

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.41.01.049>

УДК 549.5.517.2 + 549.521.51 + 549.731.13

Т.С. Антоненко, О.Б. Брик, Н.О. Дудченко

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення

ім. М.П. Семененка НАН України

03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34

E-mail: tetyana_savchenko@ukr.net

ВЗАЄМОДІЯ РОЗЧИНІВ ДВОВАЛЕНТНОГО ЗАЛІЗА З РУДАМИ ГЕТИТОВОГО ТА ГЕМАТИТОВОГО ТИПІВ

Явище сорбції двовалентного заліза на поверхні гетиту та гематиту досліджено в процесі перетворення гетитової руди Керченського залізорудного басейну та зразків гетитових та гематитових руд Криворізького залізорудного басейну. Для дослідження концентрації сорбованого двовалентного заліза на поверхні вихідних зразків залізних руд використано метод спектрофотометрії, за допомогою якого визначали падіння концентрації заліза в розчині. До вихідної подрібненої сировини послідовно додавали розчин солі двовалентного заліза та основи з подальшим нагрівом за температури 98 °С упродовж 30 хв. Концентрацію двовалентного заліза вимірювали після додавання кожного реагенту. Встановлено, що найбільша сорбційна здатність властива зразку гематитового концентрату, отриманого з гематитової руди Криворізького залізорудного басейну. Фазовий склад вихідних та перетворених зразків визначено за допомогою методу рентгенофазового аналізу. Магнітні характеристики до та після перетворення досліджено методом магнітометрії та показано, що після перетворення намагніченість насичення зростає. Досліджено поведінку залізних руд зі зміною рН середовища. Поведінка залізних руд у розчинах дво- та тривалентного заліза суттєво різна: в розчині двовалентного заліза стрімке зростання рН починається за додавання 2 мл гідроксиду амонію, а в розчині тривалентного заліза — 16 мл гідроксиду амонію. Описано можливі механізми перетворення гетиту та гематиту на магнетит у водному середовищі. Результати можуть бути використані для вирішення фундаментальних задач, пов'язаних із механізмами перетворення оксидів та гідроксидів заліза у водному середовищі.

Ключові слова: гетит, гематит, залізні руди, фазові перетворення, магнетит, сорбція, магнітометрія, рН середовища.

Вступ. У результаті експлуатації родовищ багатих залізних руд їхні запаси вичерпуються, а перспективними для використання стають слабomagнітні окиснені залізні руди, що знаходяться у відвалах та хвостах. Підвищення ефективності використання залізних руд, зменшення відходів їх використання та шкідливого впливу на довкілля потребують постійного вдосконалення методів переробки та збагачення. Одним із таких методів є перетворення слабomagнітних руд у лужному середовищі з використанням розчину солі двовалентного заліза. Механізми таких перетворень до кінця не вивчено. Частина дослідників вважають, що в

основу даних механізмів покладено явище сорбції, пов'язане з поглинанням двовалентного заліза речовиною, що перетворюється. Темі сорбції присвячена значна кількість робіт. Наприклад, у роботі [6] описано дослідження сорбції двовалентного заліза на поверхні нонtronіту: вивчено зміну сорбційної здатності нонtronіту від рН середовища та іонної сили розчину двовалентного заліза. Робота [1] присвячена дослідженню абсорбції іонів дво- та тривалентного заліза на зразках глини (родовище с. Руднівка Сумського району). Трапляються і дослідження сорбції іонів двовалентного заліза на поверхні частинок оксидів та гідроксидів заліза [9, 7]. У роботі [9] досліджено адсорбцію двовалентного заліза лепідо-

© Т.С. АНТОНЕНКО, О.Б. БРИК, Н.О. ДУДЧЕНКО, 2019

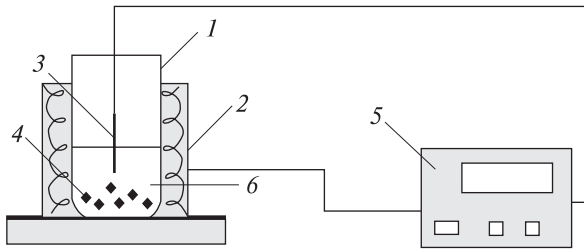


Рис. 1. Схема обладнання для термостатичних досліджень фазових перетворень у водному розчині солей заліза: 1 — реактор для перетворення; 2 — термостат; 3 — термопара; 4 — досліджувана проба; 5 — терморегулятор цифровий; 6 — водний розчин солей заліза (II)

Fig. 1. Scheme of the device for thermostatic investigations of phase transformations in aqueous mixture of iron salts: 1 — reactor for transformation; 2 — thermostat; 3 — thermocouple; 4 — investigated sample; 5 — digital temperature controller; 6 — aqueous solution of iron salts (II)

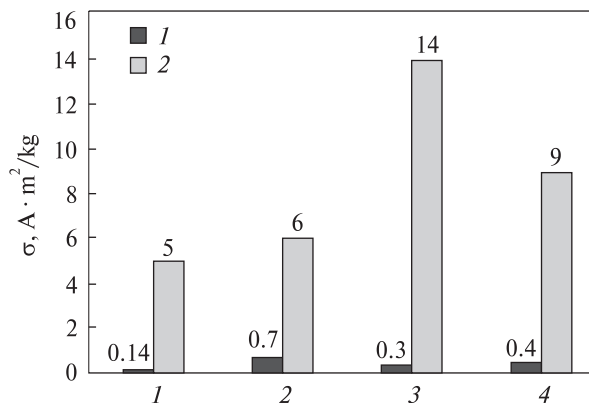


Рис. 2. Значення намагніченості насичення зразків до (1) та після перетворення (2): 1 — гетитова руда Керченського залізорудного басейну (зр. 1); 2 — гетитова руда Криворізького залізорудного басейну (зр. 2); 3 — гематитовий концентрат, отриманий з гематитової руди Криворізького залізорудного басейну (зр. 3); 4 — гематитова руда Криворізького залізорудного басейну (зр. 4)

Fig. 2. The values of the mass saturation magnetization of samples before (1) and after (2) transformation: 1 — goethite ore of the Kerch basin (sample-1); 2 — goethite ore of Kryvyi Rih basin (sample-2); 3 — hematite concentrate, obtained from Kryvyi Rih basin hematite ore (sample-3); 4 — hematite ore of Kryvyi Rih basin (sample-4)

крокітом та перетворення останнього на магнетит за кімнатної температури. Також виконано дослідження процесів перетворення структури гетиту у водному розчині солей двовалентного заліза [7]. Оскільки механізми такого перетворення вивчені недосконало, **метою нашої роботи** було дослідити явище сорбції двовалентного заліза на поверхні зразків залізних руд різного типу для встановлення

можливих механізмів перетворення гетиту і гематиту у водному середовищі.

