

УДК (549.5.517.2 + 549.731.13) : 539.26

**В.П. Пономар¹, А.Е. Гречановский², А.Б. Брик²,
А.А. Юшин², В.П. Лютоев³, Т.С. Савченко²**

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
03022, г. Киев, Украина, ул. Васильковская, 90
E-mail: vitaliyponomar.vp@gmail.com

² Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеново НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: abrik@voliacable.com

³ Федер. гос. бюджет. учреждение науки "Институт геологии Коми НЦ УрО РАН"
167982, г. Сыктывкар, Россия, ул. Первомайская, 54
E-mail: vlutoev@geo.komisc.ru

ТЕРМОМАГНИТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ГЕМАТИТА В МАГНЕТИТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРАХМАЛА

Исследованы закономерности превращения гематита в магнетит при нагревании железной руды в присутствии разного количества крахмала. Термомагнитные исследования были проведены с помощью лабораторной установки, которая позволяет программировать режимы нагревания и охлаждения исследуемой пробы, а также автоматически регистрировать намагниченность образца в зависимости от его температуры. Исследованы процессы восстановления гематита до магнетита с помощью крахмала в диапазоне температуры 400–650 °С. Установлено, что намагниченность насыщения гематитовой руды в процессе омагничивания увеличивалась приблизительно в 20 раз и достигала значения $M_s \approx 20 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$. Количество крахмала в выполненных экспериментах изменялось в диапазоне 0,1–10 вес. % от количества руды. Установлено, что повышение количества крахмала более чем на 2 % не приводит к заметному росту намагниченности насыщения руды. Описаны возможные механизмы превращения гематита в магнетит. Полученные результаты могут быть полезными при разработке методов омагничивания слабомагнитных железных руд в связи с усовершенствованием технологий производства железорудных концентратов.

Ключевые слова: гематит, магнетит, железные руды, термомагнитные кривые, магнитометрия.

Введение. Известно, что при производстве железорудных концентратов из бедных окисленных железных руд возникает много проблем, для решения которых необходимо выполнять широкий круг минералогических, физико-химических и технологических исследований [2]. Для повышения эффективности технологий обогащения бедных окисленных железных руд важен поиск экономически целесообразных и технологически доступных методов преобразования слабомагнитных минералов (гематит, гетит) в сильномагнитный магнетит [4–6]. Исследование закономерностей преобразования магнитных характеристик железных руд

важно для усовершенствования технологий производства железорудных концентратов, поскольку эти исследования открывают новые возможности повышения эффективности методов магнитной сепарации для преобразованных (омагниченных) руд. Указанное усовершенствование обусловлено тем, что методы магнитной сепарации во многих случаях являются более простыми и экономичными, а также создают меньше экологических проблем, чем другие методы сепарации железорудного сырья [2, 6]. В конечном счете, омагничивание железных руд открывает новые возможности для повышения конкурентоспособности железорудной продукции [4–6].

Невзирая на большое количество работ, посвященных преобразованию слабомагнитных

© В.П. ПОНОМАР, А.Е. ГРЕЧАНОВСКИЙ, А.Б. БРИК,
А.А. ЮШИН, В.П. ЛЮТОЕВ, Т.С. САВЧЕНКО, 2015

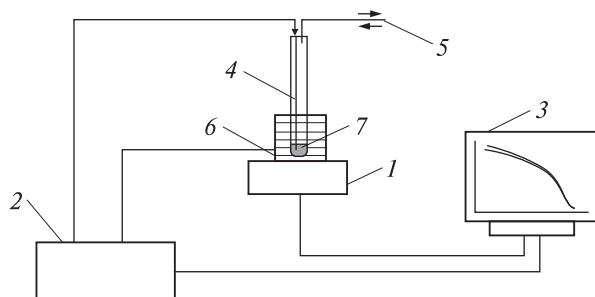


Рис. 1. Схема устройства для термомагнитных исследований: 1 — магнитные цифровые весы, 2 — терморегулятор цифровой, 3 — персональный компьютер, 4 — термопара, 5 — отвод газовых продуктов реакции, 6 — контролируемый нагревательный элемент, 7 — мини-реактор с исследуемой пробой

Fig. 1. Scheme of the device for thermomagnetic measuring: 1 — magnetic digital balance, 2 — digital temperature controller, 3 — personal computer, 4 — thermocouple, 5 — withdrawal of gas, 6 — controlled heating element, 7 — mini-reactor with the sample

минералов в сильномагнитные [1, 3—7, 10], в этой области исследований существует много нерешенных вопросов, связанных, в частности, с оптимальными способами омагничивания железных руд и с закономерностями процессов изменения магнитных характеристик железосодержащих минералов.

В Институте геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семененко (ИГМР) НАН Украины проводятся исследования энерго- и материалосберегающих методов преобразования слабомагнитных минералов в сильномагнитные [4—6, 8, 9]. Как показали исследования, магнитные характеристики труднообогащаемых гематитовых кварцитов могут быть относительно легко изменены путем нагрева в присутствии недорогих восстановителей, в частности крахмала [6, 8, 10].

Цель данной работы — установление закономерностей преобразования гематита в магнетит путем восстановления гематита в присутствии крахмала, а также демонстрация возможностей созданной в ИГМР НАН Украины термомагнитной установки, позволяющей в режиме реального времени регистрировать процессы омагничивания железных руд.

