

УДК (549.5.517.2 + 549.521.51 + 549.731.13) : 539.26

Т.С. Савченко, О.Є. Гречанівський, О.Б. Брик, Н.О. Дудченко

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

ЗМІНА МАГНІТНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКСИДІВ ТА ГІДРОКСИДІВ ЗАЛІЗА У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Досліджено процеси утворення оксидів і гідроксидів заліза та зміну їхніх магнітних характеристик під час хімічного співосадження дво- та тривалентного заліза в лужному середовищі. Для дослідження було синтезовано сім зразків із різним співвідношенням $x = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: 0 (зр. 1), 0,1 (зр. 2), 0,2 (зр. 3), 0,5 (зр. 4), 2 (зр. 5), 5 (зр. 6), 10 (зр. 7). Фазовий склад вихідних зразків визначено за допомогою методу рентгенофазового аналізу. Магнітні характеристики до та після перетворення досліджено методом магнітометрії. Показано, що розмір синтезованих частинок становить 9–30 нм, а намагніченість насичення змінюється від 19 до 65 А·м²/кг. Показано, що в зразках після $x > 2$ кількість наномагнетиту майже не збільшується. Решта зразка складається з гематиту або аморфної частини. Встановлено, що зі збільшенням вмісту Fe^{3+} ($0 < x < 5$) зростає напівширина дифракційних рефлексів. Це вказує на те, що кількість частинок магнетиту збільшується і, відповідно, їхній розмір зменшується. Поява широких піків (особливо у випадку зр. 6) пов'язана також із утворенням аморфного зразка з деякою кількістю магнетиту. Значне зменшення напівширини рефлексів для зр. 7 ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 10$) пов'язане з наявністю в ньому окремої фази гематиту. Результати можуть бути використані для розробки ефективних технологій збагачення залізних руд.

Ключові слова: фазові перетворення, магнетит, рентгенофазовий аналіз, магнітометрія.

Вступ. Останнім часом велика увага приділяється дослідженням перетворень магнітних властивостей та структури магнітовпорядкованих оксидів та гідроксидів заліза і способам їх отримання. Перетворення гематиту та гетиту на магнетит привертають найбільшу увагу. Галузь отримання магнітних частинок оксидів заліза інтенсивно розвивається у фундаментальній науці й у прикладних напрямках, наприклад, з метою розробки магнітних носіїв для біологічних та медичних цілей. Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України виконує дослідження енергозберігаючих методів перетворення слабомагнітних гетиту та гематиту на сильномагнітний магнетит. Ці дослідження є важливими для удосконалення технологій виробництва залізородних концентратів.

Одним із напрямів досліджень перетворень залізозмісних мінералів є синтез наночастинок

магнетиту. Отримання мінералу залежить переважно від таких параметрів, як температура реакції, рН суспензії, вихідної молярної концентрації. Не останню роль відіграє і вибір реагентів, оскільки фізичні і хімічні властивості отриманих мінералів дуже залежать від методу їх синтезу. У роботі [6] описано дослідження в розчині, коли для отримання частинок магнетиту використано сульфат заліза (II) та хлорид заліза (III), а як луг — гідроксид натрію. Дослідники [8] за джерело іонів дво- та тривалентного заліза беруть хлорид заліза (II) та нітрат заліза (III).

Досліджено також вплив співвідношення $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ за співосадження дво- та тривалентного заліза в лужному середовищі на властивості отриманих частинок [7]. Співвідношення $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ коливалося від 0,1 до 0,5. Установлено, що утворюються продукти зі шпінельною структурою. Якщо ж $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,1\text{—}0,3$, то утворюються частинки, подібні до частинок феригідриту. За $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} > 0,3$ утворюються частинки магнетиту. Додавання двовалентного

заліза після осадження тривалентного дало подібні результати.

Не зважаючи на наявність значної кількості способів перетворення структури та магнітних властивостей слабomagнітних залізовмісних мінералів, механізми таких перетворень досліджені недостатньо. Тому **мета даної роботи** — дослідити процеси утворення оксидів і гідроксидів заліза та зміну їхніх магнітних характеристик у водному середовищі.

