні частинок гематиту, який може ускладнювати подальшу реакцію. У цих фракціях кількість утвореного магнетиту зменшується від 80 до 60 мас. % зі збільшенням розмірів частинок вихідного гематитового кварциту від 0,25 до 2,5 мм. Для гематитового кварциту з різним розміром частинок здійснено перетворення в часовому інтервалі 10—60 хв та показано, що намагніченість перетворених зразків значно зростає протягом перших 30 хв для менших частинок та 40 хв для більших частинок гематитового кварциту. Подальше продовження термообробки до 50—60 хв не призводить до зростання намагніченості перетворених зразків. Константа швидкості процесу перетворення гематиту на магнетит для гематитового кварциту з меншим розміром частинок більше залежить від питомої поверхні, а для кварциту з більшим розміром частинок — від ступеня розкриття гематиту і кварцу та можливого гальмівного впливу магнетиту, який утворився на поверхні частинок гематиту. Отримані дані є важливими для визначення оптимальних режимів магнетизувального випалу гематитових кварцитів.

Ключові слова: гематит, магнетит, гематитові кварцити, магнетизувальний випал.

Вступ. Важливою проблемою мінерально-сировинної бази України є залучення до металургійного процесу бідних гематитових залізних руд. Вони перебувають у тісній асоціації з магнетитовими кварцитами та у ході видобутку й збагачення останніх їх доводиться складувати у відвалах кар'єрів, шахт і хвостосховищах збагачувальних фабрик. Оскільки до останнього часу ця проблема не вирішувалася, тому на території Криворізького залізорудного басейну вже накопичено понад мільярд тон гематитових покладів [9], що негативно впливає на екологічний стан території [7]. Запаси гематитових кварцитів Криворізького басейну складають 12 мас. % від загальних запасів руд, а прогнозні ресурси гематитових кварцитів до глибини 1 км у межах гірничих відводів робочих гірничодобувних підприємств оцінюються в 50 млрд т [9].

Збагачення гематитових залізних руд натепер здійснюється, головним чином, на двох великих підприємствах у Бразилії та США [9]. Це фабрика Каує (Бразилія) продуктивністю 24 млн т на рік, яка збагачує крупнозернисту гематитову руду з вмістом заліза 50 мас. % за допомогою поліградієнтних електромагнітних сепараторів. Однак, для такого збагачення ви-

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

користовують лише крупнозернисту знешламлену сировину. На підприємстві Тілден в штаті Міннесота (США) як сировину використовують гематитові таконіти. Збагачення виконують шляхом застосування селективної флокуляції в поєднанні зі зворотною катіонною флотацією з використанням крохмалю і амінів. На відміну від процесу збагачення, що застосовується на підприємстві Кауе, гематитові таконіти фабрики Тілден необхідно подрібнювати до фракції менше 0,020 мм.

Однак, техногенні поклади залізовмісних мінералів у відвалах і хвостосховищах складаються з частинок, що мають досить різноманітний гранулометричний, мінеральний і хімічний склад. Для переробки такої сировини ефективним може бути використання магнетизувального випалу з подальшою магнітною сепарацією.

Магнетизувальний випал (англ. *magnetizing roasting*) — це термічний процес часткового або повного перетворення слабомагнітних оксидів і гідроксидів заліза (гематит, гетит) на сильномагнітний магнетит з метою створення залізорудних концентратів за допомогою подальшої магнітної сепарації. Колись збагачення залізних руд за допомогою магнетизувального випалу здійснювали на Криворізькому центральному гірничозбагачувальному комбінаті (ЦГЗК), Лисаківському гірничозбагачувальному комбінаті (ЛГОК), Кременківському металургійному комбінаті (Болгарія), збагачувальній фабриці в Уайялле (Австралія) [1].

В Україні впровадження магнетизувального випалу у великому масштабі вперше було реалізовано на ЦГЗК. Налаштування технології збагачення, вивчення складу та технологічних властивостей залізних руд здійснено в Інституті "Механобрчормет" П.П. Юровим, Г.В. Губіним, А.З. Ізмалковим та ін. [3—6, 12]. У результаті роботи збагачувального комбінату виявлено два основних недоліки нової технології — це забруднення повітряного басейну пиловими викидами і великі економічні витрати (природний газ, мазут, кокс). Перший можна було б вирішити за рахунок вдосконалення систем очищення газів, але другий, на жаль, поставив під сумнів роботу комбінату. Свою роль у припиненні роботи ЦГЗК зіграла також паливно-енергетична криза.

Отже, для збагачення гематитових залізних руд методом магнетизувального випалу необхідне удосконалення технології, а саме зменшення собівартості такого типу переробки та покращення санітарних умов праці. Перспективним для вирішення цих проблем є використання сучасних газогенераторів, що дає змогу зменшити кількість викидів в атмосферу, понизити робочу температуру, а також використовувати як паливо різного роду матеріали, в тому числі, відходи. Незважаючи на промисловий досвід в застосуванні магнетизувального випалу, багато питань, які його стосуються, залишаються відкритими, а саме: кінетика реакцій, вплив розміру частинок, тривалості експерименту та інших факторів на перетворення гематиту на магнетит.

Метою даної роботи є визначення впливу розміру частинок гематитового кварциту (Криворізький залізорудний басейн) на перетворення гематиту на магнетит. А також визначення впливу тривалості термообробки на процес перетворення та порівняння констант швидкості реакцій для зразків із різним розміром частинок.