Объекты и методы исследований. В качестве объекта исследований был использован типичный образец бедных окисленных железистых (гематитовых) кварцитов Криворожского бассейна, сложенный в основном кварцем и гематитом (гематит — около 50 % веса образца) [2]. Термомагнитные исследования выполнены с

помощью устройства, схема которого представлена на рис. 1.

Прибор, использованный нами для омагничивания руды (рис. 1), позволяет автоматически в режиме реального времени регистрировать зависимость намагниченности пробы от ее температуры при нагреве и охлаждении образца [9, 13]. Этот прибор позволяет устанавливать режимы нагрева и охлаждения пробы с помощью специальной компьютерной программы. Омагничивание руды в наших экспериментах осуществлялось благодаря восстановительным процессам, происходящим в мини-реакторе. В качестве материала, который обеспечивал протекание восстановительных процессов, превращающих гематит в магнетит, мы использовали крахмал.

Определение намагниченности руды (в относительных единицах) в процессе нагрева и охлаждения пробы осуществлялось с помощью магнитных цифровых весов. При этом намагниченность пробы определялась с помощью силы, с которой постоянный магнит, расположенный на весах, взаимодействует с магнитным моментом руды [9, 13].

Кривые намагниченности, а также намагниченность насыщения (максимальное значение намагниченности) исходной и омагниченной руды определяли на магнитометре с датчиками Холла. Внешнее магнитное поле магнитометра менялось в диапазоне от нуля до $\pm 0,45$ Тл. Калибровку прибора для измерений намагниченности в системе СИ проводили с помощью эталонного образца с известным значением намагниченности насыщения. В качестве эталонного образца использован образец чистого никеля, намагниченность насыщения которого при комнатной температуре составляет $54,4 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$.

Минеральный состав исходной руды, а также изменения минерального состава проб, возникших в результате омагничивания, определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М (излучение $\text{CuK}\alpha$, длина волны $1,54178 \text{ \AA}$).

Экспериментальные результаты. *Омагничивание руды.* Образец гематитовой руды, измельченный до фракции размером менее 0,1 мм, массой 0,3 г тщательно перемешивали с крахмалом. Омагничивание руды выполнено для проб, в которых количество крахмала (X) соответствовало таким значениям: $X = 0,1; 0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 10$ вес. %. Пробы помещали в мини-

реактор и осуществляли нагрев и охлаждение образца со скоростью (65–80) °С/мин. Пример экспериментально полученной термомагнитной кривой для образца гематитовой руды с 10 % крахмала приведен на рис. 2, где можно увидеть, что при нагревании образца до $T \approx 400$ °С его намагниченность начинает увеличиваться. Рост намагниченности при дальнейшем нагревании образца обусловлен увеличением количества магнетита в пробе. Уменьшение намагниченности после экстремума ($T \approx 540$ °С) обусловлено зависимостью (уменьшением) намагниченности магнетита вследствие увеличения температуры. При охлаждении пробы ее намагниченность возрастает из-за температурной зависимости (увеличения) намагниченности магнетита. Температура $T \approx 569$ °С, обозначенная на рис. 2 с помощью стрелки, соответствует точке максимальной крутизны кривой охлаждения образца. Эта температура (определена с помощью дифференцирования кривой охлаждения) близка к температуре Кюри магнетита. Отметим, что после омагничивания окраска образцов меняется с красной на черную.

Магнитные характеристики проб. Намагниченность насыщения (M_s) исходных образцов руды (определенная с помощью магнитометра с датчиками Холла) была относительно малой и равнялась примерно $M_s \approx 1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$. После омагничивания проб их намагниченность насыщения существенно возросла. Типичная кривая намагничивания (зависимость магнитного момента пробы M от внешнего магнитного поля) для образца после омагничивания с 10 % крахмала приведена на рис. 3. Из рисунка видно, что намагниченность насыщения образца руды после его омагничивания в присутствии 10 % крахмала составляет $M_s \approx 20 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$.

Нами была исследована зависимость намагниченности насыщения омагниченных образцов руды от количества крахмала в пробе. Результаты эксперимента представлены на рис. 4. Из графика, представленного на рисунке, видно, что с увеличением количества крахмала в интервале от нуля до 2 % намагниченность насыщения образца существенно повышается. Но дальнейшее увеличение количества крахмала не приводит к заметному росту намагниченности насыщения железной руды.

Рентгенофазовый анализ. Изменения фазового состава железной руды, связанные с омагничиванием, исследованы с помощью рентге-

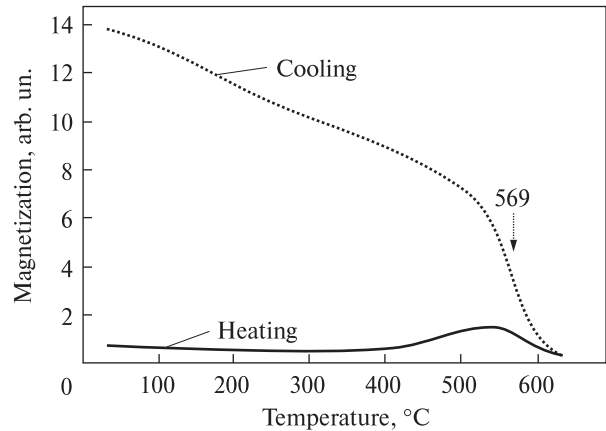


Рис. 2. Термомагнитная кривая (нагрев/охлаждение) гематитовой руды с крахмалом

Fig. 2. Thermomagnetic curve (heating/cooling) for hematite ore in the presence of starch

