

УДК 549 : 553.31 : 622.7

Пономаренко А.Н., Брик А.Б., Юшин А.А., Дудченко Н.А.,  
Евтехов В.Д., Беспояско Э.А., Лютоев В.П.

## ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ГЕМАТИТА И ГЕТИТА В МАГНЕТИТ В СВЯЗИ С РЕШЕНИЕМ ПРОБЛЕМЫ ОБОГАЩЕНИЯ БЕДНЫХ ГЕМАТИТОВЫХ РУД

*Приведены результаты экспериментального и теоретического изучения преобразования кристаллической решетки и магнитных свойств гематита и гетита, входящих в состав бедных железных руд. Описаны способы омагничивания гематитовых руд в водной среде, сухого омагничивания, омагничивания с помощью восстановительных газов и с использованием механохимических процессов. Рассмотрена возможность использования разработанных способов омагничивания руд для повышения эффективности технологий производства железорудного концентрата из бедного гематитового сырья.*

**Введение.** В Криворожском бассейне производится добыча двух видов железорудного сырья: богатых гематитовых руд и бедных магнетитовых руд (магнетитовых кварцитов). В связи с истощением их запасов ведется поиск оптимальной технологии обогащения еще одного вида бедного железорудного сырья – бедных гематитовых руд (гематитовых кварцитов). Разработанные к настоящему времени технологические решения недостаточно эффективны. Но большие запасы и ресурсы этого вида сырья, значительные объемы гематитовых кварцитов, накопленные в складах, отвалах, хвостохранилищах определяют научную, технологическую, экономическую, экологическую актуальность решения проблемы их обогащения. Это стимулирует проведение исследований, направленных на совершенствование технологий обогащения бедного гематитового сырья [2].

Один из возможных путей усовершенствования технологий производства из него высококачественного железорудного концентрата связан с преобразованием (за счет частичного

восстановления ионов железа) слабомагнитных оксидов и гидроксидов железа (гематита, гетита) в сильномагнитный магнетит [4].

Изучению процессов восстановления ионов железа, входящего в состав разных железосодержащих минералов, посвящено большое количество работ. Как правило, в них анализируются процессы получения железа из железосодержащих оксидов в металлургии. Но вопросы, связанные с омагничиванием железных руд для целей совершенствования технологий производства железорудного концентрата, в научной литературе описаны недостаточно.

Целью настоящей работы является краткое описание результатов выполненных авторами исследований, связанных с омагничиванием слабомагнитных железных руд и с перспективами использования полученных результатов для повышения эффективности технологий производства железорудного концентрата.

**1. Объекты и методы исследований.** Для изучения процессов омагничивания использовались разного минерального состава бедные железные руды разных месторождений Кри-

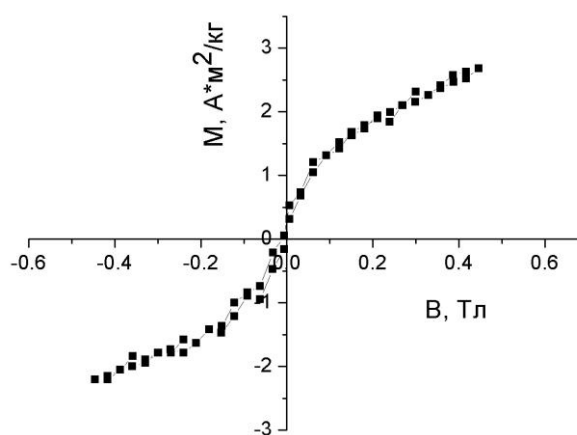
ворожского бассейна. Железо-содержащие минералы в составе руд были представлены, в основном, гематитом или гетитом. Главной нерудной составляющей руд был кварц. Характеристики как исходных (до омагничивания), так и омагниченных руд были изучены методами рентгенофазового анализа (ДРОН-3), магнитометрии (магнитометр с датчиком Холла), термомагнитного анализа (созданные в ИГМР НАН Украины электронные магнитные микровесы) и ядерного гамма-резонанса (установка с использованием источника  $^{57}\text{Co}$  в матрице хрома).

**2. Основные способы омагничивания и полученные результаты.** Гетит ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) и гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) являются антиферромагнетиками и, соответственно, слабомагнитными минералами. Ионы железа как в гетите, так и в гематите находятся в зарядовом состоянии  $\text{Fe}^{3+}$ . Магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) является ферримагнетиком и, соответственно, сильномагнитным минералом. В составе магнетита 1/3 часть ионов железа находится в зарядовом состоянии  $\text{Fe}^{2+}$ , 2/3 – в состоянии  $\text{Fe}^{3+}$ . Для преобразования гетита или гематита в магнетит необходимо, чтобы часть ионов  $\text{Fe}^{3+}$  этих минералов перешла в зарядовое состояние  $\text{Fe}^{2+}$  и, кроме того, чтобы имела место перестройка кристаллической решетки гетита или гематита в кристаллическую решетку магнетита.