Матеріали та методи. Для дослідження синтезовано сім зразків відповідно до методики [2]. В основу методики покладений хімічний метод співосадження для отримання магнітних наночастинок [1]. Зразки синтезували, використовуючи солі Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) і Fe^{3+} ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) та NH_4OH для створення умов лужного середовища. Для дослідження було взято різні співвідношення $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: 0 (зр. 1), 0,1 (зр. 2), 0,2 (зр. 3), 0,5 (зр. 4), 2 (зр. 5), 5 (зр. 6), 10 (зр. 7).

Методика перетворення. До 5 мл 10 % розчину $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ додали 24 мл 3М NH_4OH , розчин набув чорного кольору. Лакмусовою стрічкою визначили, що рН перевищило 12. Отриману суміш інкубували на водяній бані за $T = 98^\circ\text{C}$ протягом 30 хв. Отриманий зразок ретельно промили тричі дистильованою водою до нейтральної реакції та висушили в термостаті протягом 10—15 хв [2]. За такою методикою був отриманий зр. 1. Для отримання решти зразків окрім 5 мл 10 % розчину $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ додавали визначену кількість 10 % розчину $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (залежно від потрібного співвідношення $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$).

Методи дослідження. Характеристики отриманих зразків вивчено за допомогою методів рентгенофазового аналізу (рентгенівський дифрактометр ДРОН-3, за випромінювання $\text{CuK}_\alpha \lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) та магнітометрії. Вимірювання намагніченості насичення у процесі перетворення виконано на пристрої для експресного вимірювання намагніченості руд та магнітних матеріалів [3]. Криві намагніченості та намагніченість насичення визначили на магнітометрі з датчиком Холла. Калібровку приладу виконали з використанням еталонного зразка з відомим значенням намагніченості насичення — зразка чистого нікелю, намагніченість насичення якого за кімнатної температури дорівнює $54,4 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$.

Результати та їх обговорення. Результати дослідження зразків за допомогою методів рент-

генофазового аналізу та магнітометрії дають змогу визначити фазовий склад частинок, середній розмір кристалітів та їх магнітні властивості. Ідентифікацію мінеральних фаз було виконано відповідно до міжплощинних відстаней, визначених за рефlekсами дифрактограм. Маса зразків та їх магнітні характеристики наведено у табл. 1.

Результати показують, що маса зразків росте лінійно зі збільшенням величини $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (рис. 1). Це можна пояснити тим, що кількість Fe^{2+} у всіх зразках не змінюється, зростає лише кількість Fe^{3+} . Ця залежність опосередковано пов'язана з тим, що все залізо з розчинів солей переходить у зразок.

За даними рентгенофазового аналізу встановлено, що в результаті всіх експериментів утворилася мінеральна фаза магнетиту. Найкращі результати отримані для зр. 5 зі співвідношенням $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2$ (табл. 1). Міжплощинні відстані зі значеннями, Å : 2,94, 2,51, 2,08, 1,61 та 1,47 відповідають магнетиту (рис. 2).

Відомо, що магнетит має кристалічну структуру оберненої шпінелі: $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$. В тетраедричній підґратці стехіометричного магнетиту розміщені катіони Fe^{3+} , в октаедричній — катіони Fe^{2+} і Fe^{3+} , охоплені електронним обміном. Співвідношення тетра- і октаедричних позицій становить 1 : 2 [5]. Наявність у розчині іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} за відомих значень рН (12) призводить до утворення гідроксидів заліза $\text{Fe}(\text{OH})_2$ та $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Сумісне осадження цих двох гідроксидів в умовах лужного середовища спричиняє утворення магнетиту.

Отже, для утворення магнетиту потрібні катіони заліза Fe^{2+} і Fe^{3+} . Зр. 1 було синтезовано з використанням лише солі двовалентного заліза та гідроксиду амонію. Цей зразок було

Таблиця 1. Значення питомої намагніченості насичення для зр. 1—7

Table 1. The value of mass saturation magnetization for samples 1—7

Зразок	Співвідношення $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	Маса зразка, г	Питома намагніченість насичення, $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$
1	0	0,141	46 ± 1
2	0,1	0,152	44 ± 1
3	0,2	0,167	54 ± 1
4	0,5	0,202	63 ± 1
5	2	0,404	65 ± 1
6	5	0,853	35 ± 1
7	10	1,523	19 ± 1