Магнітні характеристики вихідних та отриманих зразків вивчено за допомогою методу магнітометрії. Намагніченість насичення зразків виміряно на пристрої для експресного вимірювання намагніченості руд та магнітних матеріалів [3].

Вміст заліза у вихідних зразках вивчений методом рентгенофлуоресцентного аналізу (спектрометр *Thermo ARL Optim X*). Підготовка до рентгенофлуоресцентного аналізу передбачала пресування зразків з борною кислотою. Вимірювання виконано за допомогою програмного забезпечення *OptiQuant*.

Мінеральний склад вихідних та перетворених зразків вивчено методом рентгенофазового аналізу. Рентгенофазовий аналіз вихідних зразків гетитової руди Керченського залізорудного басейну та гематитового концентрату, отриманого з гематитової руди Криворізького залізорудного басейну здійснено на дифрактометрі ДРОН-2, за кобальтового випромінювання CoK_α з довжиною хвилі $\lambda = 0,179026$ нм, інтервал зйомки 0,37 град/хв. Решта вихідних зразків та всі отримані зразки були досліджені на дифрактометрі ДРОН-3М, мідному випромінюванні CuK_α з довжиною хвилі $\lambda = 0,154178$ нм, зі швидкістю сканування 0,5 град/хв. Область сканування зразків $(2\theta) = 0-70^\circ$. Результати діагностики порівняно з еталонними зразками банку даних *PCPDFWIN (PDF-2 DATA BASE)* 1998 р., 2003 р.

Концентрацію заліза в розчині визначили за допомогою методу спектрофотометрії на спектрометрі *SPEKOL 1200*, джерелом випромінювання у якому є дейтерієва лампа. Діапазон довжини хвиль становить $200-740 \pm 0,5$ нм. Концентрацію заліза в розчині визначали за інтенсивністю забарвлення комплексу заліза (II) з 1,10-фенантроліном. Для приготування калібрувальних розчинів попередньо було приготовано стандартний розчин заліза, 0,25 % розчин 1,10-фенантроліну та 10 % розчин гідроксиламіну хлоргідрату.

Методика перетворення. До руди масою 1 г додали 5 мл 10 % розчину $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ретельно перемішали, потім додали 24 мл 3М NH_4OH , розчин набув чорного кольору. З використанням лакмусової стрічки визначили, що рН перевищує 12. Отриману суміш інкубували на водяній бані за $T = 98^\circ\text{C}$ протягом 30 хв. Отриманий зразок ретельно промили тричі дисти-

льованою водою до нейтральної реакції та висушили в термостаті протягом 30 хв за температури 90 °С [4]. Схему обладнання для перетворення зразка у водному розчині солей заліза (II) наведено на рис. 1.

Експериментальні результати та їх обговорення. Магнітні характеристики зразків до та після перетворення. Намагніченість насичення (σ_s) зразків гематитової та гетитових руд, а також гематитового концентрату до нагрівання дорівнювала менше 1 А·м²/кг (рис. 2). Після нагрівання вихідних зразків у присутності розчину сульфату двовалентного заліза та гідроксиду амонію до температури 98 °С і подальшого висушування в термостаті спостерігалися зміни властивостей зразків. Колір зразків змінювався з коричневого на темно-коричневий і чорний.

Значення намагніченості насичення для зразка, отриманого з керченської гетитової руди, склало 5 А·м²/кг; для зразка, отриманого з криворізької гетитової руди, — 6 А·м²/кг; дещо вищі значення для зразка, отриманого з гематитового концентрату, — 14 А·м²/кг та для зразка, отриманого з криворізької гематитової руди, — 9 А·м²/кг (рис. 2). Отже, намагніченість насичення зразків зросла порівняно з початковою.

Методом рентгенофлуоресцентного аналізу було визначено загальний вміст заліза в зразках залізних руд. Отримані результати наведено у табл. 1. Найвищий вміст заліза характерний для зразків гематитового концентрату, отриманого з гематитової руди Криворізького залізорудного басейну (зр. 3) — 67,3 ваг. % та гематитової руди Криворізького залізорудного басейну (зр. 5) — 67 ваг. %. Решта зразків залізних руд характеризується порівняно невисоким вмістом заліза в межах 30—45 ваг. %.

Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що головними мінеральними фазами вихідного зразка керченської залізної руди (зр. 1) є гетит та нонтроніт (табл. 2). За даними дифракції рентгенівських променів, вихідний зразок криворізької гетитової руди (зр. 2) складався з кварцу, каолініту, гетиту і гематиту (табл. 2).

Зразок гематитового концентрату, отриманого з гематитової руди Криворізького залізорудного басейну (зр. 3), складений переважно гематитом. Зр. 4 гематитової руди Криворізького залізорудного басейну складався з кварцу та гематиту (табл. 2). Головними мінеральними фазами гематитової руди Криворізького залізорудного басейну (зр. 5) є кварц та гематит, а гематит-гетитової руди Криворізького залізорудного басейну (зр. 6) — гетит та кварц з невеликою кількістю гематиту. Приклад дифрактограми наведено на рис. 3, а.

Після перетворення вихідних зразків, за даними рентгенофазового аналізу встановлено, що поряд зі згаданими вище мінеральними фазами слабомагнітних гетиту та гематиту з'являється фаза магнетиту (рис. 3, б).