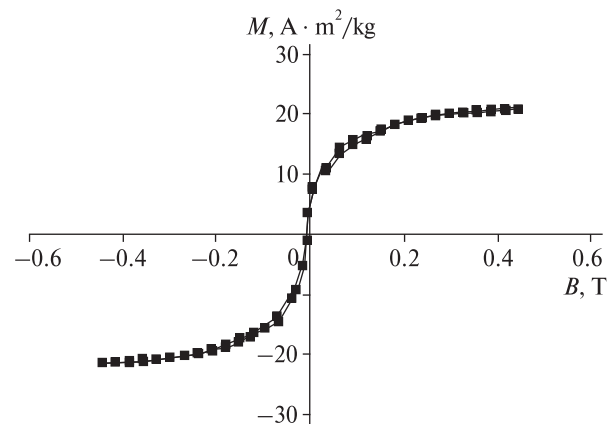


Рис. 3. Зависимость намагниченности омагниченного образца от величины индукции внешнего магнитного поля (B)

Fig. 3. Magnetization curve of sample after heating with starch as a function of induction value of the external magnetic field (B)

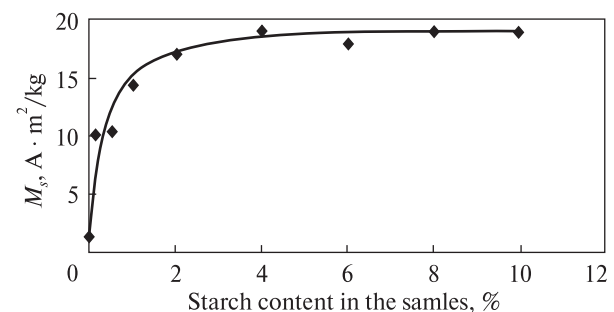


Рис. 4. Зависимость намагниченности насыщения (M_s) омагниченной руды от количества крахмала

Fig. 4. The dependence of the saturation magnetization (M_s) as a function of the starch content for iron-ore samples after heating with starch

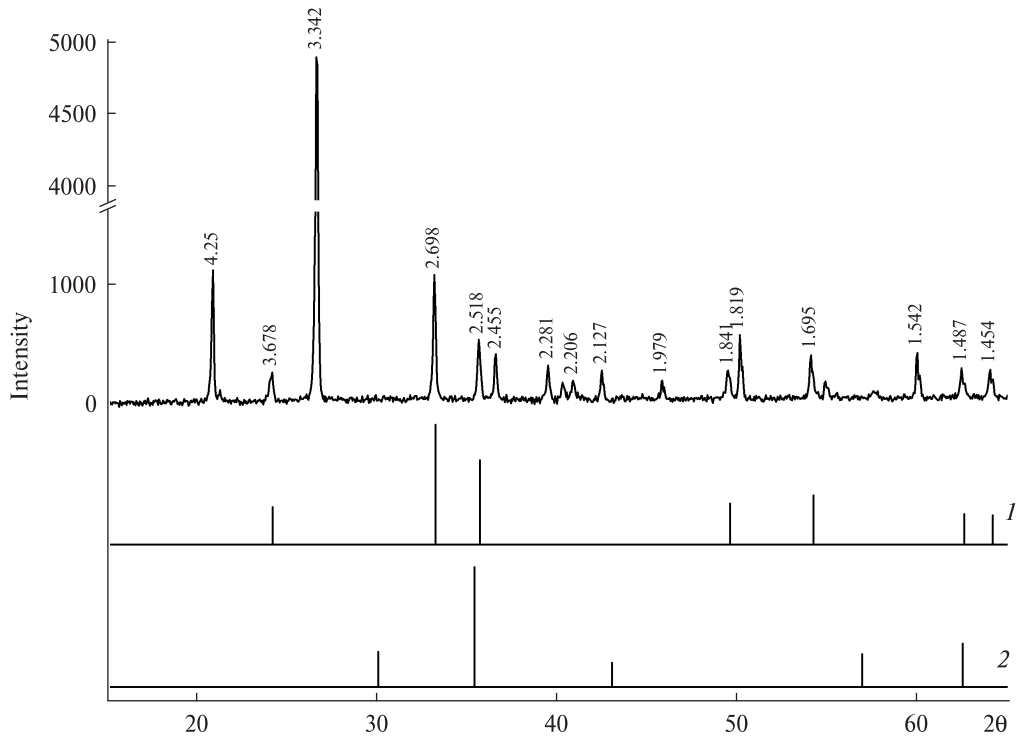


Рис. 5. Сравнение дифрактограмм исходного образца с данными для стандартных образцов гематита (1) и магнетита (2)

Fig. 5. Comparison of XRD patterns of the initial sample with data for standard samples of hematite (1) and magnetite (2)