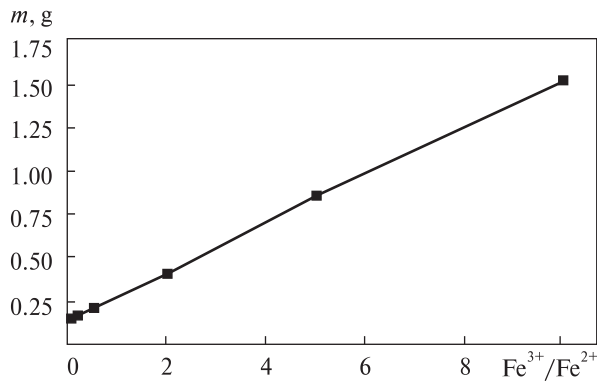


Рис. 1. Залежність маси зразків від співвідношення $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Fig. 1. The weight of samples as a function of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio

Таблиця 2. Середній розмір частинок для зр. 1–7
Table 2. The average particle size for samples 1–7

Зразок	Співвідношення $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	β , град	Розмір частинок, нм
1	0	0,28	30 ± 1
2	0,1	0,32	26 ± 1
3	0,2	—	—
4	0,5	0,52	16 ± 1
5	2	0,66	13 ± 1
6	5	0,93	9 ± 1
7	10	0,36	23 ± 1

досліджено методом рентгенофазового аналізу та показано (рис. 3), що утвореною мінеральною фазою є магнетит.

Отримані результати можна пояснити наявністю в розчині неконтрольованої кількості іонів тривалентного заліза. У суміші, що містить

іони двовалентного заліза, за $\text{pH} = 12$, утворюються гідроксиди $\text{Fe}(\text{OH})_2$, в яких іони заліза перебувають у зарядному стані Fe^{2+} . Наявність неконтрольованої кількості іонів тривалентного заліза призводить до утворення не лише $\text{Fe}(\text{OH})_2$, а й $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

У результаті сумісного осадження цих гідроксидів утворюється магнетит. Утворення іонів Fe^{3+} і, відповідно, магнітного осадку, можна пояснити окисненням солі двовалентного заліза під час приготування 10 % розчину за наявності кисню та води.

Найменша намагніченість визначена у зр. 7 з найбільшим співвідношенням $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 10$ дорівнює $19 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ (табл. 1). Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що головними мінеральними фазами зр. 7 є магнетит та гематит. Міжплощинні відстані зі значеннями, Å : 2,94; 2,50; 2,09; 1,95 відповідають магнетиту, а зі значеннями, Å : 3,66; 2,68; 2,20; 1,83; 1,69; 1,60; 1,53; 1,48; 1,45 та 1,40 — гематиту (рис. 4, а). Утворення цих мінералів відбувається в результаті реакції, коли в осад випадають гідроксиди заліза $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і $\text{Fe}(\text{OH})_2$. За наявності цих двох гідроксидів у лужному середовищі утворюється магнетит. Оскільки є надлишок солі тривалентного заліза, то $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не весь витрачається на утворення магнетиту, решта цього гідроксиду заліза в процесі нагрівання перетворюється на гематит.

Для порівняння та підтвердження отриманих результатів виготовлено зразок масою 1 г, який 50 : 50 складався з магнетитового концентрату з Кривого Рогу з вмістом заліза 68 %