Матеріали і методи. Для досліджень використали зразок кварциту дисперсно-гематит-мартитового, відібраного в північній частині кар'єру Інгулецького гірничозбагачувального комбінату (п'ятий залізистий горизонт, зона контакту з п'ятим сланцевим горизонтом). Кварцит приурочений до верхньої частини

Таблиця 1. **Намагніченість (σ_s), масовий відсоток від вихідної руди та концентрація заліза (n(Fe)) для кожної фракції вихідної руди**

Table 1. **Magnetization (σ_s), the percentage of each fraction, by mass, and iron concentration (n(Fe)) for the each fraction of initial ore**

Розмір частинок, мм	Вихідний зразок	<0,05	0,05—0,1	0,1—0,16	0,16—0,25	0,25—0,4	0,4—0,63	0,63—1,0	1,0—1,6	1,6—2,5	>2,5
Відсоток від вихідної руди, мас. %	100	12,69	4,77	5,04	9,56	9,23	10,44	29,08	16,29	2,74	0,12
n(Fe), мас. %	40,3	32,16	49,67	46,49	40,09	41,5	39,58	40,65	41,3	40,42	37,03
σ_s, А·м^2/кг	0,97	0,87	0,8	1,3	1,1	1,4	1,1	0,9	0,7	0,7	0,8

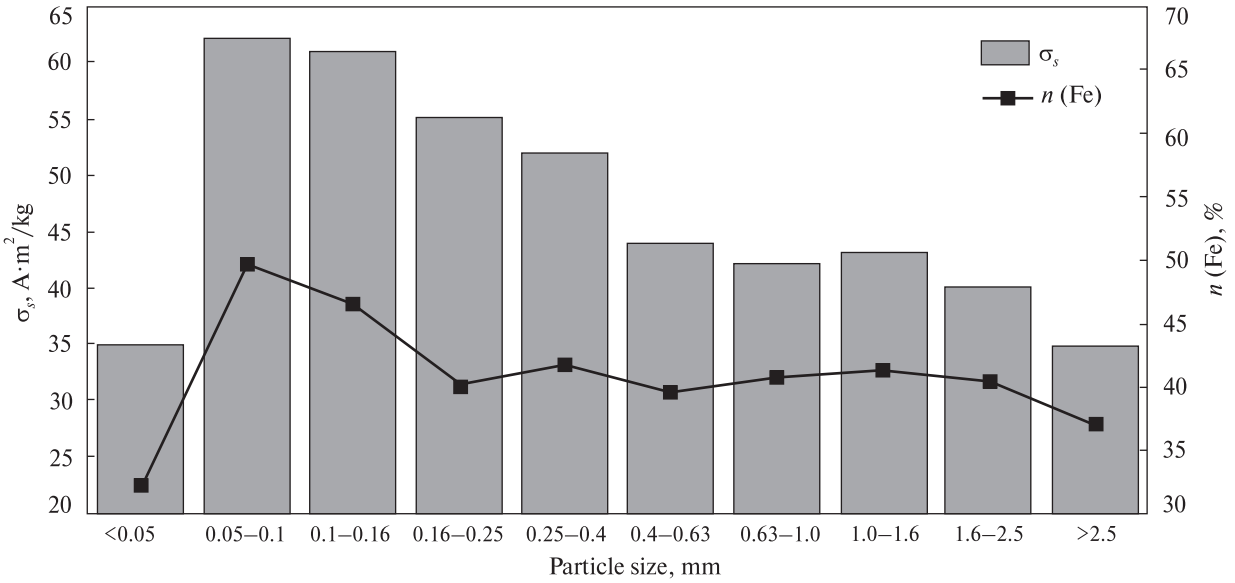

Рис. 1. Залежність намагніченості насичення перетворених зразків за 500 °С та концентрації заліза до перетворення від розміру частинок

Fig. 1. Dependence of saturation magnetization of transformed samples at 500 °C and iron concentration before transformation from particle size

гіпсометричних горизонтів кори вивітрювання (горизонт ведення гірських робіт 75 м). Зразок є продуктом вивітрювання первинних силікат-магнетитових і магнетит-силікатних кварцитів, які в розрізах п'ятого і шостого залізистих горизонтів наявні в невеликій кількості. Залізо входить, переважно, до складу мінералів, що містять його в тривалентній формі, а саме мартиту, залізної слюдки та дисперсного гематиту. Зразок має відносно низький загальний вміст заліза — 40,3 мас. %.

Шляхом подрібнення і ситування вихідний зразок гематитового кварциту розділено на фракції: <0,05; 0,05—0,1; 0,1—0,16; 0,16—0,25; 0,25—0,4; 0,4—0,63; 0,63—1,0; 1,0—1,6; 1,6—2,5 та >2,5 мм. Намагніченість (σ_s), масовий відсоток від вихідної руди та концентрація заліза (n(Fe)) в кожній фракції наведені у табл. 1.

Для проведення перетворень використали прилад, який дає змогу здійснювати перетворення твердих матеріалів під впливом температури в окисно-відновних умовах. Відновну атмосферу забезпечували за допомогою газогенератора, що складається з кварцової трубки-реактора, наповненої активованим вугіллям, та муфельної печі, в яку поміщається реактор з вугіллям. За допомогою насоса в газогенератор здійснювалася подача повітря із середньою швидкістю ~2,8 см^3/с. Температуру вугілля в газогенераторі підтримували на рівні 750 °С. У результаті відбувається реакція між вугіллям і киснем, що міститься в повітрі, з утворенням монооксиду вуглецю, який, у свою чергу, потрапляє у кварцовий реактор зі зразком (маса зразка ~4 г).