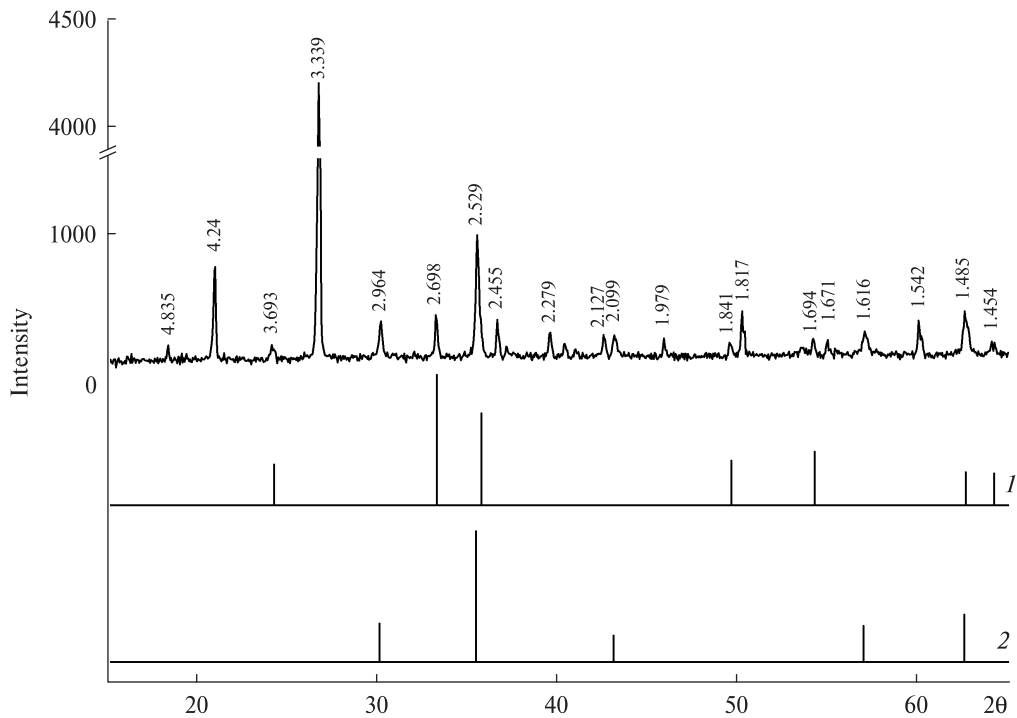


Рис. 6. Сравнение дифрактограмм омагниченного образца с данными для стандартных образцов гематита (1) и магнетита (2)

Fig. 6. Comparison of XRD patterns of magnetized by starch sample with data for standard samples of hematite (1) and magnetite (2)

нофазового анализа. Область сканирования образцов, которая определяется углом 2θ , была в интервале $10\text{--}70^\circ$. Экспериментальные данные дифрактограмм (рис. 5, 6) сравнивали с данными дифрактограмм для стандартных образцов гематита, магнетита и кварца из банка данных *PCPDFWIN (PDF-2) 2003* американской картотеки.

Для определения в исследованных образцах минеральных фаз гематита и магнетита было проведено сравнение значений межплоскостных расстояний d_{hkl} для исходных и омагниченных образцов со стандартными значениями этих расстояний для гематита и магнетита (таблица). Сравнение количества гематита и магнетита в исследованных образцах проводилось с помощью отношения (в процентах) интенсивности соответствующих рефлексов к интенсивности наиболее сильного рефлекса кварца (I/I_{max}). Для исследованных проб кварц играет роль внутреннего эталона (таблица). Значение межплоскостного расстояния для наиболее интенсивного рефлекса кварца равно $d_{011} = 3,343 \text{ \AA}$. Для исходной и омагниченной руды, с учетом точности эксперимента, это расстояние оказалось равным $3,342 \text{ \AA}$ (рис. 5) и $3,339 \text{ \AA}$ (рис. 6). Кроме того, соотношение количества гематита и магнетита (таблица) было оценено по отношению площади соответствующих пиков к площади наиболее сильного рефлекса кварца (S/S_{max}).

Результаты эксперимента показывают, что исходный образец в основном состоит из гематита и кварца (рис. 5; таблица). На это указывают наличие главной линии кварца $d_{011} = 3,342 \text{ \AA}$ и основных линий гематита. Данные рентгеновского анализа также показывают, что в омагниченном образце (рис. 6; таблица) помимо сигналов от кварца присутствуют все основные линии магнетита, а линии гематита имеют значительно меньшую интенсивность по сравнению с исходным образцом (таблица). Благодаря омагничиванию интенсивность и площадь для наиболее сильных рефлексов гематита (межплоскостные расстояния $2,698$ и $1,695 \text{ \AA}$) уменьшаются в $2\text{--}2,5$ раза. Кроме того, на дифрактограмме появляются рефлексы магнетита с достаточно большой интенсивностью. Так, интенсивность наиболее сильного рефлекса магнетита ($2,529 \text{ \AA}$) составляет около 38% (по площади) от интенсивности наиболее сильного рефлекса кварца.

