НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України

Перетворення гетиту і гематиту різного походження на магнетит у водному середовищі для вирішення екологічних проблем залізорудних регіонів

Наукова робота, яка подається для участі в конкурсі зі здобуття премій Президента України для молодих вчених

Претендент: кандидат геологічних наук, молодший науковий співробітник відділу фізики мінеральних структур та біомінералогії ІГМР НАН України

Антоненко Тетяна Сергіївна

Київ – 2021

Стан наукової проблеми

Техногенні поклади корисних копалин (відвали)

Хвостосховища гірничозбагачувальних комбінатів Кривого Рогу

- Окиснені залізні руди та відходи гірничо-збагачувальних комбінатів, що знаходяться у хвостосховищах, є перспективним джерелом гематитової та гетитової сировини для виробництва залізорудних концентратів.
- Виробництво залізорудних концентратів з окиснених залізних руд є малоефективним, оскільки вони важко піддаються збагаченню існуючими методами.
- Залишається багато питань, вирішення яких потребує нових ідей та підходів.

Актуальність теми

Забруднення території дрібнодисперсними частинками оксидів та гідроксидів заліза

- Використання окиснених залізних руд (основні мінерали заліза – гематит і гетит) для створення залізорудних концентратів та вирішення екологічних проблем залізорудних регіонів.
- Вивчення механізмів формування магнітних частинок у водному середовищі представляє значний інтерес для вирішення інших фундаментальних та прикладних задач.

Мета дослідження

встановлення закономірностей перетворення структури та магнітних властивостей синтетичних та природних оксидів і гідроксидів заліза під впливом зовнішніх факторів (тиск, температура, надвисокочастотне випромінюванні та ін.), а також розробка, на основі отриманих результатів, рекомендацій щодо перетворення слабомагнітних мінералів заліза на сильномагнітні для створення залізорудних концентратів та вирішення екологічних проблем залізорудних територій.

Об’єкти дослідження

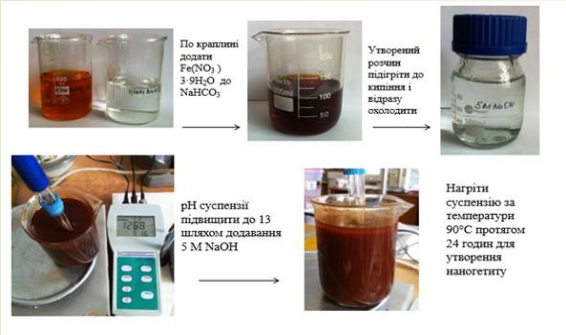
Синтетичні оксиди та гідроксиди заліза, а також зразки природних оксидів та гідроксидів заліза, представлені бідними залізними рудами Криворізького залізорудного басейну. Зразки синтетичних мінералів синтезовані особисто.