**2.1. Омагничивание в водной среде.** Процедура омагничивания слабомагнитного железорудного сырья (оксиды или гидроксиды железа, гематитовые кварциты, гематит- и гетит-содержащие железорудные отходы и др.) в водной среде включает несколько стадий [4]. Вначале измельченный до размера частиц менее 0,1 мм образец помещают в раствор 5% сульфата железа (II) в воде (в качестве источника электронов можно также использовать другие соли двухвалентного железа, в том числе не содержащие серы). Полученная смесь имеет красновато-бурый оттенок. Через 5 минут к раствору добавляют раствор концентрированного аммиака, доводят pH до значений 10-12, нагревают полученную смесь до температуры примерно 95°C и инкубируют смесь при этой температуре на протяжении 30 мин. В результате проведенных процедур взвесь

приобретает темную окраску, что характерно для частиц магнетита.

С помощью описанной методики мы омагнитили как гематитовые, так и гетитовые руды разного состава и происхождения, а также определили магнитные характеристики и фазовый состав руд как до, так и после омагничивания. В соответствии с полученными данными, намагниченность насыщения исходной гематитовой руды, определенная по кривой намагниченности (зависимость магнитного момента образца  $M$  от величины индукции магнитного поля  $B$  (рис. 1), составляет приблизительно  $2 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ .

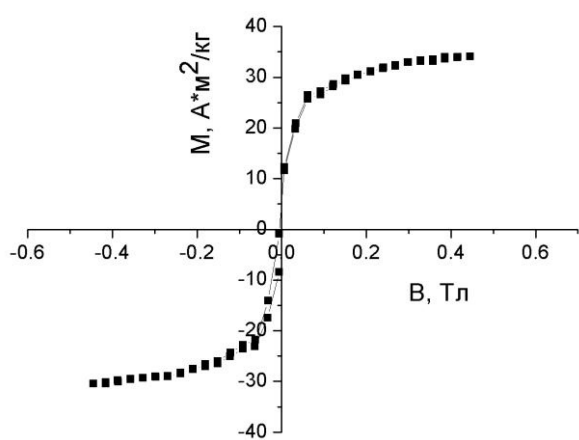


**Рис. 1.** Кривая намагниченности гематитовой руды до омагничивания.

Кривая намагниченности омагниченной гематитовой руды приведена на рис. 2. Из сравнения кривых, представленных на рис. 1 и рис. 2, видно, что намагниченность насыщения руды после омагничивания возрастает приблизительно в 15 раз и составляет примерно  $33 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ . Отметим, что намагниченность насыщения проб, представленных только магнетитом (без примесей других минеральных фаз), равна  $92 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ . Определяя соотношение намагниченности полностью омагниченной железной руды и намагниченности мономинеральных проб магнетита, можно экспрессно оценивать соотношение количества рудных и нерудных минералов в исследуемой руде.

Рентгенофазовый анализ показывает, что в исходных исследованных нами рудах основными минеральными фазами являются кварц и

гематит, либо кварц и гетит. После омагничивания количество гематита, или гетита в рудах уменьшается, но появляется фаза магнетита. По этому имеют место плавные изменения положения и ширины рефлексов минералов, перестраивающихся в процессе омагничивания. Измеряя сдвиги и ширины рефлексов, связанных с преобразованиями кристаллической решетки минералов, и проводя компьютерное моделирование зависимости параметров элементарной ячейки от типа и количества дефектов в решетки, можно получать детальную информацию о процессах преобразования гематита и гетита в магнетит.



**Рис. 2.** Кривая намагниченности гематитовой руды после омагничивания в водной среде.

При омагничивании степень преобразования, как гетита, так и гематита в магнетит зависит от размера частиц и от условий проведения опытов. При уменьшении размера частиц происходит более полное преобразование гематита и гетита в магнетит. Это указывает на то, что процессы преобразования гематита и гетита в магнетит начинаются на поверхности, а затем, за счет процессов диффузии, распространяются также и на внутренние области частиц.

Механизм рассмотренных процессов омагничивания упрощенно можно описать следующим образом. В работе [6] показано, что при взаимодействии водных растворов  $Fe^{2+}$  с гетитом наблюдается обмен электронами между

ионами железа в твердой фазе и в растворе. Была предложена концептуальная модель, включающая сорбцию  $Fe^{2+}$  на поверхности гетита, перенос электрона с  $Fe^{2+}$  к  $Fe^{3+}$  и продвижение электронов внутрь кристалла. Эта концептуальная модель предполагает [3], что существует градиент потенциала между двумя противоположными гранями кристалла оксида железа, вследствие чего возможен объемный перенос электронов сквозь минерал. Подобные процессы могут происходить также при взаимодействии водных растворов  $Fe^{2+}$  с гематитом. Таким образом, в основе омагничивания оксидов железа в водной среде лежит перенос электронов от ионов железа в зарядовом состоянии  $Fe^{2+}$  к ионам железа в зарядовом состоянии  $Fe^{3+}$ .