Для дослідження кількості сорбованого двовалентного заліза на поверхні зразків залізних руд було використано метод спектрофотометрії, за допомогою якого вимірювали спектри поглинання в оптичній області електромагнітного випромінювання. Для вимірювання концентрації заліза в розчині реєстрували оптичну густину ($\lambda = 512$ нм) комплексу заліза (II) з 1,10-фенантроліном. Сорбцію заліза на поверхні зразків оцінювали за падінням концентрації заліза в розчині. 1,10-фенантролін — органічна основа, яка у водному розчині швидко утворює з іонами Fe²⁺ сполуку помаранчево-червоного кольору. Молярний коефіцієнт ек-

Таблиця 1. Назва зразків для дослідження та загальний вміст у них заліза

Table 1. Sample names and total iron content in the samples

Зразок	Залізна руда	Розмір частинок, мм	Fe, % ваг.
<i>Керченський залізорудний басейн</i>			
1	Гетитова руда	<0,1	35,0
<i>Криворізький залізорудний басейн</i>			
2	Гетитова руда	<0,07	42,7
3	Гематитовий концентрат, отриманий з гематитової руди	<0,07	67,3
4	Гематитова руда	<0,05	31,5
5	" "	<0,07	67,0
6	Гематит-гетитова руда	<0,07	35,1

тинкції розчину комплексу заліза Fe^{2+} становить $1,11 \cdot 10^{-4}$ за довжини хвилі 512 нм. Розчини комплексів не змінюються під час зберігання, а залізо, зв'язане в комплекс із 1,10-фенатроліном, стійке до окиснення [2].

Для визначення кількості сорбованого двовалентного заліза на поверхні зразків було підготовлено калібрувальні розчини та побудовано відповідний графік, на основі якого і визначали відсоток сорбованого зразком залізної руди заліза. Калібрувальний графік для визначення концентрації двовалентного заліза в розчині наведено на рис. 4.

Визначення кількості сорбованого двовалентного заліза виконано під час перетворення структури слабомагнітного мінералу. Проби розчину відбирали на початку дослідження (власне розчин сульфату двовалентного заліза), через одну годину після додавання руди у відстоююму розчині, після додавання гідроксиду амонію на початку та в кінці нагрівання.

Зміну концентрації двовалентного заліза після додавання руди наведено в табл. 3.

Концентрація заліза в суспензії сульфату заліза (II) та зразка для всіх типів руди після додавання гідроксиду амонію практично дорівнювала нулю. У роботі [7] зазначено, що за високої концентрації Fe (II) та лужному рН, адсорбція іонів заліза є дуже високою, майже 98 % вмісту Fe (II) швидко видаляється з водного розчину. У роботі [9], присвяченій дослідженню перетворення лепідокрокіту зазначено, що мінерал перетворюється на магнетит за кімнатної температури і рН 8–8,6. Ці дослідники пов'язують перетворення гідроксиду з початком адсорбції двовалентного заліза лепідокрокітом, аргументуючи це тим, що перетворення починається тоді, коли рН середовища досягає відмітки 7,3 і лепідокрокіт починає адсорбувати іони двовалентного заліза. Оскільки отримана нами концентрація заліза в розчині практично дорівнює нулю, і з'явилась, як

Таблиця 2. Міжплощинні відстані, визначені для мінералів вихідних зразків

Table 2. D-spacing, determined for minerals of initial samples

Мінерал	Міжплощинна відстань, Å (hkl)	Номер файла PCPDFWIN (PDF-2 DATA BASE) 1998 р., 2003 р.
<i>Керченський залізорудний басейн</i>		
<i>Гетитова руда (зр. 1)</i>		
Гетит	4,98 (020), 4,18 (110), 3,40 (120), 2,69 (130), 2,57 (021), 2,45 (111), 2,24 (121), 2,19 (140), 1,92 (041), 1,80 (211), 1,72 (221)	81-0464
Нонтроніт	14,45 (001), 4,51 (100), 3,848 (111)	34-0842
<i>Криворізький залізорудний басейн</i>		
<i>Гетитова руда (зр. 2)</i>		
Гетит	4,18 (110), 2,70 (130), 2,58 (021), 2,45 (111), 1,72 (221)	81-0464
Кварц	4,26 (100), 3,34 (011), 1,98 (201), 1,81 (112), 1,54 (121), 1,37 (031)	89-8934
Гематит	2,52 (110), 2,20 (113), 1,69 (116), 1,488 (214), 1,45 (300)	89-8104
Каолініт	7,16 (001), 3,58 (002), 1,512(311)	14-0164
<i>Гематитовий концентрат, отриманий із гематитової руди (зр. 3)</i>		
Гематит	3,68 (011), 2,70 (104), 2,52 (110), 2,21 (113), 2,07 (202), 1,84 (024), 1,69 (116), 1,60 (112)	89-8104
Кварц	3,34 (011), 2,29 (102)	89-8934
<i>Гематитова руда (зр. 4)</i>		
Гематит	3,68 (012), 2,69 (104), 2,51 (110), 2,21 (113), 1,84 (024), 1,69 (116), 1,48 (214), 1,45 (300)	89-8104
Кварц	4,25 (100), 3,34 (011), 2,45 (110), 2,28 (102), 2,12 (200), 1,97 (201), 1,82 (112), 1,67 (022), 1,54 (121), 1,37 (031)	89-8934
<i>Гематитова руда (зр. 5)</i>		
Гематит	3,68 (011), 2,70 (104), 2,52 (110), 2,21 (113), 2,07 (202), 1,84 (024), 1,69 (116), 1,60 (112), 1,48 (214)	89-8104
Кварц	4,26 (100), 3,34 (011), 2,28 (102)	89-8934
<i>Гематит-гетитова руда (зр. 6)</i>		
Гематит	1,60 (112), 1,45 (300), 1,32 (1010)	89-8104
Гетит	4,26(110), 2,70 (130), 2,58 (021), 2,18(140), 1,82 (211), 1,72 (221)	81-0464
Кварц	3,35 (011), 2,45 (110), 2,28 (102)	89-8934