Для експресного визначення намагніченості насичення зразків застосовано пристрій для вимірювання намагніченості руд і магнітних матеріалів [10], що містить силовимірювальний блок, зразок і постійний магніт.

Хімічний склад зразків визначали за допомогою рентгенофлюоресцентного аналізу (РФА). Аналізування виконано на *Thermo ARL Optim'X* спектрометрі з Rh-анодом рентгенівської трубки потужністю 50 Вт, гоніометра з трьома кристалами (AX06, PET, LiF 200), і двох детекторів (*FPC*, *SC*). Підготовка до РФА передбачала подрібнення зразків і пресування на основі з борної кислоти. Виміри здійснено за допомогою програмного забезпечення *OptiQuant*.

Результати і обговорення. Зразки гематитового кварциту, розділеного на фракції: <0,05; 0,05—0,1; 0,1—0,16; 0,16—0,25; 0,25—0,4; 0,4—0,63; 0,63—1,0; 1,0—1,6; 1,6—2,5 та >2,5 мм, піддано термічній обробці в атмосфері монооксиду вуглецю протягом 40 хв за температури 500 °С, а також визначено концентрацію заліза (n(Fe)) в кожному зразку (рис. 1, табл. 1) до перетворення. Після перетворення виконано вимірювання намагніченості насичення (σ_s) кожного зразка (рис. 1).

Відповідно до рис. 1, термічна обробка гематитового кварциту з різним розміром частинок в атмосфері монооксиду вуглецю протягом 40 хв за температури 500 °С призводить до збільшення намагніченості насичення до 35—60 А·м^2/кг у порівнянні з початковою намагніченістю насичення близько 1 А·м^2/кг. У попередніх дослідженнях показано, що підвищення намагніченості насичення відбувається за рахунок утворення магнетиту [11] шляхом відновлення частини іонів Fe^{3+} до стану Fe^{2+} з подальшою перебудовою тригональної кристалічної ґратки гематиту на кубічну ґратку магнетиту.

Варіативність намагніченості насичення перетворених зразків з різним розміром частинок (рис. 1) спричинена різним ступенем перетворення гематиту на магнетит та різною концентрацією заліза (гематиту) у вихідних зразках. Отже, подрібнення та ситування гематитового кварциту призводить до фракціонування гематиту та кварцу внаслідок різних фізико-механічних властивостей, що є причиною нерівномірного розподілу породоутворювальних мінералів між фракціями з різним розміром частинок. Загалом, у зразках концентрація заліза зменшується з 50 до 35 мас. % зі збільшенням розміру частинок від 0,05 до 2,5 мм, отже, зменшується і концентрація гематиту. Варто зазначити, що найкраще гематит концентрується у фракціях 0,05—0,16 мм, де, відповідно, були отримані найбільші значення намагніченості насичення (>60 А·м^2/кг). Аномально низьким вмістом заліза (≈32 мас. %) та, відповідно, намагніченістю насичення перетвореного зразка (≈35 А·м^2/кг), характеризується фракція <0,05 мм.

Нами розроблено методику моделювання, яка дає змогу розрахувати намагніченість насичення перетворених зразків і порівняти її з експериментальною намагніченістю. Унаслідок цього можна зробити висновок про ступінь перетворення слабомагнітних мінералів заліза (гематит, гетит) на магнетит.

Під час відновлення гематиту до магнетиту, кристалічна ґратка втрачає частину кисню, який виділяється в атмосферу. Гематит (Fe_2O_3) має вміст заліза 69,94 мас. %, що розраховано відповідно до атомних номерів кисню та заліза, а магнетит (Fe_3O_4) — 72,36 мас. %. Таким чином, у перетвореному зразку концентрація заліза буде дещо відрізнятися від початкової за формулою:

$$n_1(\mathrm{Fe}) = n(\mathrm{Fe}) \cdot \frac{n_{Mag}(\mathrm{Fe})}{n_{Hem}(\mathrm{Fe})}, \qquad (1)$$

де n_1(Fe) — концентрація заліза в перетвореному зразку, n(Fe) — концентрація заліза у вихідному зразку, n_{Mag}(Fe) — концентрація заліза в магнетиті, n_{Hem}(Fe) — концентрація заліза в гематиті. Відношення концентрації заліза в отриманій фазі, тобто магнетиті (72,36 мас. %) до концентрації заліза в початковій фазі, тобто гематиті (69,94 мас. %) можна розрахувати та записати через коефіцієнт (k_1), який буде дорівнювати ≈1,035. У такому разі формула (1) матиме вигляд:

$$n_1(\mathrm{Fe}) = n(\mathrm{Fe}) \cdot k_1. \qquad (2)$$

Окрім концентрації заліза для стехіометричного чистого магнетиту відома також намагніченість насичення, яка складає 92 А·м^2/кг [8]. Отже, розрахувавши концентрацію заліза в перетвореному зразку за формулою (1) та припустивши, що все залізо увійшло до складу магнетиту, можна розрахувати намагніченість насичення перетворених зразків за формулою:

$$\sigma_s = \sigma_{Mag} \cdot \frac{n_1(\mathrm{Fe})}{n_{Mag}(\mathrm{Fe})}, \qquad (3)$$