Механизм рассмотренных процессов омагничивания гематита и гетита упрощенно можно пояснить также следующим образом. При указанных значениях рН в описанной выше водной смеси, содержащей ионы железа  $Fe^{2+}$ , образуются гидроксиды  $Fe(OH)_2$ , в которых ионы железа находятся в зарядовом состоянии  $Fe^{2+}$ . Эти гидроксиды оседают на частицах гетита или гематита, в которых ионы железа находятся в зарядовом состоянии  $Fe^{3+}$ . Соответственно, на поверхности и внутри омагничиваемых частиц появляется градиент концентрации ионов железа, которые находятся в разном зарядовом состоянии, что стимулирует электрохимические процессы. Градиент концентрации ведет к появлению диффузии электронов с поверхности внутрь частиц, что сопровождается уменьшением градиента концентрации ионов железа, имеющих зарядовое состояние  $Fe^{2+}$  (поверхность частицы) и  $Fe^{3+}$  (внутренняя часть частицы). В результате диффузии электронов, внутри частицы, кроме ионов железа в состоянии  $Fe^{3+}$ , появляются также ионы железа в зарядовом состоянии  $Fe^{2+}$ . В связи с необходимостью сохранения зарядовой нейтральности, кроме частичной перезарядки ионов железа внутри частицы, происходит также удаление ионов кислорода из кристаллической решетки слабомагнитных минералов. В результате кристаллическая решетка слабомагнитных минералов становится

неустойчивой и преобразуется в кристаллическую решетку магнетита.

Эффективность процессов преобразования гематита и гетита в магнетит в водной среде зависит от температуры и многих других факторов. Один из них связан с тем, что в растворе, используемом для омагничивания, кроме ионов двухвалентного железа  $Fe^{2+}$ , как правило, присутствует неконтролируемое количество ионов  $Fe^{3+}$ . Это ведет к тому, что при указанных значениях pH образуются не только гидроксиды  $Fe(OH)_2$ , но и гидроксиды  $Fe(OH)_3$ . Совместное осаждение этих двух гидроксидов ведет к образованию на поверхности слабомагнитных частиц магнетитоподобных структур (независимо от указанных выше процессов, связанных с градиентом концентраций ионов железа имеющих разный заряд). Образование таким путем магнетита на поверхности немагнитных частиц является важным для интерпретации экспериментальных результатов. Другой фактор, влияющий на эффективность процессов омагничивания гетита и гематита в водной среде, связан с тем, что процессы преобразования обоих минералов в магнетит могут быть существенно интенсифицированы, если на рассмотренную выше смесь воздействовать микроволновым или высокочастотным электромагнитным полем. Это влияние на процессы омагничивания связано с избирательным возбуждением (и, соответственно, изменением свойств) молекул воды и гидроксильных групп электромагнитными полями, а также с избирательным (локальным) нагревом микроволновыми полями наночастиц магнетита за счет переноса электронов между ионами  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в структуре магнетита. Перечисленные факторы интенсифицируют процессы преобразования слабомагнитных частиц в сильномагнитные.

Изучение механизмов формирования в водной среде сильномагнитных частиц, кроме проблем, связанных с железными рудами, представляет также значительный интерес для решения многих других фундаментальных и прикладных задач.

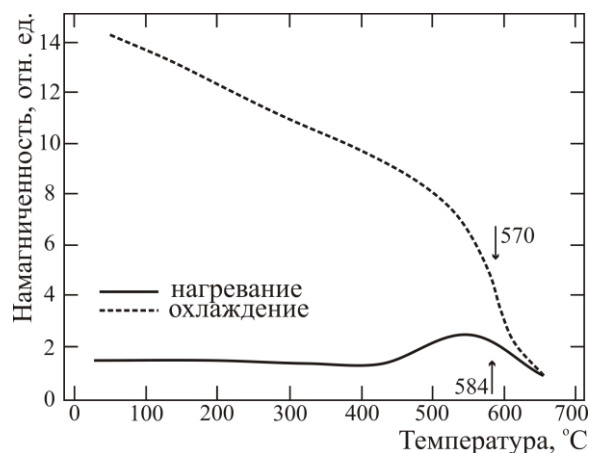
**2.2. Сухое омагничивание.** Процедура омагничивания слабомагнитного железорудного сырья (оксиды/гидроксиды железа, окис-

ленные железные руды, отходы добычи и обогащения железных руд и др.) в сухом виде включает две стадии [3]. Вначале измельченную руду смешивают с восстановителем (в нашем случае, в качестве восстановителя использовались природные восстанавливаемые источники сырья – углеводы). После этого, смесь нагревают в температурном диапазоне 300-600°C на протяжении примерно 15 минут. В течение этого времени намагниченность исследуемых проб возрастает, как правило достигает постоянной величины.

Сухое омагничивание было реализовано с помощью созданной авторами установки для терромагнитного анализа (автоматизированные электронные магнитные термовесы с выводом данных на монитор компьютера). Известно, что для преобразования гематита в магнетит в качестве восстановителя можно использовать крахмал [5]. В наших опытах нагревание смеси руды с крахмалом происходило при отсутствии (или ограниченном доступе) кислорода. С использованием этой методики нами были омагничены как гематитовые, так и гетитовые руды. Терромагнитные кривые, полученные с помощью электронных магнитных микровесов, приведены на рис. 3 (для образца гематитовой руды) и на рис. 4 (для образца гетитовой руды).