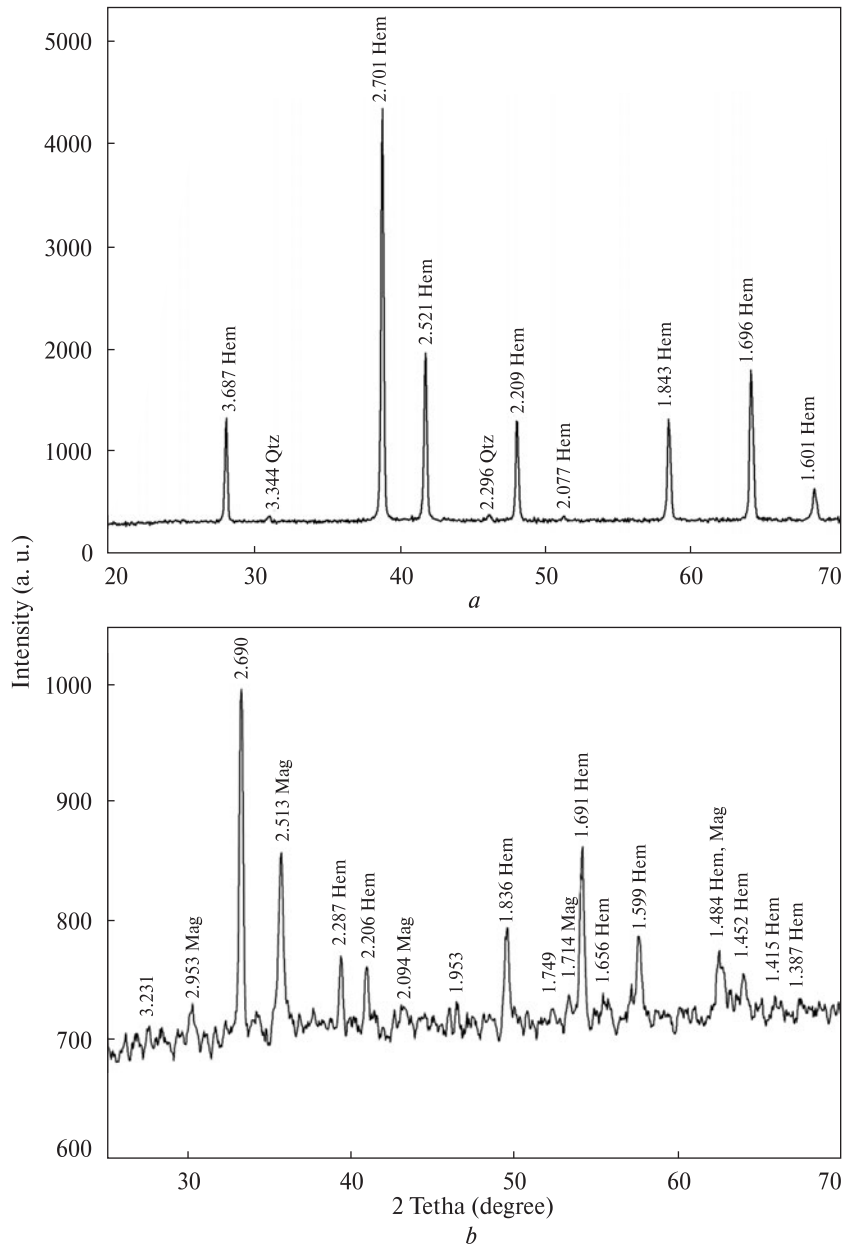


Рис. 3. Дифрактограма вихідного (а — CoK_α) та перетвореного (b — CuK_α) зразка гематитового концентрату, отриманого з гематитової руди Криворізького залізорудного басейну

Fig. 3. XRD pattern of the initial (a — CoK_α) and the transformed (b — CuK_α) sample of hematite concentrate, obtained from Kryvyi Rih basin hematite ore

зазначено вище, нова фаза магнетиту, можна припустити, що обрані нами умови (рН 8, 10 % розчин двовалентної солі) є сприятливими для перетворення, а явище сорбції є частиною цього процесу.

На основі даних про концентрацію заліза до та після додавання руди було розраховано відсоток сорбованої солі сульфату заліза (II) рудою різного типу за формулою:

$$n = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100, \quad (1)$$

де n — відсоток сорбованої солі сульфату заліза (II) рудою різного типу, C_1 — початкова концентрація солі сульфату заліза (II), C_2 — концентрація солі сульфату заліза (II) після додавання руди.

Отримані результати показують, що всі досліджувані зразки руд характеризуються високою сорбційною здатністю. Найбільшу сорбційну здатність має гематитовий концентрат, отриманий із гематитової руди Криворізького залізорудного басейну (зр. 3), де майже поло-

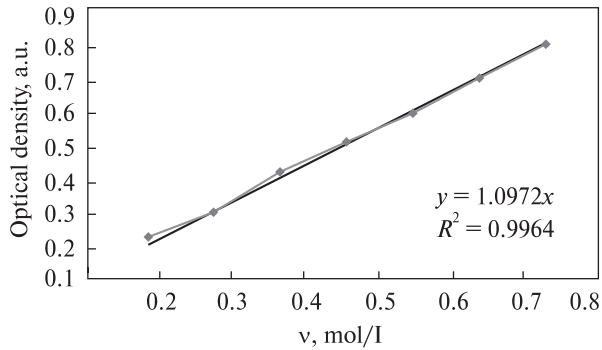


Рис. 4. Калібрувальний графік для визначення кількості сорбованого двовалентного заліза в розчині

Fig. 4. Calibration plot for determination of the adsorbed divalent iron content in the solution

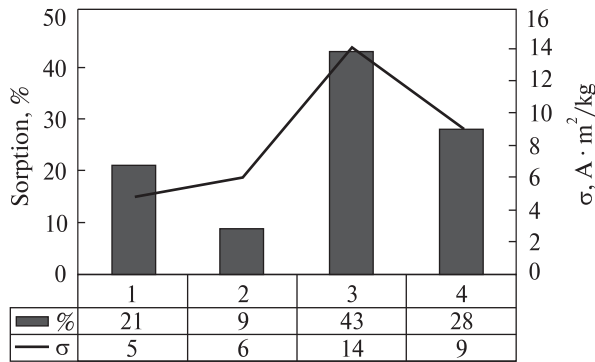


Рис. 5. Співвідношення кількості сорбованого заліза та намагніченості насичення зразків: 1 — гетитової руди Керченського залізорудного басейну (зр. 1); 2 — гетитової руди Криворізького залізорудного басейну (зр. 2); 3 — гематитового концентрату, отриманого з гематитової руди Криворізького залізорудного басейну (зр. 3) та 4 — гематитової руди Криворізького залізорудного басейну (зр. 4)

Fig. 5. Value of adsorbed iron and saturation magnetization of samples: 1 — goethite ore of the Kerch basin (sample-1); 2 — goethite ore of Kryvyi Rih basin (sample-2); 3 — hematite concentrate, obtained from Kryvyi Rih basin hematite ore and (sample-3) 4 — hematite ore of Kryvyi Rih basin (sample-4)

вину розчиненої солі вбирає руда. Найменшу сорбційну здатність має гетитова руда Криворізького залізорудного басейну (зр. 2) — поглинає лише 9 % солі. Такі результати добре корелюються із отриманими значеннями намагніченості насичення для даних зразків (рис. 5).