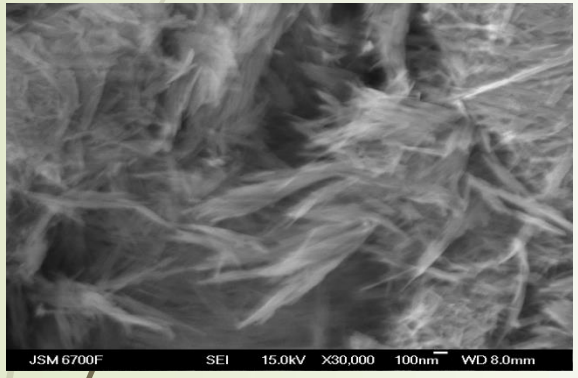
Методи дослідження

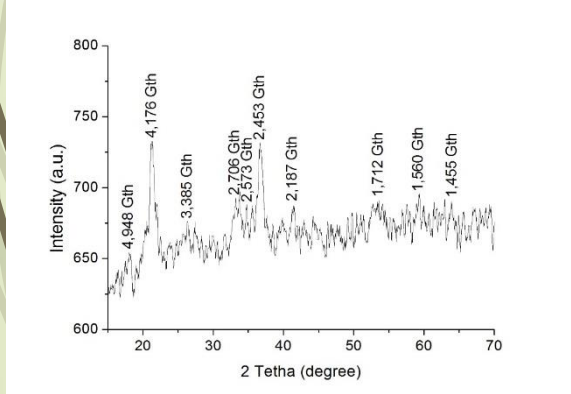
- Магнітометрія (створено у відділі та запатентовано)
- Термомагнітний аналіз (створено у відділі та запатентовано)
- Багатофункціональний пристрій Anton Paar Multiwave PRO
- Рентгенофазовий аналіз (дифрактометр (DRON-3M)
- Рентгенофлуоресцентний аналіз (Термо ARL Optim'X спектрометр)
- Скануюча електронна мікроскопія (JSM-6700M)
- Оптична мікроскопія
- Спектрофотометрія (спектрофотометр SPEKOL 1200)

Властивості синтетичних оксидів та гідроксидів заліза

Гетит – α-FeO(OH)

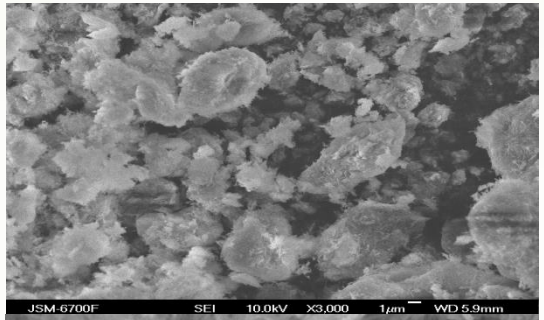


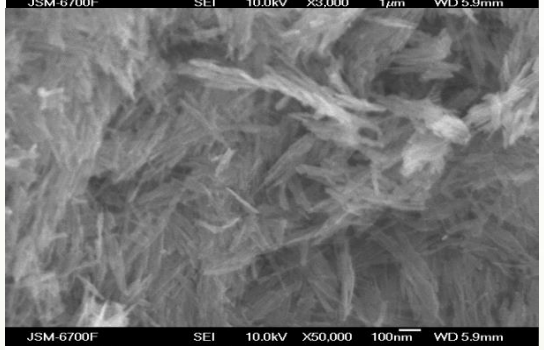


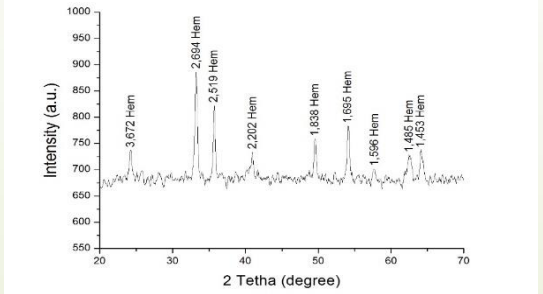


Гематит – α-Fe_2O_3

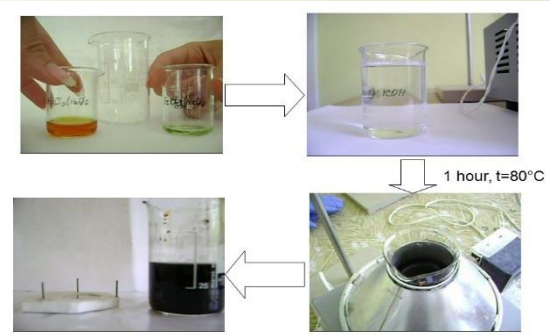
Отриманий шляхом нагрівання зразків синтетичних гетиту та лепідокрокіту за температури 650° С протягом 20 хв