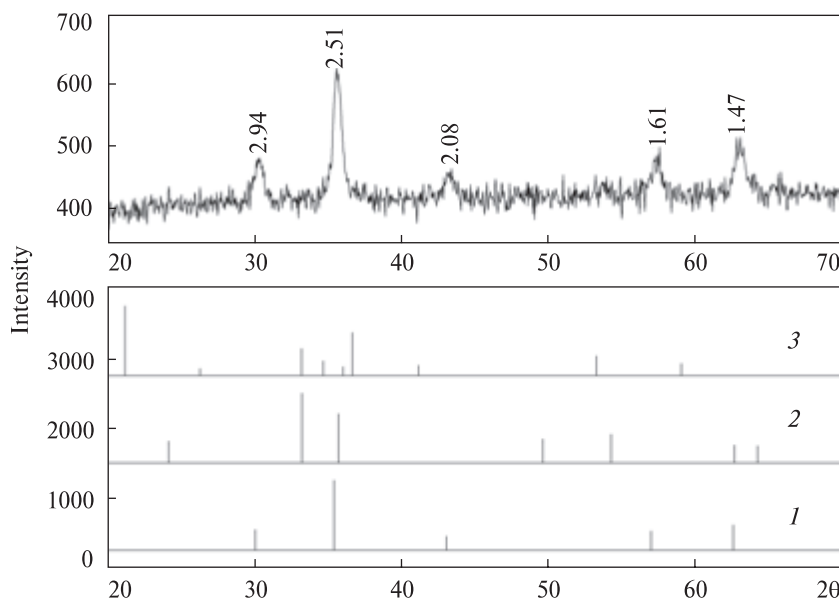


Рис. 2. Порівняння дифрактограми синтезованого зр. 5 з еталонними значеннями для магнетиту (1), гематиту (2) та гетиту (3)

Fig. 2. Comparison of XRD pattern of synthesized sample 5 with data for standard samples of magnetite (1), hematite (2) and goethite (3)