На отримані значення може впливати багато показників, зокрема мінеральний склад і розмір зерен. Тому було визначено кількість сорбованого двовалентного заліза для зразків із різним розміром зерен. Для експерименту взяли шість зразків гематитової руди Криворізького залізорудного басейну (зр. 4) різної розмірності: 1 — <0,05; 2 — >0,05 — <0,1; 3 — >0,1 — <0,16; 4 — >0,16 — <0,25; 5 — >0,25 — <0,4; 6 — >0,4 — <0,63. Визначення кількості сорбованого двовалентного заліза виконано згідно з процедурою, описаною вище. Результати показали, що сорбційна здатність руди зменшується зі збільшенням розміру зерен (рис. 6). Варто зауважити, що зі збільшенням розміру зерен зменшується і вміст кварцу в руді.

Наступним кроком було дослідження зміни поведінки зразків залізних руд у водному розчині солей заліза (II і III) зі зміною рН середовища від кислого до лужного. Для експериментів використано зразки 1, 5 та 6.

Зміну рН середовища здійснювали за допомогою додавання до розчину гідроксиду амонію (15 М NH₄OH). Цей процес проводили з 10 % розчинами солей: гептагідрат сульфату заліза (II) FeSO₄·7H₂O та наногідрат сульфату заліза (III) Fe₂(SO₄)₃·9H₂O. Маса зразка залізної руди для дослідження складала 2 г. Додавали гідроксид амонію дозовано (по 1 мл), щоразу фіксуючи значення рН. Загальний об'єм гідроксиду амонію, використаний для експерименту — 25 мл. Зміну рН середовища здійснено спочатку з кожним розчином солей, потім із

Таблиця 3. Концентрація двовалентного заліза у вихідному розчині та після додавання зразків залізних руд
Table 3. The value of the iron (II) concentration in the initial solution and after the addition of iron ore samples

Зразок	Залізна руда	C (Fe(II))·10 ⁻⁴ М у вихідному розчині FeSO ₄ ·7H ₂ O	C (Fe(II))·10 ⁻⁴ М після додавання зразка
<i>Керченський залізорудний басейн</i>			
1	Гетитова руда	0,76	0,59
<i>Криворізький залізорудний басейн</i>			
2	Гетитова руда	0,77	0,7
3	Гематитовий концентрат, отриманий з гематитової руди	0,9	0,52
4	Гематитова руда	0,78	0,56

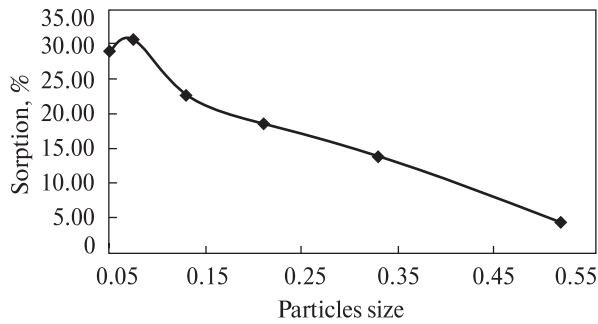


Рис. 6. Кількість сорбованого двовалентного заліза для зразків гематитової руди Криворізького залізорудного басейну з різним розміром зерен

Fig. 6. Adsorbed bivalent iron content for samples of hematite ore of Kryvyi Rih basin with grains of different size

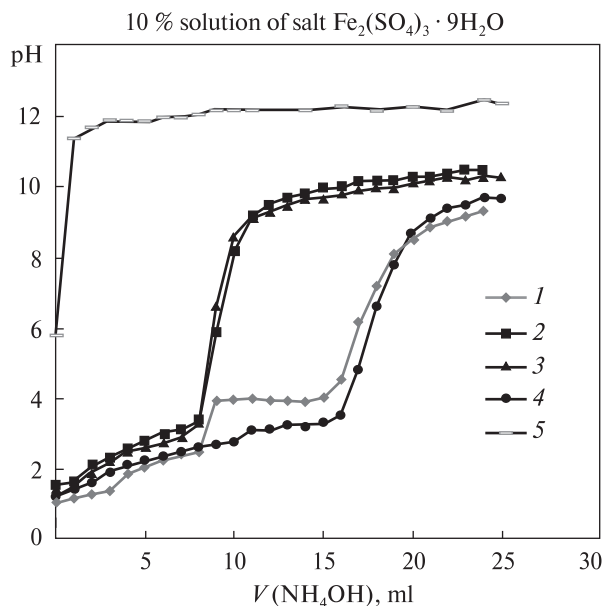


Рис. 7. Залежність значення pH від кількості NH_4OH в розчині солі $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 1 — вода + гідроксид амонію + розчин солі; 2 — вода + гідроксид амонію + розчин солі + зр. 6; 3 — вода + гідроксид амонію + розчин солі + зр. 5; 4 — вода + гідроксид амонію + розчин солі + зр. 1; 5 — вода + гідроксид амонію

Fig. 7. Dependence of the pH value on the amount of NH_4OH in solution of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ salt: 1 — water + ammonium hydroxide + salt solution; 2 — water + ammonium hydroxide + salt solution + sample-6; 3 — water + ammonium hydroxide + salt solution + sample-5; 4 — water + ammonium hydroxide + salt solution + sample-1; 5 — water + ammonium hydroxide

додаванням третього компонента — зразка залізної руди. Окремо фіксували зміну pH під час додавання гідроксиду амонію до дистильованої води. На основі результатів побудовано графіки залежності зміни значень pH від кількості гідроксиду амонію. Результати наведено