де σ_s — намагніченість насичення перетвореного зразка, σ_{Mag} — намагніченість насичення чистого стехіометричного магнетиту, n_1(Fe) — концентрація заліза в перетвореному зразку, n_{Mag}(Fe) — концентрація заліза в чистому магнетиті. Однак, ми знаємо точне значення намагніченості насичення магнетиту (92 А·м^2/кг) та концентрацію заліза в ньому (72,36 мас. %). Можна розрахувати співвідношення між цими величинами та виразити його через константу (k_2), яка дорівнює ≈1,27 А·м^2/кг·мас. %. У такому випадку формула набуває вигляду:

$$\sigma_S = n_1(\mathrm{Fe}) \cdot k_2. \qquad (4)$$

Розраховані значення намагніченості насичення перетворених зразків гематитового кварциту з різним розміром частинок відповідно до формули (4) та їх порівняння з експериментально визначеними до та після додаткового подрібнення фракцій із розміром частинок більше 0,4 мм показано на рис. 2. На ньому умовно можна виділити дві області з різним характером кореляції розрахованої та експериментальної намагніченості насичення перетворених зразків із різним розміром частинок. Для першої області, куди входять частинки розміром менше 0,4 мм, значення на-

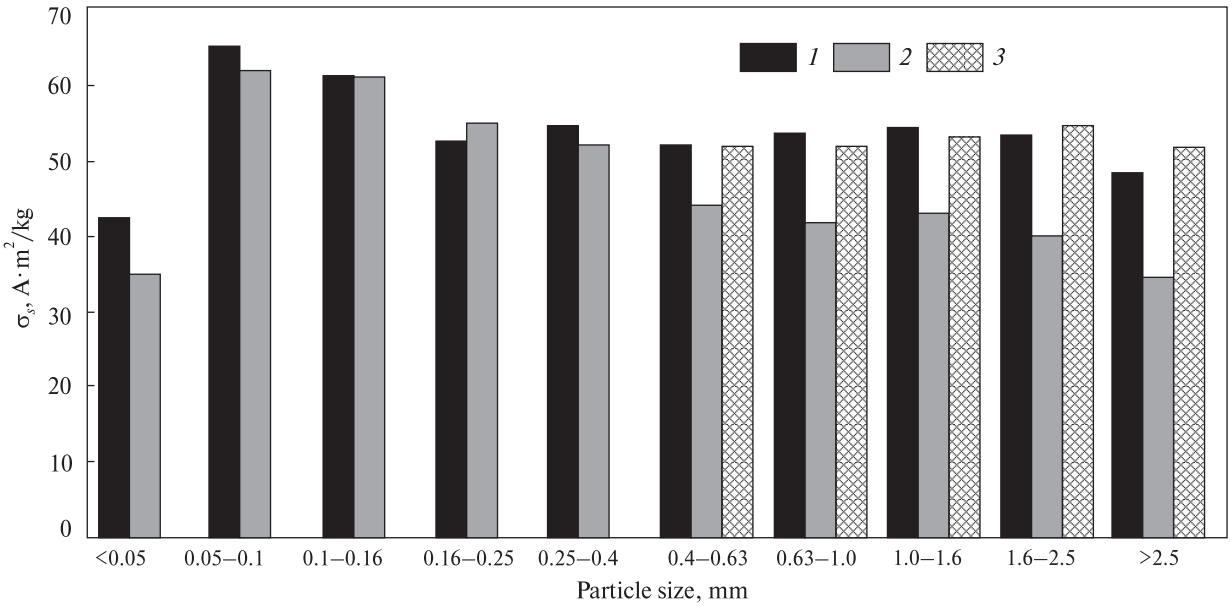

Рис. 2. Залежність експериментальної та розрахованої намагніченості насичення σ_s (до та після додаткового подрібнення зразків з розміром частинок 0,4—2,5 мм і >2,5) перетворених зразків за 500 °С від розміру частинок: *1* — розраховані σ_s, *2* — експериментально отримані σ_s, *3* — експериментально отримані σ_s після додаткового подрібнення

Fig. 2. Dependence of experimental and calculated saturation magnetization (before and after additional grinding of the sample with a particle size 0.4—2.5 mm, and >2.5) of transformed samples at 500 °C from particle size: *1* — calculated σ_s, *2* — experimental σ_s, *3* — experimental σ_s after additional grinding

магніченості насичення приблизно відповідають експериментальним σ_s. Характерні невеликі відхилення експериментальної σ_s по відношенню до розрахованої намагніченості, які ми пов'язуємо з похибкою експериментів. Отже, в зразках гематитового кварциту, який має розмір частинок <0,05; 0,05—0,1; 0,1—0,16; 0,16—0,25; 0,25—0,4 мм, перетворення гематиту на магнетит відбулося майже повністю.

До другої області на рис. 2 увійшли частинки гематитового кварциту розміром більше 0,4 мм, для яких спостерігається помітне відхилення експериментальних значень σ_s від розрахованих значень намагніченості. Таким чином, експериментальні σ_s для зразків гематитового кварциту з розміром частинок 0,4—0,63; 0,63—1,0; 1,0—1,6; 1,6—2,5 та >2,5 мм помітно нижчі від розрахованих значень. Це пов'язано з неповним перетворенням гематиту на магнетит у зразках із більшим розміром частинок. При цьому, кількість гематиту, що не перетворився на магнетит, зростає зі збільшенням розміру частинок вихідного гематитового кварциту. Наприклад, гематит із розміром частинок вихідного кварциту 0,4—0,63 мм перетворився на магнетит на ~80 %, а гематит із розміром частинок більше 2,5 мм — лише на ~60 %.