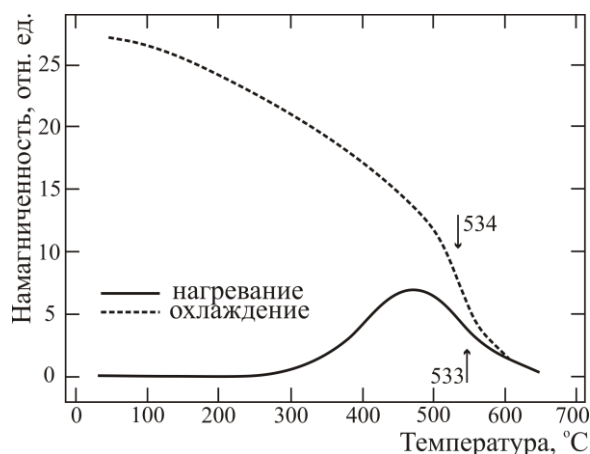
Как видно, рост намагниченности при нагревании образцов связан с появлением фазы магнетита, а уменьшение намагниченности после экстремума, обусловлено зависимостью намагниченности магнетита от температуры и приближением к температуре Кюри, при которой магнетит переходит в парамагнитную фазу. При охлаждении образца магнетит вновь переходит в магнитоупорядоченное состояние, что приводит к увеличению магнитного момента образца. Из терромагнитных кривых видно также, что начало реакции восстановления гематита крахмалом происходит при температуре около 400°C, а гетита – уже при температуре около 250°C. Из результатов эксперимента следует, что частицы гетита в первых более полно трансформируются в магнетит, а во-вторых такая трансформация происходит при более низких температурах по сравнению с гематитом. Таким образом, гети-

товые руды можно омагничивать более полно и более просто по сравнению с гематитовыми.



**Рис. 3.** Термомагнитная кривая для смеси гематитовой руды и крахмала.

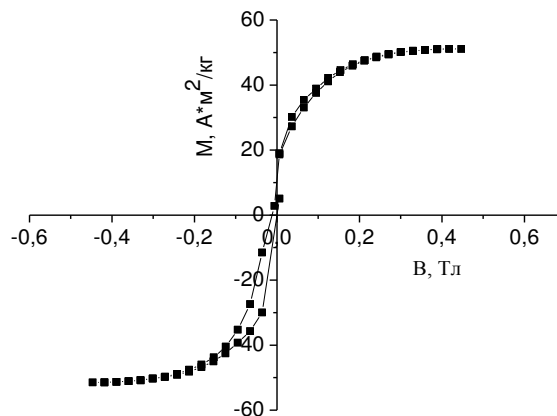
Стрелками показаны температуры вблизи фазового магнитного перехода частиц магнетита.



**Рис. 4.** Термомагнитная кривая для смеси гетитовой руды и крахмала.

Из результатов экспериментов следует, что намагниченность гематита после сухого омагничивания возрастает в среднем в 20-30 раз и составляет около  $50 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ , а намагниченность гетита после омагничивания достигает значений около  $80 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ , т.е. приближается к значениям намагниченности магнетита.

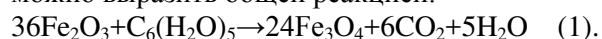
Кривая намагниченности (зависимость намагниченности  $M$  от величины индукции магнитного поля  $B$ ), для образца омагниченной гематитовой руды приведена на рис. 5.



**Рис. 5.** Кривая намагниченности гематитовой руды, омагниченной с использованием крахмала.

Результаты рентгенофазового анализа и ядерного гамма-резонанса показывают, что в исходных образцах изученных руд железосодержащие минералы представлены, в основном, гематитом или гетитом. В омагниченных образцах количество этих минеральных фаз уменьшается, но появляется значительное количество фазы магнетита.

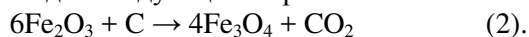
Механизм омагничивания гематита и гетита с помощью крахмала упрощенно (опуская вопрос о формировании смол, сложных углеводородов и восстановительных газов) можно представить следующим образом. Крахмал в процессе нагрева можно рассматривать как наночастицы углерода, который является восстановителем и, соответственно, восстанавливает ионы  $\text{Fe}^{3+}$  до зарядового состояния  $\text{Fe}^{2+}$ . Один атом углерода может отдать четыре электрона и, таким образом, восстановить четыре иона  $\text{Fe}^{3+}$  до зарядового состояния  $\text{Fe}^{2+}$ . Этот процесс можно выразить общей реакцией:



В соответствии с реакцией (1) из крахмала выделяются пять молекул воды и шесть молекул углекислого газа, который образуется за

счет потери кислорода кристаллической решеткой гематита в процессе ее преобразования в кристаллическую решетку магнетита.