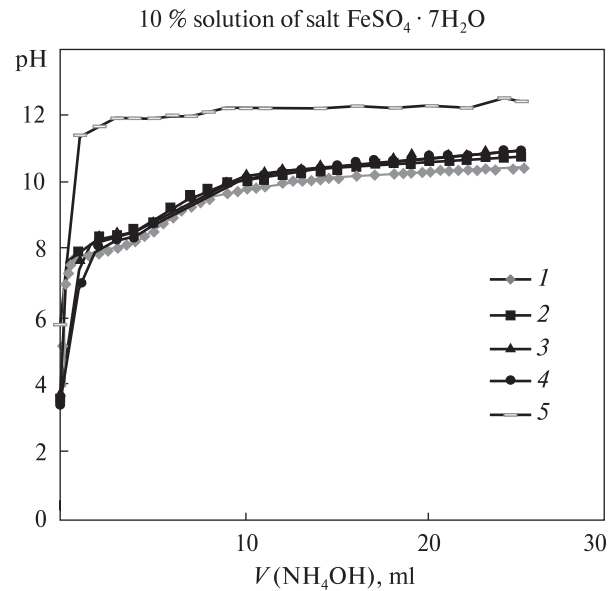


Рис. 8. Залежність значення pH від кількості NH_4OH в розчині солі $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 1 — вода + гідроксид амонію + розчин солі; 2 — вода + гідроксид амонію + розчин солі + зр. 5; 3 — вода + гідроксид амонію + розчин солі + зр. 1; 4 — вода + гідроксид амонію + розчин солі + зр. 6; 5 — вода + гідроксид амонію

Fig. 8. Dependence of the pH value on the amount of NH_4OH in solution of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ salt: 1 — water + ammonium hydroxide + salt solution; 2 — water + ammonium hydroxide + salt solution + sample-5; 3 — water + ammonium hydroxide + salt solution + sample-1; 4 — water + ammonium hydroxide + salt solution + sample-6; 5 — water + ammonium hydroxide

на рис. 7 (10 % розчин солі $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) та рис. 8 (10 % розчин солі $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Сорбція тривалентного заліза. З експериментальних даних (рис. 7) видно, що pH для води ~ 6 . Унаслідок додавання до води NH_4OH значення pH різко зростає до 11, оскільки в розчині збільшується кількість іонів OH^- . За поступового додавання NH_4OH значення pH досягає 12 і не змінюється до кінця експерименту. Значення pH 10 % розчину солі $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ у воді складає 1 і поступово збільшуються з додаванням NH_4OH , досягає 4 та деякий час не змінюється. У разі додавання вже 16 мл NH_4OH знову починає рости, досягаючи значення ~ 10 та не змінюється до кінця експерименту. Спираючись на діаграму Пурбе [5], планку на рівні pH 4 та тривале її існування можна пояснити утворенням гідроксиду заліза (III), що відбувається в межах pH 4–9. Після цього до 10 % розчину солі $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ у воді додається зразок руди. Початкове значення pH складає близько 1 і різко зростає з додаванням 8 мл

NH_4OH , досягаючи 10, але двоступенева крива вже не утворюється. Так відбувається не з усіма зразками руд. У процесі взаємодії зразка 1 двоступенева крива теж не утворюється, але знаходиться дещо нижче за основну криву (двоступеневу). Значення рН різко починає зростати з додаванням 16 мл NH_4OH та досягає ~ 10 . Під час взаємодії цієї руди з 10 % розчином солі $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ цього не спостерігалось (див. рис. 8). Можна припустити, що у результаті взаємодії зр. 1 з Fe^{3+} сорбція не відбувається. NH_4OH спочатку потрібен для нейтралізації $(\text{SO}_4)^{2-}$ -груп у розчині (приблизно 16 мл), а лише після нейтралізації всіх $(\text{SO}_4)^{2-}$ -груп рН починає зростати. У роботі [1] встановлено, що процеси адсорбції іонів Fe^{3+} та Fe^{2+} різні як за показниками адсорбції, так і за механізмом процесу. Для іонів Fe^{3+} характерна звичайна іонообмінна або фізична адсорбція. Встановлено, що у разі зменшення рН < 2 у розчині процес адсорбції іонів Fe^{3+} уповільнюється внаслідок руйнування глинистої складової кислотою. Отже, сорбція у нашому випадку дійсно може відбуватись лише як обмін іонами, а крива, характерна для зр. 1, так себе поводить через вміст у ньому глинистого мінералу — нонтроніту.

Сорбція двовалентного заліза. Значення рН 10 % розчину солі $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ у воді складає 5, що є трохи нижчим за значення рН чистої води та можна пояснити дисоціацією солі в воді. Значення рН поступово збільшується унаслідок додавання NH_4OH , досягає 10 та не змінюється до кінця експерименту. За рН ≈ 7 спостерігається невелика планка на початкових етапах додавання гідроксиду амонію. Можна припустити, що в цей час утворюються гідроксиди заліза. Оскільки іони Fe^{2+} частково окиснюються до Fe^{3+} , то за рН = 7 утворюються як $\text{Fe}(\text{OH})_2$, так і $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Також у [8] зазначено, що в слабкокислих умовах (рН $\sim 5-7$) утворюється лепідокрокіт шляхом окиснення гідроксиду заліза $\text{Fe}(\text{OH})_2$, а за рН $> \sim 6-7$ утворюються гідроксиди заліза, скоріш за все, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Потім до 10 % розчину солі $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ у воді додається зразок руди. Початкове значення рН такої суміші — ~ 4 , але з поступовим додаванням NH_4OH теж досягає 10, як це спостерігалось без руди. Можна припустити, що під час взаємодії всіх зразків з Fe^{2+} відбувається явище сорбції солі $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на їх поверхні, тому кількість NH_4OH витрачається на підвищення рН і він не потрібен для ней-

тралізації $(\text{SO}_4)^{2-}$ -груп в розчині. Приблизно 2 мл NH_4OH потрібно, щоб досягти рН = 8. У роботі [1] зазначається, що іони Fe^{2+} набагато краще адсорбуються, ніж іони Fe^{3+} і для іонів Fe^{2+} можлива хімічна сорбція з подальшим фізичним осадженням. Тому можна припустити, що поява нової фази у наших зразках після перетворення пов'язана з явищем хімічної сорбції та осадженням магнетиту. Впродовж зміни рН середовища всіх трьох зразків руд значення рН були приблизно однаковими, тобто, поведінка трьох зразків залізних руд не розрізнялася.

Дослідниками [6] встановлено, що сорбція Fe^{2+} збільшується за збільшення рН з 2,5 до 4,5, залишається незмінною з рН 4,5—7,0, знову збільшується з подальшим підвищенням рН з 7,0 до 8,5 і досягає максимуму вище рН 8,5. Отримані нами результати подібні. Під час додавання до руди розчину солі двовалентного заліза дійсно відбувається сорбція, оскільки концентрація заліза в розчині зменшується, за рН ~ 4 , далі залишається незмінною на проміжку рН = 4—8, а під час поступового додавання гідроксиду амонію збільшується і досягає максимуму вище ~ 10 .