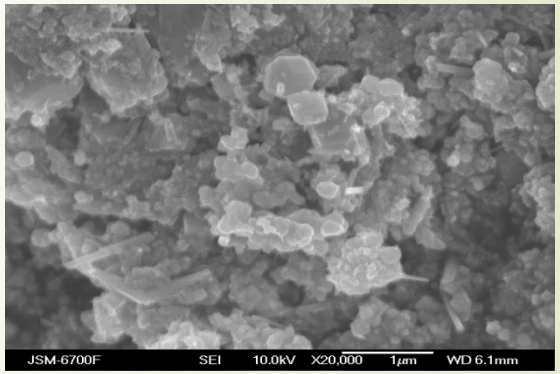


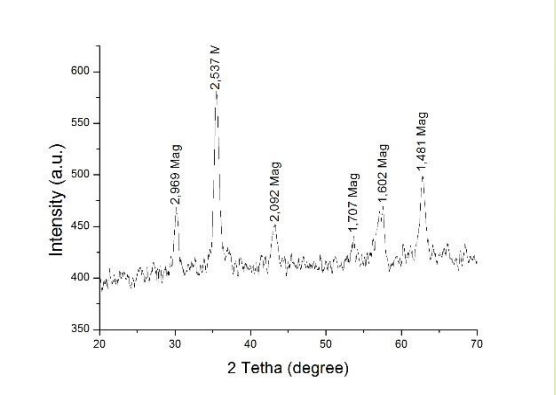




Магнетит – Fe_3O_4

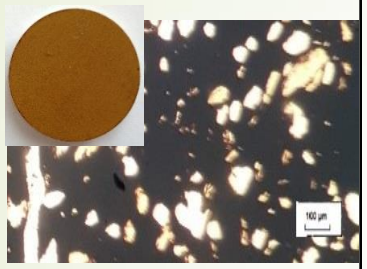


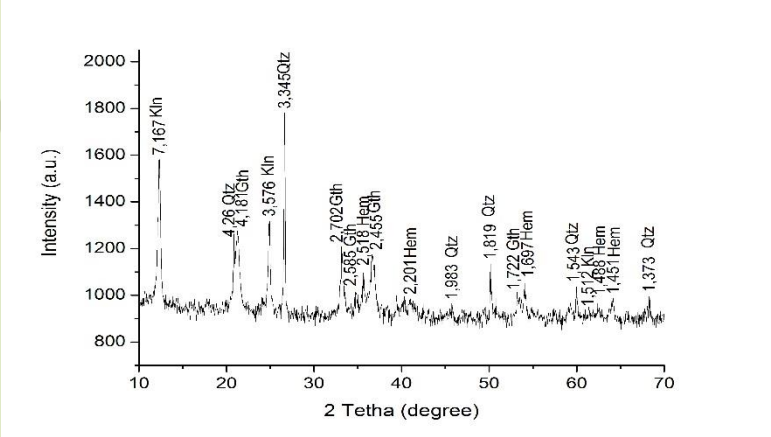




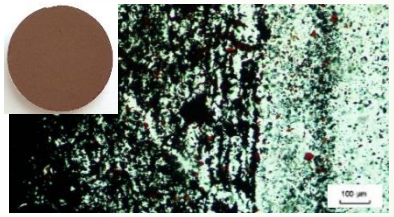
Властивості природних оксидів та гідроксидів заліза

Гетит

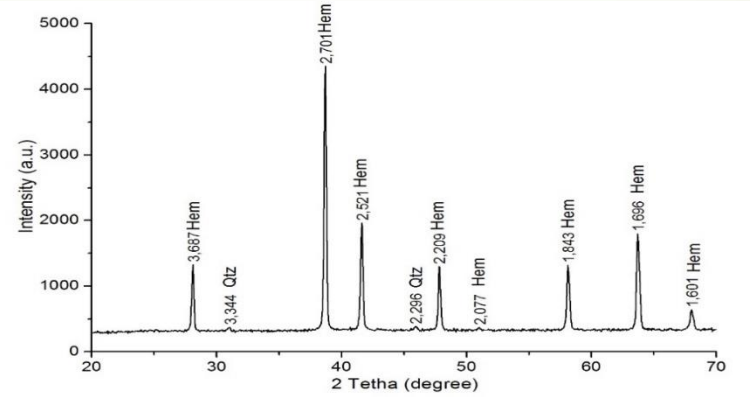
Природний гетит Керченського залізорудного басейну, 35 мас. % Fe Гетит, кварц, нонтроніт	
Природний гетит Криворізького залізорудного басейну, 43,5 мас. % Fe Кварц, каолініт, гетит і гематит	
Природний гетит Криворізького залізорудного басейну, 35,1 мас. % Fe, гетит та кварц	