В рассматриваемом способе омагничивания вместо крахмала можно использовать, например, уголь, а также широкий круг других растительных материалов. Для угля общая реакция восстановления гематита до магнетита выглядит следующим образом:



Преобразование гетита в магнетит происходит аналогичным образом: углерод восстанавливает атомы  $\text{Fe}^{3+}$  до зарядового состояния  $\text{Fe}^{2+}$ , а также образует углекислый газ за счет кислорода, теряемого кристаллической решеткой омагничиваемого гетита. Однако при омагничивании гетита проходят также процессы дегидроксиляции, связанные с потерей воды при нагревании образца. Как было отмечено выше, преобразование гетита в магнетит происходит при более низких температурах по сравнению с гематитом, т.е. кристаллическая решетка гетита более легко преобразуется в решетку магнетита. Этому способствует разрушение кристаллической решетки гетита в процессе дегидроксиляции. Важно отметить, что как гетит, так и гематит практически всегда содержат в своей структуре воду, которая играет важную роль в процессах преобразования этих минералов в магнетит.

**2.3. Омагничивание с помощью газовой смеси.** Описанный выше способ сухого омагничивания предполагает перемешивание руды с крахмалом или с каким-либо другим материалом. При этом руда и материал, который продуцирует газы-восстановители, неизбежно нагреваются до одинаковой температуры. Нами была создана лабораторная установка, в которой генератор газа, продуцирующий газ-восстановитель (или точнее смесь газ-восстановителей) и реактор, в который помещается руда, разнесены в пространстве. При этом температуры, до которых нагреваются генератор газа и реактор, в котором происходит омагничивание минералов, являются независимыми и могут быть разными.

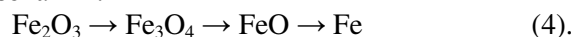
С помощью созданной установки нами проведено омагничивание разных железных руд. В качестве источника газ-вос-

становителей использовался крахмал или уголь. Результаты омагничивания были подобны результатам, полученным с помощью сухого омагничивания. Вместе с тем, установка, позволяющая омагничивать руду с помощью газов, позволяет определять оптимальные режимы продуцирования восстановительных газов при использовании разных материалов, а также независимо определять оптимальную температуру реактора, при которой наиболее эффективно проходят процессы омагничивания разных железных руд.

Среди газ-восстановителей наиболее важную роль играют монооксид углерода  $\text{CO}$  и водород  $\text{H}_2$  [1]. Механизм омагничивания руды с помощью монооксида углерода можно упрощенно пояснить с помощью реакции, которая широко используется в металлургии при описании процессов получения металлического железа из оксидов железа [1]:

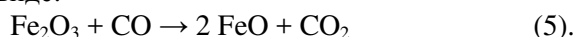


При получении металлического железа реакция (3) является первым этапом восстановления железа с помощью  $\text{CO}$  в ряду преобразований:



В соответствии с уравнениями (3) и (4), молекула  $\text{CO}$ , в зависимости от условий проведения эксперимента (температура, концентрация  $\text{CO}$ , длительность процесса), может восстанавливать гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) вначале до магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), а затем до вюститита ( $\text{FeO}$ ) и железа ( $\text{Fe}$ ). В ряду (4) зарядовое состояние ионов железа изменяется от  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^0$ .

Для упрощенного пояснения механизма омагничивания гематита, процессы, соответствующие реакции (3), представим в другом виде:



В уравнении (5) соединение  $\text{FeO}$  следует понимать как фрагмент структуры магнетита ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). При упрощенной интерпретации механизма омагничивания, принимая во внимание уравнение (5), можно сказать, что молекула  $\text{CO}$ , являющаяся восстановителем, отдает два электрона двум атомам железа в составе гематита. Соответственно, углерод из зарядового состояния  $\text{C}^{2+}$  переходит в зарядовое состояние  $\text{C}^{4+}$ , а два иона железа из зарядового

состояния  $Fe^{3+}$  переходят в зарядовое состояние  $Fe^{2+}$ . При этом молекула  $CO_2$  формируется за счет исходной молекулы  $CO$  и иона кислорода, который теряет кристаллическая решетка гематита. В результате реакций (3) и (5) в кристаллической решетке гематита образуются вакансии кислорода и ионы железа в зарядовом состоянии  $Fe^{2+}$ . После таких изменений кристаллическая решетка гематита оказывается неустойчивой и при достаточно высоких температурах преобразуется в решетку магнетита. Рассмотренные процессы происходят вначале на поверхности частиц гематита, а затем, благодаря процессам диффузии, преобразование кристаллической решетки гематита в решетку магнетита может происходить также и внутри частиц.

Если вместо монооксида углерода  $CO$  роль газа-восстановителя играет водород  $H_2$ , то рассмотренная схема восстановления ионов железа сохраняется, только в результате реакций будет выделяться не диоксид углерода  $CO_2$ , а вода  $H_2O$ . Поскольку при омагничивании газовой смесью температуры генератора газа и реактора могут быть не одинаковыми, процессы омагничивания для методов сухого омагничивания и омагничивания с помощью газов могут существенно отличаться.