Виходячи з літературних даних і отриманих результатів можна сказати, що процес поглинання двовалентного заліза речовиною є окремим етапом її перетворення, та припустити такий механізм перетворення гематиту і гетиту на магнетит у водному розчині солей заліза (II). Процес неповного перетворення гематиту та гетиту у водному розчині солей заліза (II) починається з осадження двовалентного заліза на поверхні залізистих мінералів. Далі починається явище хімічної сорбції, відбувається обмін електронами між Fe^{2+} в розчині і Fe^{3+} у структурі мінералу. Реакції переносу електронів дестабілізують структуру оксиду чи гідроксиду заліза (III), що призводить до вивільнення утвореного іона Fe^{3+} в розчин та подальшого осадження магнетиту. Решта двовалентного заліза, що залишилась у розчині, витрачається на утворення, за визначених рН, гідроксидів $\text{Fe}(\text{OH})_2$ та $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а сумісне осадження цих двох гідроксидів може спричинити утворення неконтрольованої кількості магнетиту в розчині паралельно з процесами перетворення.

Висновки. Перетворення гематиту і гетиту у складі зразків керченської та криворізьких руд шляхом взаємодії з іонами двовалентного заліза у водному середовищі призводить до утворення сильномагнітного магнетиту.

Поглинання заліза зразками руд різного типу досліджено за допомогою методу спектрофотометрії — визначено падіння концентрації заліза в розчині. Отримані результати показують, що всі досліджувані зразки руд характеризуються високою сорбційною здатністю. Сорбційна здатність вихідних зразків корелює зі значеннями намагніченості насичення перетворених зразків.

Досліджено кількість сорбованого двовалентного заліза для зразків гематитової руди Криворізького залізорудного басейну з різним розміром зерен і встановлено, що сорбційна здатність руди зменшується зі збільшенням розміру зерен, оскільки зі зменшенням розміру частинок збільшується їхня питома поверхня.

Досліджено поведінку руд різного типу зі зміною рН середовища. Поведінка залізних руд в розчинах дво- та тривалентного заліза суттєво різна: в розчині двовалентного заліза стрімке зростання рН починається під час додавання 2 мл гідроксиду амонію, оскільки у ході взаємодії зразків залізних руд із Fe^{2+} відбувається поглинання солі (сульфату заліза (II)) на їхній поверхні, тому доданий гідроксид амонію витрачається на підвищення рН, а не для нейтралізації сульфат-аніонів у розчині. В свою чергу, у розчині тривалентного заліза рН зростає під час додавання 16 мл гідроксиду амонію, тобто підвищення рН відбувається тільки після нейтралізації всіх сульфат-аніонів у розчині.

Описано можливі механізми перетворення гетиту та гематиту на магнетит у водному середовищі. Після осадження двовалентного заліза на поверхні залізистих мінералів починається обмін електронами між Fe^{2+} в розчині і Fe^{3+} у структурі мінералу. Реакції переносу електронів дестабілізують структуру оксиду чи гідроксиду заліза (III), що призводить до вивільнення утвореного іона Fe^{3+} в розчин та подальшого осадження магнетиту. Решта двовалентного заліза, що залишилась у розчині, витрачається на утворення гідроксидів дво- та тривалентного заліза, результатом сумісного осадження яких є утворення неконтрольованої кількості магнетиту в розчині, одночасно з процесами перетворення.

Результати можуть бути використані для вирішення фундаментальних задач, пов'язаних із механізмами перетворення оксидів та гідроксидів заліза у водному середовищі.

Дослідження виконано за фінансової підтримки Президії НАН України, проекту № 1/18-Г та Інноваційного проекту № 14.

Автори вдячні В.А. Дубку та Т.А. Сілінській за сприяння у виконанні завдань, пов'язаних із дослідженням впливу рН середовища на сорбційні властивості залізних руд гетитового та гематитового типів, О.О. Косорукову та Т.П. Матвєєвій — за визначення мінерального складу зразків методом рентгенофазового аналізу та Т.Г. Калініченко — за визначення елементного складу зразків методом рентгенофлуоресцентного аналізу. Водночас автори висловлюють подяку рецензентам роботи за корисні поради та зауваження.

ЛІТЕРАТУРА

1. Большанина С.Б., Івченко В.Д., Аблєєва І.Ю. Дослідження ефективності абсорбційного вилучення іонів феруму з розчинів з різною кислотністю. *Вісн. Вінницьк. політехн. ін-ту*. 2014. № 2. С. 21—24.
2. Марченко З. Фотометрическое определение элементов / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Мир, 1971. 502 с.
3. Пат. UA 94163U. 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.
4. Пат. UA 82529U. Спосіб низькоенергетичного омагнічування слабомагнітних, окислених залізних руд для магнітної сепарації / О.М. Пономаренко, О.Б. Брик, Н.О. Дудченко, В.В. Янишпольський, О.О. Юшин. Опубл. 12.08.2013. Бюл. № 15.
5. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. Уч. посібник для вузів. М.: Изд-во МГУ, 1996. 680 с.
6. Deb P. Jaisi, Chongxuan Liu, Hailiang Dong, Ruth E. Blake, Jeremy B. Fein. Fe^{2+} sorption onto nontronite (NAu-2). *Geochim. et Cosmochim. acta*. 2008. **72**. P. 5361—5371.
7. Usman M., Abdelmoula M., Faure P., Ruby C., Hanna K. Transformation of various kinds of goethite into magnetite: effect of chemical and surface properties. *Geoderma*. 2013. **197—198**. P. 9—16. doi: 10.1016/j.geoderma.2012.12.015
8. Taebin Ahn, Jong Hun Kim, Hee-Man Yang, Jeong Woo Lee, Jong-Duk Kim. Formation pathway of magnetite nanoparticles by coprecipitation method. *J. Phys. Chem. C*. 2012. **116**. P. 6069—6075.
9. Yutaka Tamaura, Kazuo Ito, Takashi Katsura. Transformation of $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ to Fe_3O_4 by adsorption of iron (II) ion on $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1983. Iss. 2. P. 189—194. doi: 10.1039/DT9830000189