Зразки гематитового кварциту з розміром частинок 0,4—0,63; 0,63—1,0; 1,0—1,6; 1,6—2,5 та >2,5 мм після першого експерименту були додатково подрібнені за допомогою кульового млина до розміру менше 0,07 мм. Для подрібнених зразків здійснено повторну термічну обробку в атмосфері CO (T = 500 °С, t = 40 хв) та виміряно намагніченість насичення (рис. 2, заштриховані стовпці гістограми), яка помітно зросла. Невідповідність експериментальної та розрахованої намагніченості насичення зникає після повторної термічної обробки подрібнених зразків в атмосфері CO. Як наслідок, експериментальні значення σ_s добре корелюють із розрахованими значеннями намагніченості насичення з невеликими відхиленнями в межах похибок використаних методів (рис. 2).

Гематит у кварциті з розміром частинок 0,4—0,63; 0,63—1,0; 1,0—1,6; 1,6—2,5 та >2,5 мм не повністю перетворився на магнетит, що може бути пов'язано з неповним розкриттям мінералів та формуванням шару магнетиту на поверхні частинок гематиту, який може ускладнювати подальшу реакцію.

Отже, за допомогою розробленої методики перетворення слабомагнітних мінералів заліза

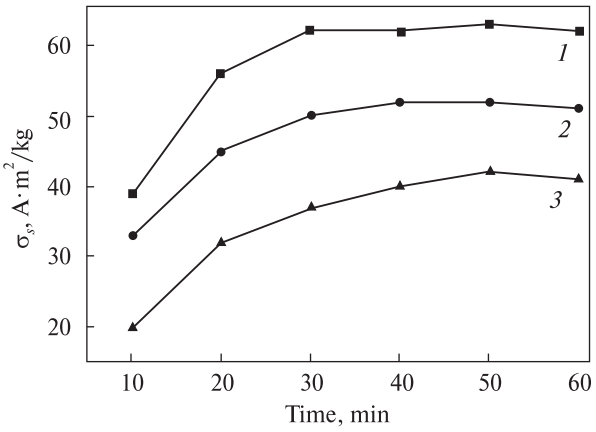

Рис. 3. Залежність намагніченості насичення перетворених зразків за 500 °С від часу випалу для зразків із різним розміром частинок у діапазоні 0,05—0,1 (*1*), 0,25—0,4 (*2*) та 1,6—2,5 мм (*3*)

Fig. 3. Dependence of saturation magnetization of transformed samples at 500 °C from annealing time for samples with different particle size within a range of 0.05—0.1 (*1*); 0.25—0.4 (*2*), and 1.6—2.5 mm (*3*)

на сильномагнітний магнетит в атмосфері монооксиду вуглецю можна повністю перетворити гематитовий кварцит із розміром частинок менше 0,4 мм на магнетит. Гематитовий кварцит із більшим розміром частинок, від 0,4 до 2,5 мм і більше, за цих умов перетворюється на магнетит на 60—80 мас. % і тому потребує додаткового подрібнення. Якщо припустити, що подальшій реакції відновлення гематиту з більшим розміром частинок в атмосфері монооксиду вуглецю за даних умов (T = 500 ºС, t = 40 хв) перешкоджає шар магнетиту, який утворився на поверхні частинок гематиту, то товщина такого шару повинна дорівнювати 0,2 мм, оскільки лише частинки гематитового кварциту більші 0,4 мм не повністю перетворилися на магнетит.

Для зразків гематитового кварциту з розмірами частинок 0,05—0,1; 0,25—0,4 та 1,6—2,5 мм проведено термічну обробку за температури 500 ºС та часу 10, 20, 30, 40, 50 та 60 хв в атмосфері монооксиду вуглецю. Після термічної обробки було виміряно намагніченість насичення перетворених зразків (рис. 3). На рис. 3 показано, що намагніченість насичення значно зростає зі збільшенням часу термообробки протягом 10—30 хв для кварциту з меншим розміром частинок (0,05—0,1 мм) та протягом 40 хв — для гематитового кварциту з розміром частинок 0,25—0,4 та 1,6—2,5 мм. Збільшення часу термообробки до 50—60 хв суттєво не впливає на процес перетворення гематиту на магнетит, який або зовсім припиняється, або сильно уповільнюється. Отже, для визначення констант швидкості реакції доцільним є використання часу термообробки 10—40 хв.

Різниця σ_s для зразків із різним розміром частинок, як було показано раніше, спричинена двома факторами: 1) різною концентрацією заліза; 2) неповним перетворенням гематиту на магнетит у кварциті з більшим розміром частинок (тому криві на рис. 3 розташовані на певній відстані одна від одної відносно осі ординат).

Щоб застосувати отримані дані для кінетичного аналізу, потрібно за допомогою виміряних значень σ_s (рис. 3) розрахувати ступінь перетворення гематиту на магнетит для кожного експерименту. Для цього необхідно припустити, що за термічної обробки зразків гематитового кварциту в атмосфері CO відбувається лише реакція типу $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$, де слабомагнітний гематит із намагніченістю близько 1 А·м^2/кг перетворюється на магнетит, а розрахована за допомогою формули (4) намагніченість насичення відповідає намагніченості зразка, в якому гематит повністю перетворився на магнетит. Ступінь перетворення в такому разі можна розрахувати за формулою:

$$\alpha = \frac{\sigma_s(t)}{\sigma_s}, \qquad (5)$$

де α — ступінь перетворення, σ_s — розрахована намагніченість насичення відповідно до формули (4), $\sigma_s(t)$ — експериментально отримана намагніченість кожного зразка для певного часу термообробки.