Для решения задач, связанных с промышленным производством железорудных концентратов из бедных окисленных железных руд, наиболее перспективным является способ омагничивания, использующий газовые смеси. Смеси газов-восстановителей можно получать при нагревании (или неполном сгорании) очень широкого круга материалов невысокой стоимости и доступных в большом количестве. Температура, при которой происходит эффективное образование газов-восстановителей должна быть относительно невысокой, это позволит снизить требования к используемому оборудованию. Среди материалов, которые удовлетворяют перечисленным требованиям, можно отнести, например, бурый уголь, торф, отходы древесины и других растительных материалов, а также разного рода отходы, для утилизации которых используют сжигание. Кроме того, в качестве газов-восстановителей можно использовать газы,

которые являются основным или побочным продуктом разных производств (коксовый, водяной, генераторный и другие газы).

Энергия, необходимая для нагревания руды в процессе омагничивания газами, может быть получена от генератора (производящего восстановительные газы), который нагревается в процессе горения угля или других материалов. Таким образом, процесс омагничивания руды газами не требует дополнительных затрат энергии для нагревания руды. Необходим только материал (например, уголь), который в процессе горения (при ограниченном доступе кислорода) производит восстановительные газы, а заодно, благодаря тепловому контакту конструкции газогенератора и конструкции реактора (в котором происходит омагничивание) нагревает руду до нужной температуры.

Упрощенные оценочные расчеты (при наиболее благоприятных предположениях) показывают, что для полного омагничивания одной тонны гематитовой руды, содержащей примерно тридцать процентов гематита, требуется менее десяти килограммов угля.

**2.4. Механохимические способы омагничивания.** Авторы апробировали также другие способы омагничивания железных руд, в том числе, с помощью механохимии. В этом случае механическое измельчение (или растирание) руды происходит в присутствии материалов-восстановителей, например, угля или крахмала. В процессе измельчения руды происходит локальный нагрев частиц и материала-восстановителя, что ведет к преобразованию гематита или гетита в магнетит (в соответствии с рассмотренными выше процессами). При этом наиболее существенное омагничивание имеет место для наиболее высокодисперсной фракции измельчаемых железосодержащих минералов. Достоинством механохимических способов омагничивания окисленного железорудного сырья является то, что они наиболее просто могут быть включены в традиционные технологии производства железорудных концентратов, применяемых в настоящее время в промышленности.

**3. Разделение рудных и нерудных минералов.** Поскольку конечной целью исследований является разработка эффективных техно-

логий производства железорудных концентратов, то важно проанализировать особенности методов сепарации рудных и нерудных минералов, присутствующих в составе омагниченных железных руд. Успех сепарации, и, соответственно, эффективность производства железорудного концентрата, в значительной мере определяется тем, насколько контрастны рудные и нерудные минералы по тем или иным физическим свойствам [2]. Процессы омагничивания увеличивают контрастность магнитных характеристик рудных и нерудных минералов (нерудным минералом в большинстве случаев является диамагнитный кварц). Соответственно, омагничивание окисленных железных руд открывает перспективы для более успешного применения методов магнитной сепарации омагниченных руд, по сравнению с исходными слабомагнитными рудами.

Важным является то, что с помощью предложенных нами способов омагничивания частицы разного размера омагничиваются в разной степени (степень омагничивания увеличивается по мере уменьшения размера частиц). Этот факт является существенным для разработки новых способов магнитной сепарации омагниченных железных руд, в частности для выделения в концентрат наиболее высокодисперсных частиц, которые при использовании традиционных технологий попадают в шламовую составляющую продуктов измельчения и сбрасываются в хвостохранилища. Возможность управления магнитными свойствами частиц в зависимости от их размера, открывает новые возможности для разработки новых технических приемов разделения рудной и нерудной компоненты железных руд и, соответственно, для уменьшения потерь рудного материала в отходах обогащения.

**Заключение.** Рассмотренные способы омагничивания гематита и гетита можно использовать для решения разных задач, связанных как с фундаментальными исследованиями, так и с решением прикладных проблем. Среди прикладных проблем наиболее актуальны возникающие в связи с производством концентрата из бедных окисленных железных руд и из отходов горнообогатительных комбинатов.

Важно отметить, что задачи, связанные с восстановлением ионов железа в металлургии (получение железа из оксидов путем полного восстановления ионов железа) и связанные с омагничиванием окисленных железных руд (путем частичного восстановления ионов железа в составе слабомагнитных оксидов и гидроксидов) имеют разные цели и, соответственно, являются разными. Различия обусловлены свойствами как исходных объектов исследования (бедная окисленная железная руда и богатый железом концентрат), так и конечного продукта (бедная железная руда, содержащая сильномагнитные оксиды железа, и металлическое железо). Целью омагничивания бедных окисленных железных руд является создание предпосылок для эффективного производства концентрата с высоким содержанием железа.