Гематит

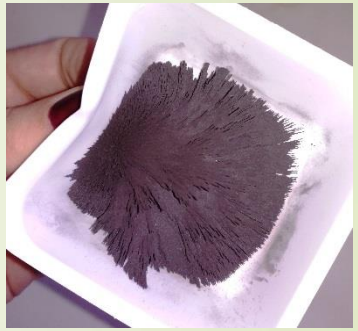
Природний гематит Криворізького залізорудного басейну, 67,3 мас.% Fe, гематит	
Природний гематит Криворізького залізорудного басейну, 67 мас.% Fe, гематит, кварц	
Природний гематит Криворізького залізорудного басейну, 36,7 мас.% Fe, гематит, кварц	

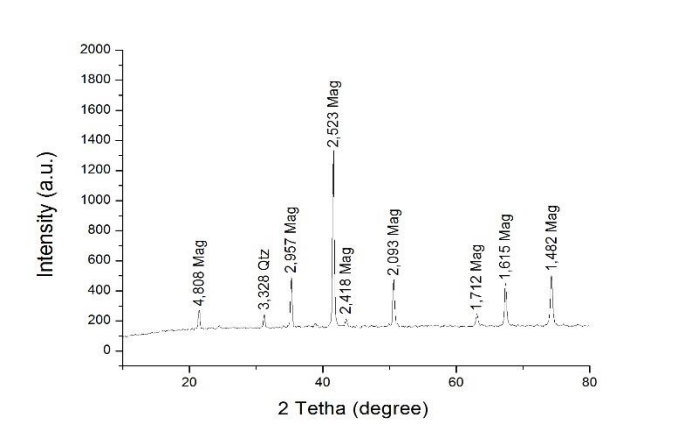
Всі зразки природних гетиту і гематиту мали вихідну питому намагніченість насичення менше 1 А·м²/кг.



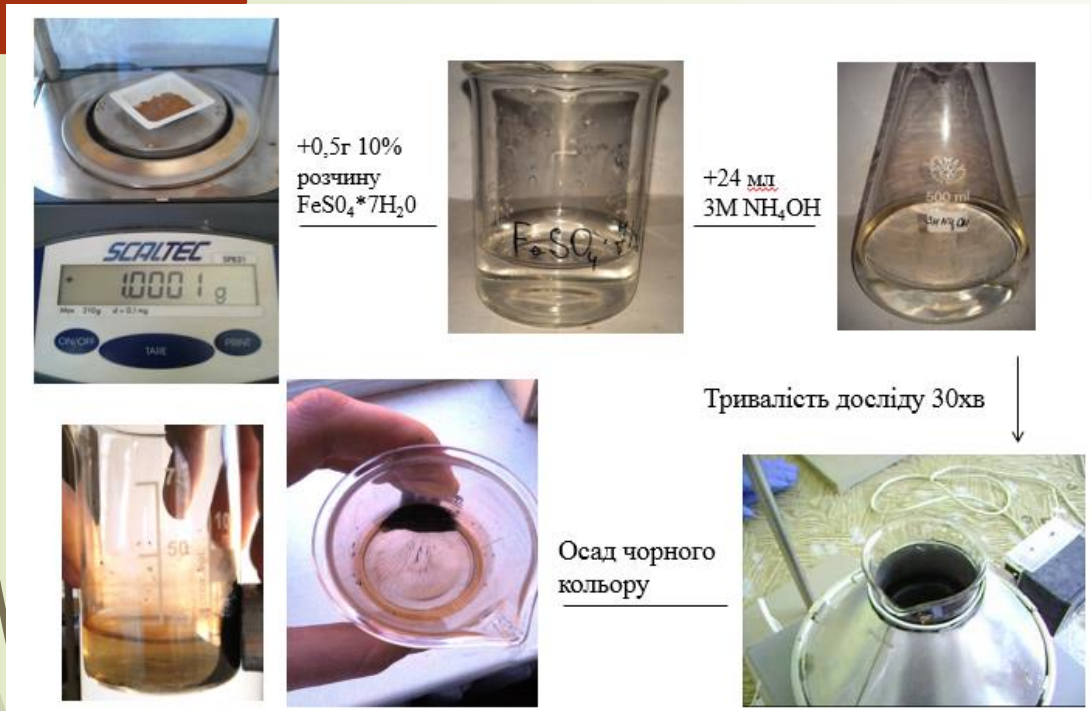
Магнетит

Природний магнетит Криворізького залізорудного басейну, магнетит є головним мінералом. Зразок проявляв сильні магнітні властивості, а питома намагніченість насичення склала 84 А·м²/кг.