Для кінетичного опису експериментальних даних часто використовують рівняння Аврамі-Єрофєєва (в англомовній літературі зустрічається абревіатура *JMAEK* (*Johnson*, *Mehl*, *Avrami*, *Erofeyev and Kholmogorov* [13])):

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = kt, \qquad (6)$$

де α — ступінь перетворення, k — константа швидкості реакції і t — час. У [15] відновлення синтетичного гематиту до магнетиту в атмосфері водню вивчено за допомогою термогравіметричного аналізу (ТГА) та охарактеризовано за допомогою рівняння Аврамі-Єрофєєва, тобто швидкість реакції контролюється хімічними факторами. За допомогою ТГА автори [14] вивчили кінетику відновлення гематиту в атмосфері водню та дійшли висновку, що за низької температури швидкість

відновлення в основному контролюється швидкістю хімічної реакції, але з підвищенням температури швидкість реакції сильніше залежить від дифузії.

Рівняння Аврамі-Єрофєєва не потребує припущень, але дає змогу визначити такий важливий параметр реакції, як константа швидкості [2], та не виділяти при цьому окремі стадії процесу (утворення зародків та їх ріст).

Підставивши у формулу (6) ступінь перетворення (α), отримуємо залежність кінетичної функції (F(α)) від часу (*t*) термообробки для зразків із різним розміром частинок (рис. 4). Тангенс кута нахилу прямої, за допомогою якої ми апроксимуємо дані, відповідає константі швидкості реакції. Константи швидкості реакції для зразків із різним розміром частинок, згідно з моделлю Аврамі-Єрофєєва, наведені в табл. 2.

Відповідно до отриманих даних (рис. 4, табл. 2), константи швидкості відновлення гематиту до магнетиту в атмосфері монооксиду вуглецю зменшуються зі збільшенням розмірів частинок вихідного гематитового кварциту. Для зразків із розміром частинок 0,05—0,1 та 0,25—0,4 мм це, можливо, викликано різною питомою поверхнею реагентів (чим менший розмір частинок, тим більша питома поверхня зразка і тим вища швидкість реакції). У кварциті з розміром частинок 1,6—2,5 мм (рис. 2) гематит перетворився на магнетит лише на 60 мас. %, що і спричинило помітно нижче значення константи швидкості. Отже, розрахована константа швидкості перетворення гематиту з розміром частинок 1,6—2,5 мм на магнетит відноситься лише до тієї частини зразка, яка прореагувала.

Кінетику відновлення гематиту залежно від розмірів частинок в атмосфері водню за низької температури вивчено [14]. Зменшення розміру частинок від 0,1 до 0,0002 мм призводить до того, що реакція відбувається швидше у вісім разів, а енергія активації зменшується з 78,3 до 36,9 кДж/моль. Отримані експериментальні дані у [14] пояснено більшою питомою поверхнею, яку має гематит з меншим розміром частинок.

Таблиця 2. **Константи швидкості реакції відновлення гематиту з різним розміром частинок до магнетиту в атмосфері монооксиду вуглецю за температури 500 °С**

Table 2. **Reaction rate constants of reduction of hematite with different particle size to magnetite in atmosphere of carbon monoxide at a temperature of 500 °C**

Номер зразка	Розмір частинок, мм	k, хв$^{-1}$
1	0,05–0,1	0,029
2	0,25–0,4	0,026
3	1,6–2,5	0,013

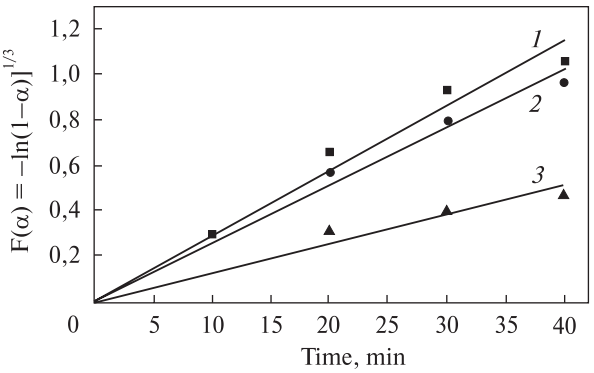

Рис. 4. Залежність кінетичної функції "ступінь перетворення" від часу для зразків із розміром частинок у діапазоні 0,05—0,1 (*1*), 0,25—0,4 (*2*) та 1,6—2,5 мм (*3*) за температури 500 °С

Fig. 4. Dependence of kinetic function "conversion fraction" from time for samples with particle size within a range of 0.05—0.1 (*1*); 0.25—0.4 (*2*), and 1.6—2.5 mm (*3*) at a temperature of 500 °C

Отже, за відновлення гематиту до магнетиту за температури 500 °С в атмосфері CO та часу термообробки 10—60 хв константа швидкості реакції збільшується зі зменшенням розмірів частинок вихідного гематитового кварциту.

Висновки. 1. За даними магнітометрії термічна обробка гематиту в складі гематитового кварциту, розділеного на фракції: <0,05; 0,05—0,1; 0,1—0,16; 0,16—0,25; 0,25—0,4; 0,4—0,63; 0,63—1,0; 1,0—1,6; 1,6—2,5 та >2,5 мм, за температури 500 °С протягом 40 хв в атмосфері CO призводить до збільшення намагніченості насичення з приблизно 1 до 35—60 А·м^2/кг. Варіативність магнітних характеристик перетворених зразків гематитового кварциту залежить від ступеня перетворення гематиту на магнетит, що спричинено різним вмістом заліза у вихідних фракціях і, відповідно, концентрацією гематиту в них. Варто зазначити, що за нашими результатами, більша кількість гематиту характерна для фракцій 0,05—0,16 мм.