Надійшла 19.11.2018

REFERENCES

1. Bolshanina, S.B., Ivchenko, V.D. and Ableyeva, I.Yu. (2014), *Visnik Vinnitskogo politekhn. in-tu*, No. 2, Vinnitsa, UA, pp. 21-24.
2. Marchenko, Z. (1971), *Fotometrycheskoe opredelenye elementov*, Per. s pol. Matveeva, I.V. and Nemodruk, A.A., in Zolotov, Yu.A. (ed.), Mir press, Moscow, RU, 502 p.
3. Ponomarenko, O.M., Brik, A.B., Dudchenko, N.O., Yanyshpol's'kyy, V.V. and Alyekseytsev, Yu.O. (2014), M.P. Semenenko IGMOF of NASU, *Prystryi dlya ekspresnoho vymiryuvannya namahnichenosti rud ta mahnitnykh materialiv*, State Register of Patents of Ukraine, Kyiv, Pat. UA 94163U, Opubl. 27.10.2014, Byul. No. 20.
4. Ponomarenko, O.M., Brik, A.B., Dudchenko, N.O., Yanyshpol's'kyy, V.V. and Yushyn, O.O. (2013), M.P. Semenenko IGMOF of NASU, *Sposib nyz'koenerhetychnoho omahnichuvannya slabomahnitnykh, okyslenykh zaliznykh rud dlya mahnitnoyi separatsiyi*, State Register of Patents of Ukraine, Kyiv, Pat. UA 82529U, Opubl. 12.08.2013, Byul. No. 15.
5. Frog, B.N. and Levchenko, A.P. (1996), *Vodopodgotovka, Uchebnoe posobie dlya VUZov*, Izd-vo Moscow Gos. Univ., RU, 680 p.
6. Deb, P.Jaisi, Chongxuan, Liu, Hailiang Dong, Ruth, E.Blake and Jeremy, B.Fein. (2008), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 72, pp. 5361-5371.
7. Usman, M., Abdelmoula, M., Faure, P., Ruby, C. and Hanna, K. (2013), *Geoderma*, Vol. 197-198, pp. 9-16. doi: 10.1016/j.geoderma.2012.12.015
8. Taebin Ahn, Jong Hun Kim, Hee-Man Yang, Jeong Woo Lee and Jong-Duk Kim. (2012), *J. Phys. Chem. C.*, Vol. 116, pp. 6069-6075.
9. Yutaka Tamaura, Kazuo Ito and Takashi Katsura (1983), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, Iss. 2, pp. 189-194. doi: 10.1039/DT9830000189

Received 19.11.2018

Т.С. Антоненко, А.Б. Брик, Н.А. Дудченко

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеновко НАН Украины
03142, г. Киев, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34
E-mail: tetyana_savchenko@ukr.net

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСТВОРОВ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА С РУДАМИ ГЕТИТОВОГО И ГЕМАТИТОВОГО ТИПОВ

Явление сорбции двухвалентного железа на поверхности гетита и гематита исследовано в процессе преобразования гетитовой руды Керченского железорудного бассейна и образцов гетитовых и гематитовых руд Криворожского железорудного бассейна. Для исследования концентрации сорбированного двухвалентного железа на поверхности исходных образцов железных руд использован метод спектрофотометрии, с помощью которого определяли уменьшение концентрации железа в растворе. К исходному измельченному сырью последовательно добавляли раствор соли двухвалентного железа и щелочи с последующим нагревом при температуре 98 °С в течение 30 мин. Концентрацию двухвалентного железа измеряли после добавления каждого реагента. Установлено, что наибольшая сорбционная способность свойственна образцу гематитового концентрата Кривого Рога. Фазовый состав исходных и преобразованных образцов определен с помощью метода рентгенофазового анализа. Магнитные характеристики до и после преобразования исследованы методом магнитометрии и показано, что после преобразования намагниченность насыщения увеличивается. Исследовано поведение железных руд с изменением pH среды. Поведение железных руд в растворах двух- и трехвалентного железа существенно отличается: в растворе двухвалентного железа стремительный рост pH начинается при добавлении 2 мл гидроксида аммония, а в растворе трехвалентного железа — 16 мл гидроксида аммония. Описаны возможные механизмы преобразования гетита и гематита в магнетит в водной среде. Результаты могут быть использованы для решения фундаментальных задач, связанных с механизмами преобразования оксидов и гидроксидов железа в водной среде.

Ключевые слова: гетит, гематит, железные руды, фазовые превращения, магнетит, сорбция, магнитометрия, pH среды.

T.S. Antonenko, A.B. Brik, N.O. Dudchenko

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: tetyana_savchenko@ukr.net

INTERACTION OF BIVALENT IRON SOLUTION WITH GOETHITE AND HEMATITE ORES

The phenomenon of sorption of Fe (II) ions was investigated in the process of transformation of goethite ore of the Kerch iron ore basin and samples of goethite and hematite ores of the Kryvyi Rih iron ore basin. Spectrophotometry was used to study experimentally the phenomenon of Fe (II) ions sorption on the surface. An aqueous Fe²⁺-containing solution and alkali were added to the initial crushed raw material, followed by heating at a temperature of 98 °C for 30 minutes. The

determination of the Fe (II) ions concentration was carried out with the addition of each material. The highest sorption ability was found in a sample of hematite concentrate of Kryvyi Rih. The phase composition of the initial and transformed samples was determined by X-ray diffraction analysis. The magnetic characteristics before and after transformation were investigated by magnetometry. After transformation, the saturation magnetization increased. Saturation magnetization for all initial samples was $<1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, that of transformed samples was within $5\text{-}14 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$. The behavior of iron ores with changing pH of the medium was also investigated. In the Fe^{2+} -containing solution and Fe^{3+} -containing solution it is significantly different: in the Fe^{2+} -containing solution rapid increase in pH begins with the addition of 2 ml of ammonium hydroxide, and in Fe^{3+} -containing solution, after adding 16 ml of ammonium hydroxide. Possible mechanisms of transformation of goethite and hematite to magnetite in an aqueous medium are described: Magnetite is formed by the addition of Fe^{2+} to weakly magnetic phase. The electron exchange between Fe^{2+} and Fe^{3+} occurs. Fe^{2+} ions adsorb at the surface and release electrons into the crystal. The electrons migrate to edge sites, where they convert Fe^{3+} ions of the bulk crystal surface into Fe^{2+} . The results could be used to solve the fundamental problems associated with the mechanisms of transformation of iron oxides and hydroxides in an aqueous medium.

Keywords: goethite, hematite, iron ores, phase transformations, magnetite, sorption, magnetometry, pH medium.