Методика перетворення оксидів та гідроксидів заліза у водному розчині Fe(II) при нагріванні до температур T< 100°C



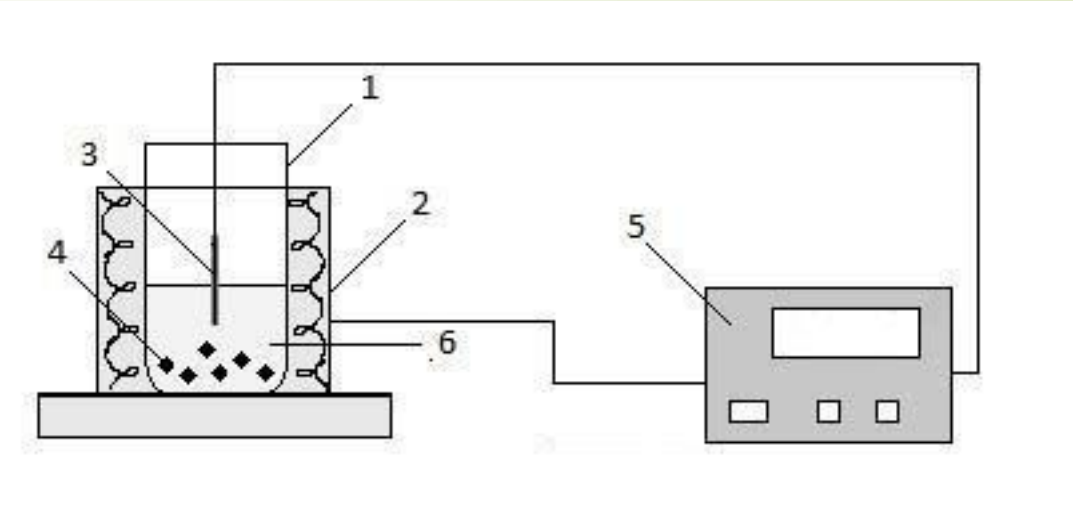
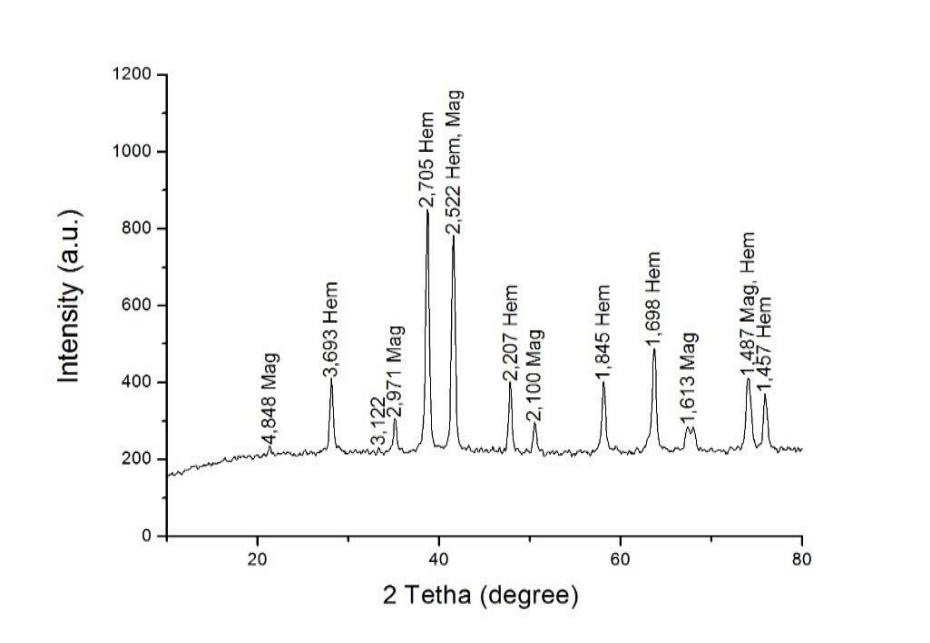
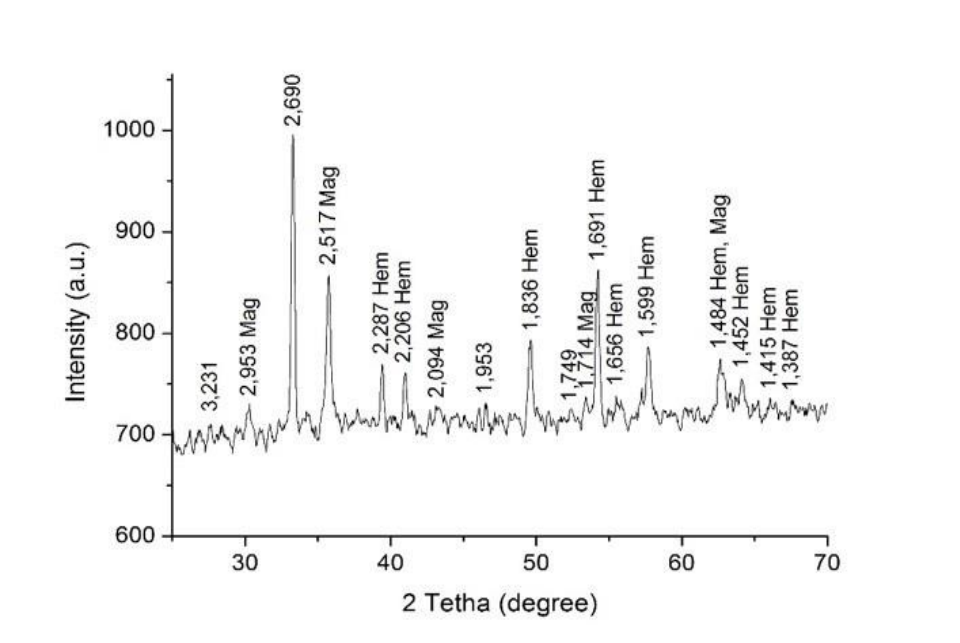