В ряду преобразований, описываемых уравнением (4), первый этап восстановления ионов железа  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$  важен как для создания железорудных концентратов, так и для целей металлургии. Второй этап восстановления ионов железа  $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ , который требует высоких температур и значительных материальных затрат, очень важен для металлургии, но является нежелательным при решении задач, связанных с производством железорудного концентрата. Это обусловлено тем, что магнитный момент вюстита ( $FeO$ ) почти на два порядка меньше чем у магнетита ( $Fe_3O_4$ ). Для целей создания железорудных концентратов наиболее важно чтобы реализация первого этапа восстановления ионов железа  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$  не требовала больших затрат энергии и дорогостоящих вспомогательных материалов.

После омагничивания исходной железной руды, в процессе производства железорудного концентрата необходимо решать следующую задачу, связанную с разделением рудных и нерудных минералов. Для успешного решения этой задачи вовсе не обязательно полностью преобразовывать гетит или гематит в магнетит (в отличие от задач металлургии). Это факт позволяет разрабатывать относительно простые способы омагничивания, которые не предъявляют жестких требований к используемому оборудованию, затратам энергии и к



необходимым вспомогательным материалам. Степень омагничивания отдельных частиц железо-содержащих минералов может быть только частичной и должна быть достаточной для последующего успешного разделения рудных и нерудных частиц с помощью методов сухой или мокрой магнитной сепарации. Для решения задач, связанных с разделением нерудных и рудных минералов, после их омагничивания, кроме применения традиционных методов магнитной сепарации, важно разрабатывать новые методы и подходы, основанные на новых идеях и принципах.

**Благодарности.** Авторы благодарны Ю.А.Алексейцеву, Ю.И.Черевко и А.А.Кульчицкой за выполнение разных работ, связанных с выполненными исследованиями. Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Украины, проект 15-05-14 (у), и Российского фонда фундаментальных исследований, проект 14-05-90403.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Бондаренко Б.И.** Восстановление оксидов металлов в сложных газовых системах // Киев: Наукова думка, 1980.– 386 с.

2. **Евтехов В.Д., Перегудов В.В., Евтехов Е.В. и др.** Геологическая оценка результатов

поиска оптимальной схемы обогащения гематитовых кварцитов железисто-кремнистой фомации докембрия // Геолого-мінералогічний вісник Криворізького національного університету.– 2013.– № 1-2 (29-30).– С. 87-97.

3. **Пономаренко О.М., Брик О.Б., Дудченко Н.О., Янишпольський В.В., Юшин О.О.** Спосіб омагнічування слабомагнітних окислених залізних руд і залізорудних відходів для магнітної сепарації з використанням відновлювальних джерел сировини // Патент на корисну модель №82527.– 2013.

4. **Пономаренко О.М., Брик О.Б., Дудченко Н.О., Янишпольський В.В., Юшин О.О.** Спосіб низькоенергетичного омагнічування слабомагнітних окислених залізних руд для магнітної сепарації // Патент України на корисну модель №82529.– 2013.

5. **Ellid M.S., Murayed Y.S., Zoto M.S., Music S., Popovic S.** Chemical reduction of hematite with starch // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry.– 2003.– V. 258, p. 299-305.

6. **Gorski C.A., Scherer M.M.**  $Fe^{2+}$  sorption at the Fe oxide-water interface: a revised conceptual framework. In: aquatic redox chemistry; Tratnyek P.G., Grundl T., Haderlein S., Eds.– 2011.– Vol. 1071, pp. 477-517; ISBN 13: 9780841226524.

### **ПОНОМАРЕНКО О.М., БРИК О.Б., ЮШИН О.О., ДУДЧЕНКО Н.О., ЄВТЕХОВ В.Д., БЕСПОЯСКО Е.О., ЛЮТОЄВ В.П.** Перетворення гематиту і гетиту на магнетит у зв'язку з вирішенням проблеми збагачення бідних гематитових руд.

**Резюме.** Вивчалась можливість перетворення слабомагнітних оксидів і гідроксидів заліза (гематиту, гетиту) на сильномагнітний магнетит у зв'язку з вирішенням проблеми вдосконалення технологій виробництва залізорудного концентрату з бідних окислених руд (гематитових кварцитів) Криворізького басейну. Використовувались чотири способи омагнічування вихідного матеріалу: 1) омагнічування у водному середовищі; 2) сухе омагнічування; 3) омагнічування з використанням суміші газів-відновлювальників (головним чином, CO і H<sub>2</sub>), 4) механохімічні способи омагнічування. За результатами всіх експериментів, намагніченість насичування окислених руд зростала в 15-20 разів і досягала 30-50 А·м<sup>2</sup>/кг, а за результатами окремих дослідів – 80 А·м<sup>2</sup>/кг, тобто наближалась до значень намагніченості магнетиту. Зроблений висновок про те, що відновлення гематитових і гетитових руд викликає зростання контрастності магнітних характеристик рудних і нерудних мінералів (нерудним мінералом у більшості випадків є діамагнітний кварц) і, таким чином, сприяє більш ефективному використанню методів магнітної сепарації омагнічених руд у порівнянні з вихідними слабомагнітними рудами.