Также можно отметить, что для исходного образца (рис. 5) интенсивность рефлексов гематита с индексами (214) и (300) практически одинакова (таблица). Однако для омагниченного образца (рис. 6) интенсивность их различается примерно втрое по высоте и в пять раз по площади. Это обусловлено тем, что рефлекс гематита с индексом (214) практически совпадает с рефлексом (400) магнетита (таблица),

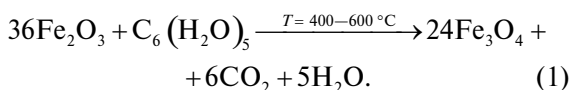
Межплоскостные расстояния и интенсивности рефлексов для исходного и омагниченного образцов, а также стандартные значения этих величин для магнетита и гематита
The interplanar spacing and intensity of reflections for initial and heated with starch samples and corresponding the standard values for magnetite and hematite

Индекс hkl	Стандартные значения d_{hkl} и интенсивности рефлексов I_{hkl}				Экспериментальные данные для исследованных образцов					
	Магнетит		Гематит		Исходный образец			Омагниченный образец		
	d_{hkl}	I_{hkl}	d_{hkl}	I_{hkl}	d_{hkl}	I/I_{max}	S/S_{max}	d_{hkl}	I/I_{max}	S/S_{max}
104	—	—	2,6919	999	2,698	21,7	22,9	2,698	8,1	9,7
110	—	—	2,5115	704	2,518	10,7	13,7	—	—	—
116	—	—	1,6900	410	1,695	7,7	10,8	1,694	3,2	4,4
024	—	—	1,8363	341	1,841	5,2	8,9	1,841	2,9	5,1
012	—	—	3,6727	313	3,678	5,2	8,4	3,693	3,1	6,5
214	—	—	1,4820	254	1,487	5,4	8,4	1,485	8,5	20,1
300	—	—	1,4500	245	1,454	5,1	9,0	1,454	2,8	3,9
311	2,5317	999	—	—	—	—	—	2,529	23,0	37,6
440	1,4843	361	—	—	—	—	—	1,485	8,5	20,1
220	2,9687	294	—	—	—	—	—	2,964	7,2	11,5
330	1,616	274	—	—	—	—	—	1,616	4,6	11,5
400	2,0992	201	—	—	—	—	—	2,099	4,3	8,7

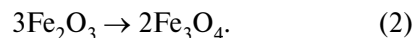
увеличивая суммарную интенсивность этого рефлекса. На основе приведенных экспериментальных данных можно сделать такой вывод: в результате омагничивания гематит на 65—80 % преобразовался в магнетит.

Возможные механизмы преобразования гематита в магнетит. Рассмотрим вопросы, связанные с возможными механизмами преобразования структуры и магнитных характеристик гематита в структуру и магнитные свойства магнетита. В ионном приближении ионы железа в гематите ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) находятся в зарядовом состоянии Fe^{3+} . Электронная конфигурация ионов Fe^{3+} соответствует $3d^5$, а спиновое квантовое число в случае ионной связи равно $S = 5/2$. В структуре гематита магнитные моменты ионов Fe^{3+} , локализованных в разных структурных позициях, направлены противоположно, что обуславливает его антиферромагнитные свойства. Соответственно, гематит — слабомагнитный минерал. Магнетит Fe_3O_4 (или $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) — ферримагнетик, т. е. сильномагнитный минерал. Одна треть ионов железа в магнетите находится в зарядовом состоянии Fe^{2+} , а две трети — в зарядовом состоянии Fe^{3+} . В структуре магнетита ионы Fe^{2+} (электронная конфигурация $3d^6$, спин $S = 2$) локализованы в октаэдрах, а ионы Fe^{3+} — в октаэдрах и тетраэдрах. При этом в стехиометрических образцах количество ионов Fe^{3+} в тетраэдрах и октаэдрах одинаково. Магнитные моменты ионов Fe^{3+} , локализованных в тетраэдрах и октаэдрах, ориентированы навстречу друг другу и, соответственно, оказываются скомпенсированными. Таким образом, магнитные свойства магнетита обусловлены ионами Fe^{2+} , локализованными в октаэдрах. В процессе преобразования гематита в магнетит происходит изменение электронной конфигурации, зарядового состояния и, соответственно, спина части ионов Fe^{3+} , локализованных в гематите. Приведенная информация важна для понимания механизмов преобразования кристаллической решетки гематита в кристаллическую решетку магнетита.

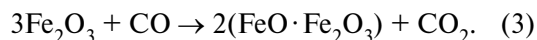
Для качественного (упрощенного) объяснения процессов преобразования гематита в магнетит реакцию восстановления гематита крахмалом (опуская промежуточные этапы термического распада крахмала при нагревании смеси) можно записать в виде:



Согласно реакции (1), благодаря взаимодействию продуктов распада крахмала с гематитом, в конечном счете из каждой трех молекул гематита формируются две молекулы магнетита, т. е.



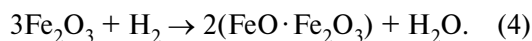
Кроме того, в соответствии с (1), в результате взаимодействия продуктов распада крахмала с гематитом образуются вода и диоксид углерода. Реакция (1) не отражает промежуточных продуктов распада крахмала. Исследование состава продуктов пиролиза крахмала с помощью разных методов выполнено в работах [11, 12]. Частично такого рода исследования с помощью газовой хроматографии выполнены также и в ИГМР НАН Украины. Среди продуктов термического распада крахмала зафиксированы разные вещества, в том числе восстановительные газы — монооксид углерода CO и водород H_2 [11, 12]. Упрощенно механизм преобразования гематита в магнетит можно описать, предполагая, что восстановление осуществляется благодаря монооксиду углерода:



Глядя на реакцию (3), можно сказать следующее. В процессе преобразования гематита в магнетит молекула CO "вытягивает" из трех молекул гематита ($3\text{Fe}_2\text{O}_3$) один ион кислорода и превращается в молекулу CO_2 , а в структуре гематита, соответственно, появляется вакансия кислорода. При этом углерод, который в молекуле CO находился в зарядовом состоянии C^{2+} , передает по одному электрону двум ионам Fe^{3+} (находящимся в структуре гематита) и, соответственно, переводит эти ионы в зарядовое состояние Fe^{2+} . В результате этих процессов углерод, формирующий молекулу CO_2 (по схеме $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$), переходит из зарядового состояния C^{2+} в зарядовое состояние C^{4+} . Таким образом, в результате реакции (3) в структуре гематита появляются, во-первых, вакансии кислорода, а во-вторых — ионы железа в зарядовом состоянии Fe^{2+} . При достаточной концентрации указанных дефектов, а также достаточно высокой температуре дефектная кристаллическая решетка гематита становится нестабильной и превращается в кристаллическую решетку магнетита.

Если в качестве восстановительного газа рассматривать не монооксид углерода CO , а водород H_2 , то реакцию (3) можно переписать

в виде:



Таким образом, если в качестве восстановителя рассматривать водород, то описанная выше упрощенная схема преобразования гематита в магнетит (под влиянием СО) сохраняется, только в результате реакции вместо молекулы СО₂ формируется молекула Н₂О.

Более детальное описание механизма преобразования гематита в магнетит требует дальнейших экспериментальных и теоретических исследований. Приведенная выше информация служит принципиальной основой для компьютерного моделирования процессов преобразования кристаллической решетки гематита в кристаллическую решетку магнетита.

Выводы. К основным выводам данной работы можно отнести следующие. 1. С помощью термомагнитных исследований продемонстрировано, что магнитный момент смеси гематитовой железной руды и крахмала начинает увеличиваться при нагревании до температуры $T \geq 400$ °С. Методика, примененная в данной работе, позволяет в режиме реального времени наблюдать изменения намагниченности образца при изменениях температуры как при нагреве, так и при охлаждении образца. При этом анализ термомагнитных кривых позволяет делать выводы об изменениях намагниченности, обусловленных как появлением фазы магнетита, так и зависимостью намагниченности магнетита от температуры.

2. С помощью рентгенофазового анализа однозначно доказано, что нагрев руды с крахмалом ведет к уменьшению количества гематита в руде и к появлению фазы магнетита. С помощью методов магнитометрии экспериментально показано, что магнитные характеристики омагниченной руды и, соответственно, количество магнетита в руде существенно зависят от условий омагничивания и, в частности, от соотношения количества гематита и крахмала в смеси руды с крахмалом.

3. Приведено качественное описание механизма преобразования гематита в магнетит, которое включает объяснение процессов изменения зарядового состояния ионов железа, а также появления вакансий кислорода в структуре гематита. Сформулированы основные принципы, которые должны быть учтены при строгом теоретическом описании процессов преобразования гематита в магнетит, а также при компьютерном моделировании этих процессов.

Информация, приведенная в данной работе, может быть использована при решении как фундаментальных проблем, связанных с механизмами и процессами преобразования свойств оксидов железа, так и прикладных задач, касающихся производства железорудных концентратов из бедных окисленных железных руд.

Авторы благодарны д-ру геол. наук А.А. Кульчицкой за эксперименты, проведенные методом газовой хроматографии. Работа выполнена в рамках Совместного конкурса НАН Украины — РФФД 2014, проект 15-05-14 (У).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бондаренко Б.И. Восстановление оксидов металлов в сложных газовых системах. — Киев: Наук. думка, 1980. — 386 с.
2. Евтехов В.Д., Перегудов В.В., Евтехов Е.В., Дударь Л.Т., Филенко В.В., Смирнов А.Я., Биленко А.Е., Николаенко Е.М. Геологическая оценка результатов поиска оптимальной схемы обогащения гематитовых кварцитов железисто-кремнистой фомации докембрия // Геол.-минерал. вісн. Криворіз. нац. ун-ту. — 2013. — № 1—2 (29—30). — С. 87—97.
3. Лютов В.П., Силаев В.И., Пономаренко А.Н., Брик А.Б., Дудченко Н.А., Юшин А.А., Лысюк А.Ю., Шевчук С.С. Преобразование структуры природных оксидов/оксигидроксидов железа в результате воздействия внешних факторов // Вестн. Ин-та геологии РАН. — 2013. — № 1. — С. 20—25.
4. Пономаренко О.М. Довідник "Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України. Інноваційні розробки". — К.: Друк. ЦП "КОМПРИНТ", 2012. — 82 с.
5. Пономаренко А.Н., Брик А.Б., Дудченко Н.А., Юшин А.А. Новые энерго- и материалосберегающие технологии создания железорудных концентратов из окисленных и дисперсных железных руд // Матеріали 2-ї Міжнар. наук.-техн. конф. "Геомеханічні аспекти та екологічні наслідки відпрацювання рудних покладів". — Кривий Ріг: Вид. центр Криворіз. нац. ун-ту, 2012. — С. 197—198.
6. Пономаренко О.М., Брик А.Б., Дудченко Н.О., Юшин О.О. Спосіб перетворення слабomagнітних мінералів (гематит, гетит) у сильномагнітний мінерал (магнетит) для підвищення ефективності технологій збагачення окислених залізних руд // Наука та інновації. — 2015. — 11 (2). — С. 33—36.
7. Силаев В.И., Лютов В.П., Брик А.Б., Дудченко Н.А., Лысюк А.Ю. Джеспилиты Ингулецкого месторождения и продукты их гипергенного изменения в связи с проблемой усовершенствования технологии переработки труднообогатимых руд // Вестн. Перм. ун-та. Геология. — 2014. — Вып. 1 (22). — С. 60—77.