Схема обладнання для перетворення зразків у водному розчині солей заліза: 1 – реактор для перетворення; 2 – термостат; 3 – термопара; 4 – досліджувана проба; 5 – терморегулятор цифровий; 6 – водний розчин солей заліза (II).

Результати перетворення оксидів та гідроксидів заліза у водному розчині Fe(II) при нагріванні до температур T<100°C



Зразок, отриманий з синтетичного гематиту

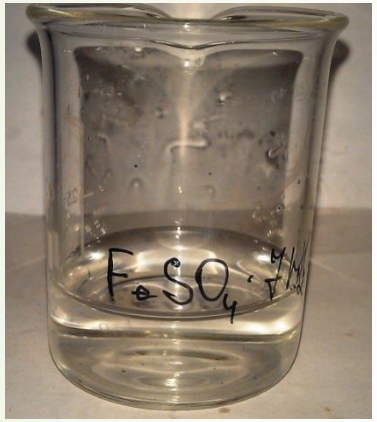


Зразок, отриманий з природного гематиту

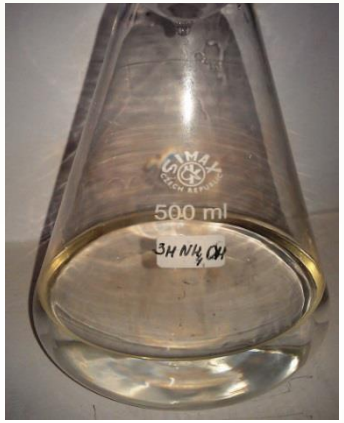
Зразок	σ, А·м²/кг	Зразок	σ, А·м²/кг
Синтетичний гетит	19-21	Природний гетит	5-6
Синтетичний гематит	15-16	Природний гематит	9-14

Методика перетворення оксидів та гідроксидів заліза у водному розчині Fe(II) під впливом надвисокочастотного випромінювання за T < 100°C