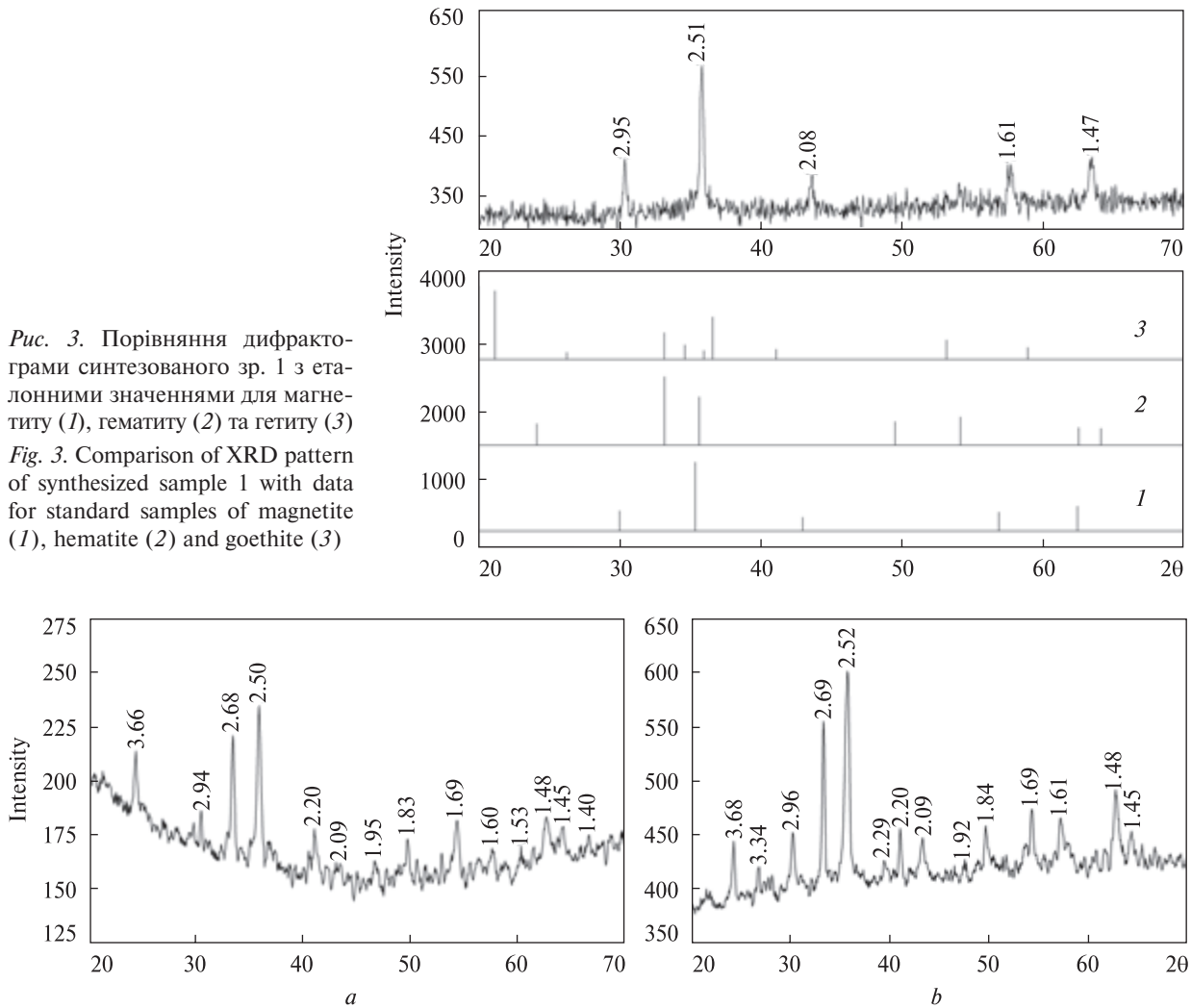


Рис. 3. Порівняння дифрактограми синтезованого зр. 1 з еталонними значеннями для магнетиту (1), гематиту (2) та гетиту (3)

Fig. 3. Comparison of XRD pattern of synthesized sample 1 with data for standard samples of magnetite (1), hematite (2) and goethite (3)

та гематитової руди (Кривий Піг) із вмістом заліза 62,5 %. Намагніченість насичення даного зразка, виміряна за допомогою датчика Холла, складала $29 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$. З дифрактограми визначено, що міжплощинні відстані зі значеннями, Å : 2,95; 2,52; 2,09; 1,92; 1,61 відповідають магнетиту, а зі значеннями, Å : 3,68; 2,69; 2,28; 2,20; 1,83; 1,69; 1,48; 1,45 — гематиту (рис. 4, b).

Широкі піки на дифрактограмі зр. 6 (рис. 5) свідчать, що в результаті синтезу утворився в цілому аморфний матеріал з деякою кількістю магнетиту.

Одержані результати дають можливість також оцінити загальну намагніченість (σ_1), як добуток маси зразка і намагніченості насичення (рис. 6). За співвідношення $x = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ від 0 до 0,5 загальна намагніченість зразка зростає

майже лінійно, за $x = 2$ значення σ_1 зростає помірно, а за $x > 2$ спостерігається незначне збільшення цієї величини.

Ми розрахували напівширину (β) найбільш інтенсивної лінії $2,5 \text{ Å}$ для всіх зразків (окрім зр. 3, для якого отримана не дуже чітка дифрактограма). Розділення піків на дифрактограмах та розрахунок величини β виконано за допомогою програми *Fityk* [9]. Ці дані наведені у табл. 2.

Якщо припустити, що ширина піків рентгеновської дифрактограми (табл. 2) обумовлена розміром частинок, то можна використовувати формулу Дебая-Шерера для розрахунку їх розміру:

$$d_{kp} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta},$$

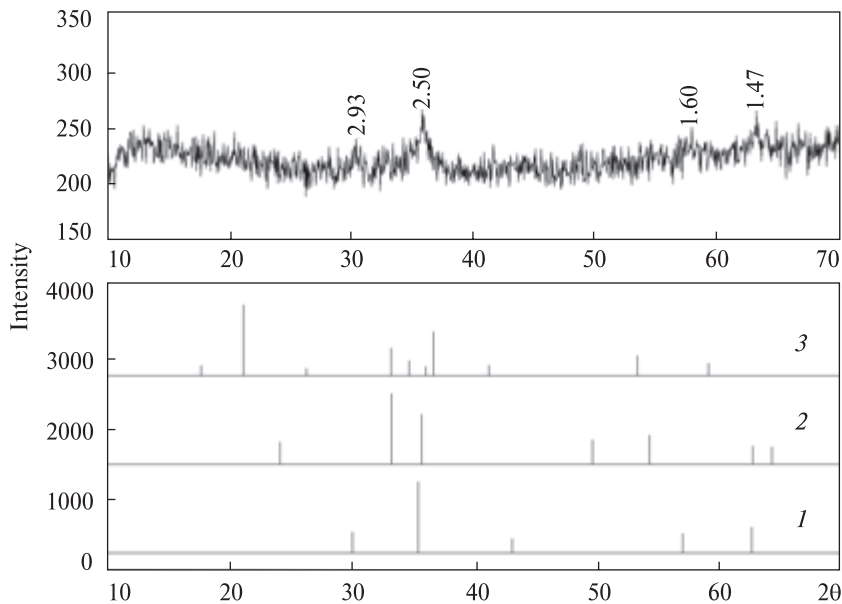


Рис. 5. Порівняння дифрактограми синтезованого зр. 6 з еталонними значеннями для магнетиту (1), гематиту (2) та гетиту (3)
 Fig. 5. Comparison of XRD pattern of synthesized sample 6 with data for standard samples of magnetite (1), hematite (2) and goethite (3)