8. Пат. UA 82527 U. Спосіб омагнічування слабомагнітних окислених залізних руд і залізородних відходів для магнітної сепарації з використанням відновлювальних джерел сировини / О.М. Пономаренко, О.Б. Брик, Н.О. Дудченко, В.В. Янишпольський, О.О. Юшин. — Опубл. 12.05.2013, Бюл. № 15.
9. Пат. UA 94795 U. Пристрій для реєстрації намагніченості магнітних матеріалів та руд в залежності від температури при їх хімічному перетворенні при окисно-відновних умовах / В.В. Янишпольський, Ю.О. Алексеєв, Н.О. Дудченко, О.М. Пономаренко, О.Б. Брик. — Опубл. 25.11.2014, Бюл. № 22.
10. Ellid M.S., Murayed Y.S., Zoto M.S., Music S., Popovie S. Chemical reduction of hematite with starch // J. Radioanal. and Nucl. Chem. — 2003. — 258. — P. 299—305.
11. Liu X., Wang Y., Yu L., Tong Z., Chen L., Liu H. Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions // Starch/Stärke. — 2013. — 65. — P. 48—60.
12. Liu X., Yu L., Xie F., Li M., Chen L., Li X. Kinetics and mechanisms of thermal decomposition of cornstarches with different amylose/amylopectin ratios // Starch/Stärke. — 2010. — 62. — P. 139—146.
13. Yanishpolskii V.V., Alekseytsev Yu.O., Dudchenko N.O., Brik A.B. Thermomagnetic analysis of iron ores by magnetic microbalance // Book of abstr. "34th Intern. conf. on vacuum microbalance and thermoanalytical techniques". — Kyiv, 2014. — P. 69.

Надійшла 04.03.2015

REFERENCES

1. Bondarenko, B.I. (1980), *Vosstanovlenie oxidov metallov v slozhnykh gazovykh sistemah*, Naukova dumka, Kiev, 386 p.
2. Evtehov, V.D., Peregudov, V.V., Evtehov, E.V., Dudar', L.T., Filenko, V.V., Smirnov, A.Ja., Bilenko, A.E. and Nikolaenko, E.M. (2013), *Heol.-mineral. visn. Kryvoriz. nats. un-tu*, No 1-2 (29-30), pp. 87-97.
3. Ljutov, V.P., Silaev, V.I., Ponomarenko, O.M., Brik A.B., Dudchenko, N.O., Yushyn, A.A., Lysjuk, A.Ju. and Shevchuk, S.S. (2013), *Vestn. In-ta geologii RAN*, No 1, pp. 20-25.
4. Ponomarenko, O.M. (ed.) (2012), *Dovidnyk "Instytut heokhimiyi, mineralohiyyi ta rudoutvorenniya im. M.P. Semenka NAS of Ukraine. Innovatsiyni rozrobky"* Druk. TsP "KOMPRYNT", Kyiv, 82 p.
5. Ponomarenko, O.M., Brik, A.B., Dudchenko, N.O. and Yushyn, A.A. (2012), *Materialy 2-i Mizhnar. nauk.-tekhn. konf. "Heomekhanichni aspekty ta ekolohichni naslidky vidpratsyuvannya rudnykh pokladiv"*, Vydavn. Tsentri Kryvoriz. nats. un-tu, Kryvyi Rih, pp. 197-198.
6. Ponomarenko, O.M., Brik, A.B., Dudchenko, N.O. and Yushyn, A.A. (2015), *Nauka ta innovatsiyyi*, Kyiv, Vol. 11(2), pp. 33-36.
7. Silaev, V.I., Ljutov, V.P., Brik, A.B., Dudchenko N.O. and Lysjuk, A.Ju. (2014), *Vestn. Perm. un-ta. Geologiya*, Vyp. 122, pp. 60-77.
8. Ponomarenko, O.M., Brik, A.B., Dudchenko, N.O., Yanyshpol's'kyi, V.V. and Yushyn, A.A., M.P. Semenka Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NAS of Ukraine (2013), *Sposib omahnichuvannya slabomahnitnykh oksylenykh zaliznykh rud i zaliznorodnykh vidkhdov dlya mahnitnoyi separatsiyyi z vykorystanniam vidnovlyuval'nykh dzherel syrovyny*, State Register of Patents of Ukraine, Kyiv, UA, Pat. No 82527 U.
9. Yanyshpol's'kyi, V.V., Alyekseytsev, Yu.O., Dudchenko, N.O., Ponomarenko, O.M. and Brik, A.B., M.P. Semenka Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NAS of Ukraine (2014), *Prystriy dlya reyestratsiyyi namahnichenosti mahnitnykh materialiv ta rud v zalezhnosti vid temperatury pry yikh khimichnomu peretvorenni pry oksyno-vidnovnykh umovakh*, State Register of Patents of Ukraine, Kyiv, UA, Pat. No 94795 U.
10. Ellid, M.S., Murayed, Y.S., Zoto, M.S., Music, S. and Popovie, S. (2003), *J. Radioanal. and Nucl. Chem.*, Vol. 258, pp. 299-305.
11. Liu, X., Wang, Y., Yu, L., Tong, Z., Chen, L. and Liu, H. (2013), *Starch/Stärke*, Vol. 65, pp. 48-60.
12. Liu, X., Yu, L., Xie, F., Li, M., Chen, L. and Li, X. (2010), *Starch/Stärke*, Vol. 62, pp. 139-146.
13. Yanyshpol's'kyi, V.V., Alyekseytsev, Yu.O., Dudchenko, N.O. and Brik, A.B. (2014), *Book of abstr. "34th Intern. conf. on vacuum microbalance and thermoanalytical techniques"*, Kyiv, p. 69.