10% розчину $FeSO_4 \cdot 7H_2O$



7,5M NH_4OH



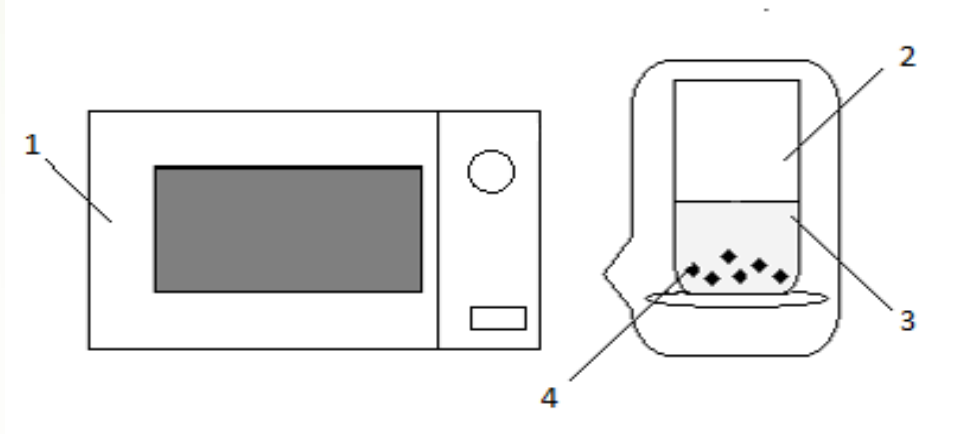
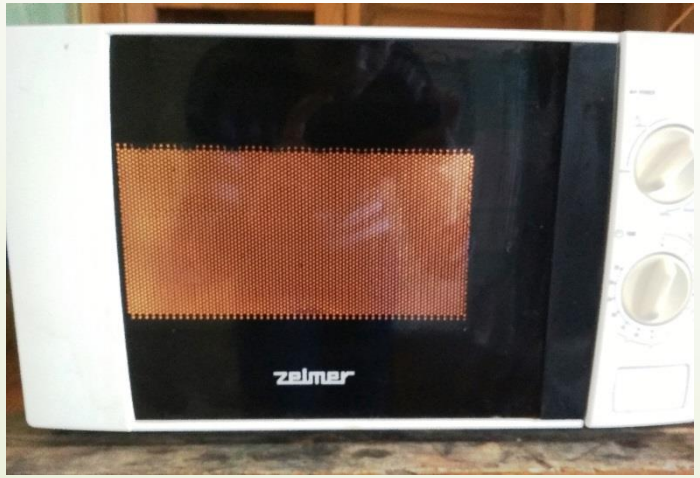
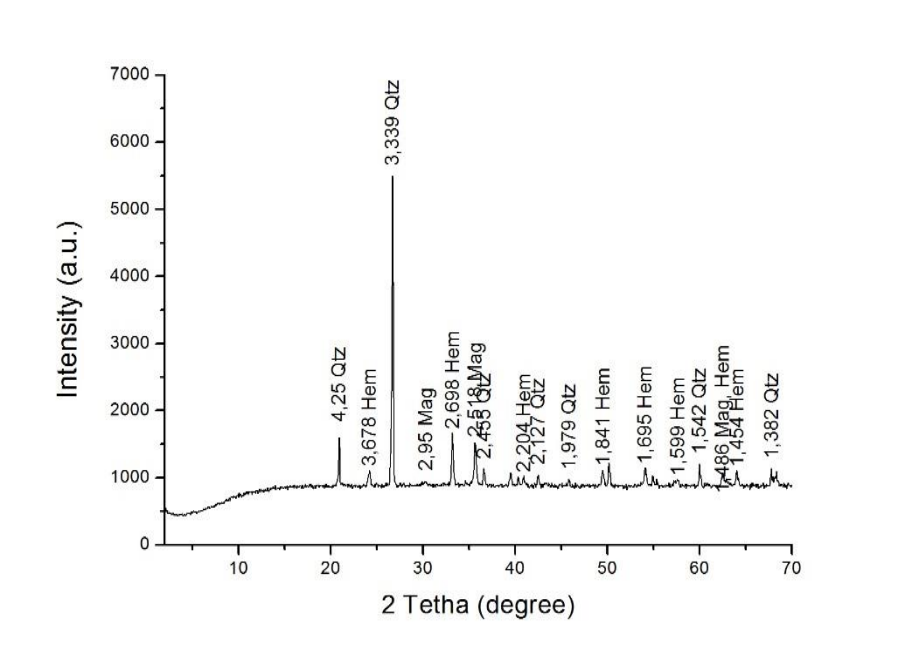