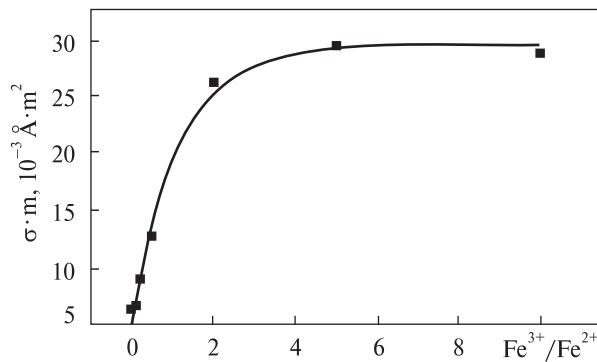


Рис. 6. Залежність загальної намагніченості зразків від співвідношення Fe^{3+}/Fe^{2+}

Fig. 6. The total magnetization of samples as a function of Fe^{3+}/Fe^{2+}

де $d_{кр}$ — середній розмір частинок, λ — довжина хвилі випромінювання CuK_{α} , що застосовано $\lambda (CuK_{\alpha}) = 1,54051 \text{ \AA}$, β — ширина піка на половині висоти, θ — дифракційний кут, $k = 0,89$ [4].

За цього наближення середній розмір частинок змінюється від 9 нм для зр. 6 і до 30 нм для зр. 1 (табл. 2).

Але ширина піків рентгенівської дифракції може бути обумовлена також недосконалістю кристалічної ґратки, яка пов'язана з надлишком або нестачею іонів заліза в синтезованих частинках. Установлення зв'язку ширини рентгенівських піків різних зразків з їх питомою намагніченістю потребує подальших досліджень (табл. 2).

Висновки. Методом співсаджень дво- та тривалентного заліза в лужному середовищі

(рН > 12) були отримані зразки магнітних наночастинок.

Показано, що розмір синтезованих частинок становить 9–30 нм, а намагніченість насичення змінюється від 19 до 65 $A \cdot m^2/kg$ (для магнетиту — 92 $A \cdot m^2/kg$).

Установлено, що маса зразків зростає лінійно зі збільшенням величини Fe^{3+}/Fe^{2+} . Це можна пояснити тим, що кількість Fe^{2+} у всіх зразках не змінюється, збільшується лише кількість Fe^{3+} . Ця залежність опосередковано пов'язана з тим, що все залізо з розчинів солей переходить в осад.

Показано, що за значення $Fe^{3+}/Fe^{2+} = 2$ утворюються частинки магнетиту з найкращими характеристиками — намагніченістю насичення 65 $A \cdot m^2/kg$ та розміром зерен 13 нм. Встановлено, що в розчині міститься неконтрольована кількість іонів Fe^{3+} , що призводить до утворення частинок магнетиту без використання солі тривалентного заліза під час експерименту. З'ясовано, що внаслідок додавання невеликої кількості солі тривалентного заліза в результаті реакції утворюється магнетит, за збільшення вмісту солі тривалентного заліза в осаді залишається $Fe(OH)_3$, який не витрачається на утворення магнетиту і в результаті нагрівання перетворюється на гематит.

Аналіз найбільш інтенсивної лінії ($d = 2,5 \text{ \AA}$) показав, що зі збільшенням вмісту Fe^{3+} зростає її напівширина. Це вказує на те, що розмір частинок магнетиту зменшується.

Присутність на дифрактограмі для зр. 6 широких піків свідчить про те, що в результаті

синтезу утворився в цілому аморфний матеріал із деякою кількістю магнетиту. Однак поява широких піків (особливо у зр. 6 з $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 5$) пов'язана також з утворенням загалом аморфного зразка з деякою кількістю магнетиту. Ми вважаємо, що значне зменшення напівширини піків зр. 7 ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 10$) пов'язане з наявністю в ньому окремої фази гематиту.