**Ключові слова:** залізисто-кремниста формація, бідні гематитові руди, гематит, гетит, магнетит, магнітометрія, рентгенофазовий аналіз, залізорудні концентрати.

**ПОНОМАРЕНКО А.Н., БРИК А.Б., ЮШИН А.А., ДУДЧЕНКО Н.А., ЕВТЕХОВ В.Д., БЕСПОЯСКО Э.А., ЛЮТОЕВ В.П. Преобразование гематита и гетита в магнетит в связи с решением проблемы обогащения бедных гематитовых руд.**

*Резюме.* Изучалась возможность преобразования слабомагнитных оксидов и гидроксидов железа (гематита, гетита) в сильномагнитный магнетит в связи с решением проблемы совершенствования технологий производства железорудного концентрата из бедных окисленных руд (гематитовых кварцитов) Криворожского бассейна. Использовались четыре способа омагничивания исходного материала: 1) омагничивание в водной среде; 2) сухое омагничивание; 3) омагничивание с использованием смеси газов-восстановителей (главным образом, CO и H<sub>2</sub>), 4) механохимические способы омагничивания. В результате всех экспериментов намагниченность насыщения окисленных руд возросла в 15-20 раз и достигала 30-50 А·м<sup>2</sup>/кг, а по результатам отдельных опытов – 80 А·м<sup>2</sup>/кг, т.е. приближалась к значениям намагниченности магнетита. Сделан вывод о том, что восстановление гематитовых и гетитовых руд вызывает увеличение контрастности магнитных характеристик рудных и нерудных минералов (нерудным минералом в большинстве случаев является диамагнитный кварц) и, таким образом, способствует более эффективному применению методов магнитной сепарации омагниченных руд по сравнению с исходными слабомагнитными рудами.

**Ключевые слова:** железисто-кремнистая формация, бедные гематитовые руды, гематит, гетит, магнетит, магнитометрия, рентгенофазовый анализ, железорудные концентраты.

**PONOMARENKO O.M., BRIK O.B., YUSHYN O.O., DUDCHENKO N.O., EVTEKHOV V.D., BESPOYASKO E.O., LUTOYEV V.P. Converting hematite and goethite into magnetite in terms of dealing with issue of low quality hematite ores concentration.**

*Summary.* Converting feebly magnetic iron oxides and hydroxides (hematite and goethite) into high-magnetic magnetite by partial iron ions reduction is one of ways for technologies improvement to produce high quality iron ore concentrate from low quality hematite ores (hematite quartzites) of Kryvyi Rih basin. Authors have carried out experiments for magnetizing ground low quality hematite and goethite ores from various deposits of the basin. Four ways of initial material magnetizing were utilized.

1. Water medium magnetizing was fulfilled using ferrous iron salt aqueous solutions with subsequent adding high-concentration ammonia and heating the mixture to 95°C temperature. As the result, ore saturation magnetization increased fifteenfold and made up approximately about 33 A·m<sup>2</sup>/kg.

2. Dry magnetizing was fulfilled by adding reducing agent (carbohydrates were used) into hematite ore while grinding and subsequent heating the mixture to 300-600°C temperature during 15 minutes. Hematite ore magnetization increased twentyfold-thirtyfold and made up about 50 A·m<sup>2</sup>/kg, one of goethite ore reached 80 A·m<sup>2</sup>/kg, i.e. approached values of magnetite magnetization intensity. Goethite ore magnetization started at the temperature of about 250°C, the one of hematite ore made up about 400°C.

3. Magnetizing with the use of mixture of gases restorers (mainly CO and H<sub>2</sub>) obtained by partial combustion of carbohydrates of various composition or coal in laboratory installation created by authors. Ground ore and heated gas were mixed in reactor where magnetizing of initial material took place. Obtained results were similar to ones of dry magnetizing. Rude calculations showed the fact that complete magnetizing of one ton of hematite ore containing about thirty percents of hematite needs less than ten kilograms of coal.

4. Mechanochemical ways of magnetizing consisted in use of heat generated during the process of grinding (comminuting) hematite ore at presence of reducing materials such as coal or starch. Hematite or goethite transformation into magnetite took place in a similar way to above mentioned processes. The most significant magnetizing was particular for the finest fraction of initial ores. Advantage of

*mechanochemical ways is the possibility of their simplest involving into iron ore concentrate production technologies in use.*

*Reduction of hematite and goethite ores contributes to the growth of magnetic characteristics contrasts of ore and non ore minerals (diamagnetic quartz is considered to be non ore mineral in most cases) and, thus, offers the challenge for more successful use of magnetic separation methods of magnetized ores comparing to initial feebly magnetic ores, for development of new technics of diminishing ore material losses in concentration wastes.*

**Key words:** banded iron formation, low grade hematite ores, hematite, goethite, magnetite, magnetometry, X-ray phase analysis, iron ore concentrate.

*Надійшла до редакції 30 вересня 2014 р.  
Представив до публікації професор Б.І.Пирогов.*