Received 04.03.2015

В.П. Пономар¹, О.Є. Гречанівський², О.Б. Брик²,
О.О. Юшин², В.П. Лютосєв³, Т.С. Савченко²

¹ Київський національний університет
імені Тараса Шевченка
03022, м. Київ, Україна, вул. Васильківська, 90
E-mail: vitaliyponomar.vp@gmail.com

² Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: abrik@voliacable.com

³ Федер. держ. бюджет. установа науки
"Інститут геології Комі НЦ УрВ РАН"
167982, м. Сиктивкар, Росія, вул. Первомайська, 54
E-mail: vlutoev@geo.komisc.ru

ТЕРМОМАГНІТНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРЕТВОРЕНЬ ГЕМАТИТУ НА МАГНЕТИТ З ВИКОРИСТАННЯМ КРОХМАЛЮ

Досліджено закономірності перетворення гематиту на магнетит під час нагрівання залізної руди в присутності різної кількості крохмалю. Термомагнітні дослідження були проведені за допомогою лабораторної установки, яка дозволяє програмувати режими нагрівання та охолодження досліджуваної проби, а також автоматично реєструвати намагніченість зразка в залежності від його температури. Досліджено процеси відновлення гематиту до магнетиту за допомогою крохмалю в діапазоні температури 400–650 °С. Встановлено, що намагніченість насичення гематитової руди завдяки перетворенню гематиту на магнетит (тобто завдяки процесам омагнічування руди) збільшувалась приблизно в 20 разів і досягала значення $M_s \approx 20 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$. Кількість крохмалю у виконаних експериментах змінювали в діапазоні 0,1–10 мас. % від кількості руди. Встановлено, що підвищення кількості крохмалю більше ніж на 2 % не призводило до помітного зростання намагніченості насичення руди. Описано можливі механізми перетворення гематиту на магнетит. Отримані результати можуть бути корисними для розробки оптимальних методів омагнічування слабомагнітних залізних руд у зв'язку з удосконаленням технології виробництва залізрудних концентратів.

Ключові слова: гематит, магнетит, залізні руди, термомагнітні криві, магнітометрія.

*V.P. Ponomar*¹, *A.E. Grechanovsky*², *A.B. Brik*²,
*A.A. Yushyn*², *V.P. Lyutoev*³, *T.S. Savchenko*²

¹ Taras Shevchenko Kyiv National University
90, Vasylkivska Str., Kyiv, Ukraine, 03022
E-mail: vitaliyponomar.vp@gmail.com

² M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,
Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladina Pr., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: abrik@voliacable.com

³ Institute of Geology, Komi SC, Ural Branch of the RAS
54, Pervomayskaya Str., Syktyvkar, Russia, 167982
E-mail: vlutoev@geo.komisc.ru

THERMOMAGNETIC INVESTIGATIONS OF HEMATITE TRANSFORMATIONS TO MAGNETITE WITH THE USE OF STARCH

It is known that production of iron ore concentrates from poor oxidized iron ores creates a lot of problems. For its solving we need perform the complex of mineralogical, physicochemical and technological investigations. Transformation of weak-magnetic minerals (hematite, goethite) to highly magnetic magnetite is used to improvement the efficiency of enriching technologies for poor oxidized iron ores. Despite the great number of works connected with transformation of weak-magnetic minerals to highly magnetic ones, there are a lot of unsolved problems in this field of research. The work objective is to establish mechanisms of hematite transformation to magnetite due to hematite reduction in the presence of different amounts of starch. Mechanisms of hematite transformation to magnetite under iron ore heating in the presence of different amounts of starch have been studied. Thermomagnetic research was conducted using the laboratory-scale plant which permits one to program heating and cooling conditions of the sample under study, as well as to record the sample magnetization depending on its temperature. The processes of hematite reduction to magnetite with use of starch have been investigated in the temperature range of 420–650 °C. It was established that saturation magnetization of hematite ore in the process of magnetization increased almost 20 times and reached the value of $M_s \approx 20 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$. The amount of starch in the performed experiments varied in the range of 0.1–10 wt. % of ore amount. It was established that the increase of starch amount above 2 % did not result in considerable growth of saturation magnetization of the ore. Possible mechanisms of hematite transformation to magnetite have been described. Obtained results may be useful for improvement the efficiency of enriching technologies for poor oxidized iron ores.

Keywords: hematite, magnetite, iron ores, thermomagnetic curves, magnetometry.