Одержані результати також вказують, що за співвідношення $x = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ від 0 до 0,5 добуток намагніченості насичення зразка і його маси зростає майже лінійно, за $x = 2$ ця величина зростає помірно, а за $x > 2$ спостерігається незначне її збільшення. Тобто у зразках із $x > 2$ кількість наноматеріалу майже не збіль-

шується. Решта зразка складається з гематиту або аморфної частини.

Результати можуть бути корисними для вирішення як прикладних завдань, спрямованих на створення залізородних концентратів із бідних окиснених залізних руд, так і фундаментальних задач, пов'язаних із вивченням механізмів перетворення мінералів заліза.

Роботу виконано в рамках Проекту науково-дослідницьких робіт молодих вчених НАН України (проект № 1/16-Г "Закономірності синтезу магнетиту з гематиту або гетиту, локалізованих в залізних рудах, під впливом різних відновників") та частково профінансовано за рахунок Інноваційного проекту № 10 у 2016 р.

ЛІТЕРАТУРА

1. Герасимець І.М., Петренко О.В., Савченко Т.С., Карданець Ю.В., Гречановський О.Є., Дудченко Н.О. Синтез і властивості синтетичних аналогів біогенного магнетиту // Вісн. КНУ ім. Т. Шевченка. Сер. геол. — 2014. — Вип. 64, № 1. — С. 21–25.
2. 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.
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. Алексеєв. — Опубл. 27.10.2014, Бюл. № 20.
4. Русаков А.А. Рентгенография металлов. — М.: Атомиздат, 1977. — 480 с.
5. Cornell R.M., Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. — Weinheim: WILEY-VCH GmbH & Co., KGaA, 2003. — 664 p.
6. Ghandoor H.El., Zidan H.M., Khalil M.H. Mostafa, Ismail M.I.M. Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles // Int. J. Electrochem. Sci. — 2012. — 7. — P. 5734–5745.
7. Jolivet J.P., Belleville P., Tronc E., Livage J. Influence of Fe(II) on the formation of the spinel iron oxide in alkaline medium // Clays Clay Miner. — 1992. — 40, No 5. — P. 531–539.
8. Nabiyouni G., Julaei M., Ghanbari D., Aliabadi P.C., Safaie N. Room temperature synthesis and magnetic property studies of Fe_3O_4 nanoparticles prepared by a simple precipitation method // J. Ind. Eng. Chem. — 2015. — 21. — P. 599–603. — DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.025>
9. Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program // J. Appl. Cryst. — 2010. — 43. — P. 1126–1128.

Надійшла 29.12.2016

REFERENCES

1. Herasymets', I.M., Petrenko, O.V., Savchenko, T.S., Kardanets', Yu.V., Grechanovsky, A.E. and Dudchenko, N.O. (2014), *Visnyk KNU im. T. Shevchenka, Ser. Geolohiia*, Vyp. 64, No 1, Kyiv, UA, pp. 21–25.
2. Ponomarenko, O.M., Brik, A.B., Dudchenko, N.O., Yanyshpol's'kyi, V.V. and Yushyn, O.O. (2013), M.P. Semenenko IGMOF of NASU, *Sposib nyz'koenerhetychnoho omahnichuvannya slabomahnitnykh, oksylenykh zaliznykh rud dlya mahnitnoyi separatsiyi*, State Register of Patents of Ukraine, Kyiv, Pat. UA 82529U, Opubl. 12.08.2013, Byul. No 15.
3. Ponomarenko, O.M., Brik, A.B., Dudchenko, N.O., Yanyshpol's'kyi, V.V. and Alyekseytsev, Yu.O. (2014), M.P. Semenenko IGMOF of NASU, *Prystriy 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. Rusakov, A.A. (1977), *Rentgenohrafiya metallov*, Atomizdat, Moscow, RU, 480 p.
5. Cornell, R.M. and Schwertmann, U. (2003), *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, WILEY-VCH GmbH & Co, KGaA, Weinheim, DE, 664 p.
6. Ghandoor, H.El., Zidan, H.M., Khalil, M.H. Mostafa and Ismail, M.I.M. (2012), *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 7, pp. 5734–5745.
7. Jolivet, J.P., Belleville, P., Tronc, E. and Livage, J. (1992), *Clays Clay Miner.*, Vol. 40, No 5, pp. 531–539.
8. Nabiyouni, G., Julaei, M., Ghanbari, D., Aliabadi, P.C. and Safaie, N. (2015), *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 21, pp. 599–603, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.025>
9. Wojdyr, M. (2010), *J. Appl. Cryst.*, Vol. 43, pp. 1126–1128.