2. На основі даних про вміст заліза та намагніченість насичення перетворених зразків виконано моделювання, за допомогою якого визначено ступінь перетворення кожної фракції шляхом порівняння експериментальних і розрахованих значень σ_s. Показано, що гематит у кварциті з меншим розміром частинок

(<0,4 мм) повністю перетворився на магнетит. Гематит у кварциті з розміром частинок 0,4—2,5 і >2,5 мм за даних умов перетворився на магнетит лише на 60—80 мас. %, що може бути пов'язано з неповним розкриттям мінералів та формуванням шару магнетиту на поверхні частинок гематиту, який ускладнює подальшу реакцію. Зроблене припущення підтверджується тим, що після додаткового подрібнення гематитового кварциту з більшим розміром частинок до розміру <0,07 мм та повторної термічної обробки подрібнених зразків в атмосфері монооксиду вуглецю, намагніченість насичення збільшується.

3. Термічна обробка гематитового кварциту з різним розміром частинок за температури 500 °С та часу 10—60 хв в атмосфері монооксиду вуглецю показала таке. Намагніченість насичення перетворених зразків значно зростає зі збільшенням часу термообробки до 30 хв для менших частинок (0,05—0,1 мм) та до 40 хв для більших частинок (0,25—0,4 та 1,6—2,5 мм) гематитового кварциту. Збільшення часу термообробки до 50—60 хв призводить до припинення процесу перетворення гематиту на магнетит в менших частинках (у зв'язку з повним перетворенням гематиту на магнетит), або уповільнення в гематитовому кварциті з більшим розміром частинок. Константа швидкості реакції відновлення гематиту до магнетиту зростає зі зменшенням розмірів частинок гематитового кварциту.

4. Отримані результати є важливими для визначення оптимальних режимів магнетизувального випалу гематитових залізних руд, що може бути використано в процесі удосконалення технологій виробництва залізорудних концентратів.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Богданова О.С., Ревнивцева В.И.* Справочник по обогащению руд. Специальные и вспомогательные процессы, испытания обогатимости, контроль и автоматика: 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Недра, 1983. — 376 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. *Евтехов В.Д., Евтехов Е.В., Филенко В.В., Евтехова А.В., Тихливец С.В., Петрухин А.В., Георгиева Е.П.* Прикладная минералогия гематит-содержащих отходов обогащения железных руд Желтореченского месторождения // Геол.-мінерал. вісн. Криворізьк. нац. ун-ту. — 2013. — № 1—2 (29—30). — С. 22—33.
8. *Кудрявцева Г.П.* Ферримагнетизм природных оксидов. — М. : Недра, 1988. — 232 с.
9. *Олейник Т.А.* Современные тенденции развития технологий обогащения гематитовых руд в Украине // Збагачення корисних копалин : Наук.-техн. зб. — 2014. — Вип. 56 (97). — С. 18—28.
10. *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. Алєксейцев. — Опубл. 27.10.2014, Бюл. № 20.
11. *Пономар В.П., Гречановский А.Е., Брик А.Б., Юшин А.А., Лютоев В.П., Савченко Т.С.* Термомагнитные исследования преобразования гематита в магнетит с использованием крахмала // Мінерал. журн. — 2015. — **37**, № 2. — С. 37—45.
12. *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.
13. *Khawat A., Flanagan D.R.* Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals // J. Phys. Chem. B. — 2006. — **110** (35). — P. 17315—17328.
14. *Pang J., Guo P., Zhao P., Cao C., Zhang D.* Influence of size of hematite powder on its reduction kinetics by H_2 at low temperature // J. Iron Steel Res. Int. — 2009. — **l6** (5). — P. 07—11.
15. *Shimokawabe M., Furuichi R., Ishii T.* Influence of the preparation history of alpha-Fe_2O_3 on its reactivity for hydrogen reduction // Thermochim. Acta. — 1979. — **28**. — P. 287—305.

Надійшла 09.03.2017

REFERENCES

1. Bogdanova, O.S. and Revnivceva, V.I. (1983), *Spravochnik po obogashheniyu rud. Special'nye i vspomogatel'nye processy, ispytaniya obogatimosti, kontrol' i avtomatika:* 2-e izd., pererab. i dop., Moscow, Nedra, RU, 376 p.
2. West, A.R. (1988), *Solid state chemistry and its aplication*, Moscow, Mir, RU, 547 p.
3. Gershojg, Ju.G. and Turchina, L.P. (1965), *Veshchestvennyi sostav i obogatimost' zheleznykh rud*, *Sb. nauch. tr.*, 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. tr.*, 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. tr.*, Vyp. 8, Moscow, RU, pp. 148-161.
6. Gubin, G.V., Shkovyra, G.D. and Igolinskaja, Z.A. (1965), *Veshchestvennyi sostav i obogatimost' zheleznykh rud*, *Sb. nauch. tr.*, Vyp. 5, Moscow, RU, pp. 130-134.
7. Evtekhov, V.D., Evtekhov, E.V., Fylenko, V.V., Evtekhova, A.V., Tykhlyvets, S.V., Petrukhyn, A.V. and Heorhyeva, E.P. (2013), *Heoloho-mineral. visnyk Kryvorizkoho Nat. Univ.*, No 1-2 (29-30), Kryvyi Rih, UA, pp. 22-33.
8. Kudryavtseva, G.P. (1988), *Ferrimagnetizm prirodnykh oksidov*, Nedra, Moscow, RU, 232 p.
9. Olejnik T.A. (2014), *Zbagachennya korysnyh kopalyn, Nauk.-tehn. zb.*, Vol. 56 (97), UA, pp. 18-28.
10. 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.
11. Ponomar, V.P., Grechanovskiy, 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.
12. Yurov, P.P., Malyj, B.M. and Volochaeva, N.T. (1972), *Obogashchenie rud chernykh metalov, Tematicheskiy otraslevoy sbornik,* No 1, Moscow, RU, pp. 40-45.
13. Khawam, A. and Flanagan, D.R. (2006), *J. Phys. Chem. B,* Vol. 110 (35), pp. 17315-17328.
14. Pang, J., Guo, P., Zhao, P., Cao, C. and Zhang, D. (2009), *J. Iron Steel Res. Int.*, Vol. l6 (5), pp. 07-11.
15. Shimokawabe, M., Furuichi, R. and Ishii, T. (1979), *Thermochim. Acta*, Vol. 28, pp. 287-305.

Received 09.03.2017

В.П. Пономар, А.Б. Брик, Ю.И. Черевко, В.В. Овсиенко

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

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ НА МАГНЕТИЗИРУЮЩИЙ ОБЖИГ ГЕМАТИТОВОГО КВАРЦИТА В АТМОСФЕРЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Определено влияние размеров частиц окисленного железистого кварцита на превращение гематита в магнетит в связи с изготовлением железорудных концентратов. Исходный образец представлен гематитовым кварцитом, который состоит из гематита и кварца и разделен на фракции: <0,05; 0,05—0,1; 0,1—0,16; 0,16—0,25; 0,25—0,4; 0,4—0,63; 0,63—1,0; 1,0—1,6; 1,6—2,5 и >2,5 мм. С помощью метода магнитометрии показано, что намагниченность образцов после термической обработки при 500 °С в атмосфере монооксида углерода в течение 40 мин возрастает до 35—60 $А \cdot м^2/кг$. Вариативность магнитных характеристик зависит от степени преобразования гематита на магнетит, а также от концентрации железа в исходных фракциях гематитового кварцита. Также показано, что для образцов с размером частиц 0,4—2,5 мм и более преобразование гематита в магнетит происходит не полностью, что может быть связано с неполным раскрытием частиц гематита и кварца и формированием слоя магнетита на поверхности частиц гематита, затрудняющего дальнейшую реакцию. В этих фракциях количество образованного магнетита уменьшается с 80 до 60 мас. % при увеличении размеров частиц исходного гематитового кварцита. Для образцов с разным размером частиц осуществлено преобразование во временном интервале 10—60 мин и показано, что намагниченность образцов значительно возрастает в течение 30 мин для гематитового кварцита с более мелким размером частиц и 40 мин для образца с более крупными частицами. Дальнейшее продление термообработки не приводит к возрастанию намагниченности преобразованного образца. Константа скорости преобразования для кварцита с мелким размером частиц в большей степени зависит от удельной поверхности исходного образца, а для крупных частиц — от степени раскрытия минералов и возможного тормозящего действия продукта реакции на поверхности частиц. Полученные данные важны для определения оптимальных режимов магнетизирующего обжига окисленных железных руд.

Ключевые слова: гематит, магнетит, гематитовые кварциты, магнетизирующий обжиг.

V.P. Ponomar, A.B. Brik, Yu.I. Cherevko, V.V. Ovsienko

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

INFLUENCE OF PARTICLE SIZE ON MAGNETIZING ROASTING OF THE HEMATITE QUARTZITE IN AN ATMOSPHERE OF CARBON MONOXIDE

Influence of particle size on hematite transformation to magnetite was determined in this work in order to optimize the production of iron ore concentrates from oxidized iron ores by magnetic separation. The initial sample of hematite quartzite consists of quartz and hematite, in approximately equal proportions, by mass. It was divided into fractions of <0.05; 0.05—0.1; 0.1—0.16; 0.16—0.25; 0.25—0.4; 0.4—0.63; 0.63—1.0; 1.0—1.6; 1.6—2.5, and >2.5 mm. After heat treatment at 500 °C in the atmosphere of carbon monoxide during 40 min, the magnetization of the samples increases significantly up to 35—60 $A \cdot m^2/kg$ due to the formation of magnetite with a bulk saturation magnetization of 92 $A \cdot m^2/kg$. The variability of obtained magnetic characteristic depends mainly on the concentration of iron in the initial fractions. Moreover, the conversion of hematite to magnetite is not complete for the samples that have a grain size from 0.4 to 2.5 mm due to the incomplete disclosure of minerals and formation of the magnetite layer on the surface of the hematite, which further decelerates the reaction. For these coarse fractions, the amount of newly formed magnetite decreases from 80 to 60 % by increasing the size of the initial ores. When heated in a time interval of 10—60 minutes, the magnetization of the samples with the different grain size increases significantly in 30 minutes for the fine particles and 40 minutes for the coarse ones. The increasing time of thermal treatment does not change the magnetization of the transformed samples. The rate constant for conversion of fine particles depends more on specific surface area of the reagent and for the coarse samples depends on disclosure of minerals and the possible inhibitory effect of the reaction product formed at the surface of hematite grains. The results of this work are important for determining the optimal conditions of magnetizing roasting of oxidized iron ores.

Keywords: hematite, magnetite, hematite quartzite, magnetizing roasting.