Received 29.12.2016

Т.С. Савченко, А.Е. Гречановский, А.Б. Брик, Н.А. Дудченко

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеново НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр-т Акад. Палладина
E-mail: tetyana_savchenko@ukr.net

ИЗМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Исследованы процессы образования оксидов и гидроксидов железа и изменения их магнитных характеристик в ходе химического соосаждения двух- и трехвалентного железа в щелочной среде. Для исследования были синтезированы семь образцов с различным соотношением $x = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: 0 (обр. 1), 0,1 (обр. 2), 0,2 (обр. 3), 0,5 (обр. 4), 2 (обр. 5), 5 (обр. 6), 10 (обр. 7). Фазовый состав исходных образцов определен с помощью метода рентгенофазового анализа. Магнитные характеристики до и после преобразования исследованы методом магнитометрии. Показано, что размер синтезированных частиц составляет 9–30 нм, а намагниченность насыщения изменяется от 19 до 65 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$. Показано, что в образцах после $x > 2$ количество наномагнетита почти не увеличивается. Примесной фазой в образцах был гематит. Установлено, что с увеличением содержания Fe^{3+} ($0 < x < 5$) возрастает полуширина дифракционных рефлексов. Это указывает на то, что количество частиц магнетита увеличивается и, соответственно, их размер уменьшается. Появление широких пиков (особенно в случае обр. 6) связано также с образованием в целом аморфного образца с некоторым количеством магнетита. Значительное уменьшение на полуширине пиков для обр. 7 ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 10$) связано с присутствием в нем отдельной фазы гематита. Результаты могут быть использованы для разработки эффективных технологий обогащения железных руд.

Ключевые слова: фазовые превращения, магнетит, рентгенофазовый анализ, магнитометрия.

T.S. Savchenko, A.E. Grechanovsky, A.B. Brik, N.O. Dudchenko

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: tetyana_savchenko@ukr.net

CHANGES OF MAGNETIC CHARACTERISTICS OF IRON OXIDES AND HYDROXIDES IN AQUEOUS MEDIUM

The investigation of changes of magnetic properties and structure of magnetically ordered iron oxides and hydroxides and ways of their production are in the focus of attention during last years. The work objective is to investigate the processes of formation of iron oxides and hydroxides and change of their magnetic characteristics that occur in aqueous medium. The processes of iron oxides and hydroxides transformation and changing of their magnetic properties during chemical coprecipitation of two- and trivalent iron in alkaline medium were studied. Seven samples with different ratio $x = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (0 (sample 1), 0.1 (sample 2), 0.2 (sample 3), 0.5 (sample 4), 2 (sample 5), 5 (sample 6), 10 (sample 7)) were synthesized. Phase composition of synthesized samples was determined by X-ray diffraction (XRD). Magnetic characteristics of obtained samples were determined using magnetometry method. It was shown, that the size of synthesized particles was in the range of 9–30 nm and saturation magnetization varies from 19 to 65 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$. Synthesized samples consist mainly of magnetite. It was shown that the amount of nanomagnetite almost does not increase after $x > 2$. Secondary mineral is hematite or some amorphous part. It was established that with increasing the content of Fe^{3+} (at x from 0 to 5), the half-width of diffraction lines increases. This indicates that the size of magnetite particles decreases. The appearance of broad peaks (especially for sample 6) is also associated with the formation of generally amorphous sample with certain amount of magnetite. A significant decrease of half-width peaks for the sample 7 ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 10$) is associated with the presence of a separate phase of hematite in it. Obtained data can be used to develop effective technologies for iron ore enrichment.

Keywords: phase transformations, magnetite, X-ray diffraction, magnetometry.