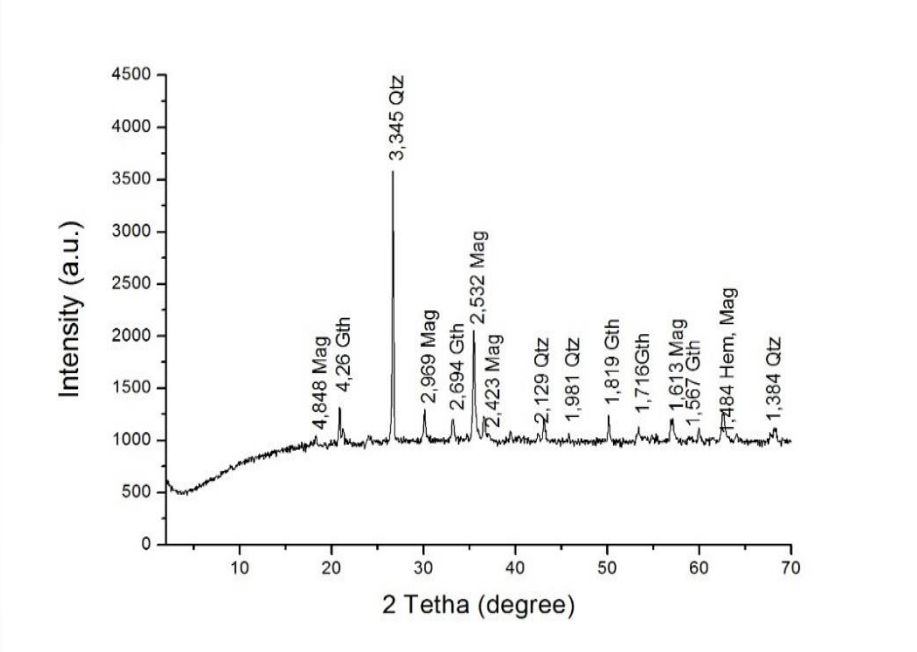
Схема обладнання для перетворення зразків у водному розчині солей заліза під впливом надвисокочастотного випромінювання (T до 100°C) : 1 – джерело мікрохвильового випромінювання; 2 – реактор для перетворення; 3 – водний розчин солей заліза (II); 4 – досліджувана проба.



Результати перетворення оксидів та гідроксидів заліза у водному розчині Fe(II) під впливом надвисокочастотного випромінювання за T < 100°C



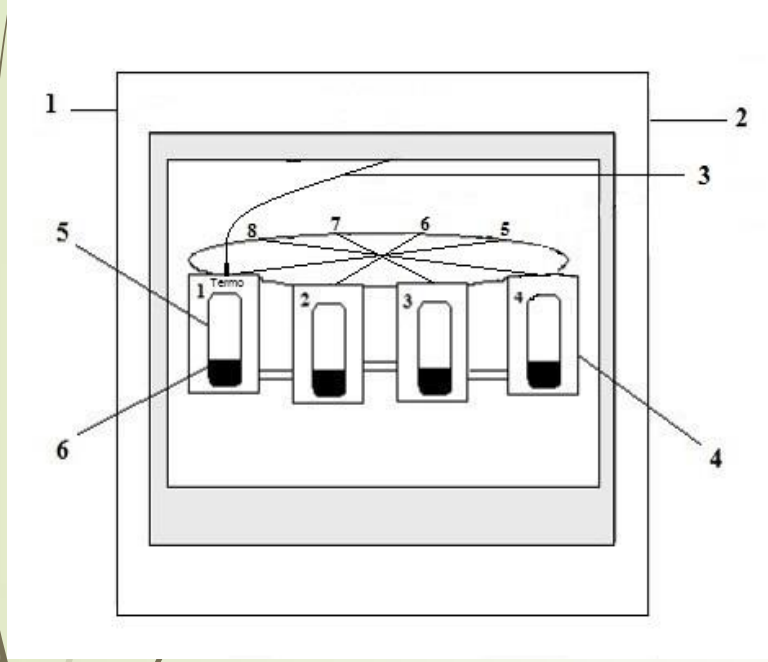
Зразок, отриманий з природного гематиту

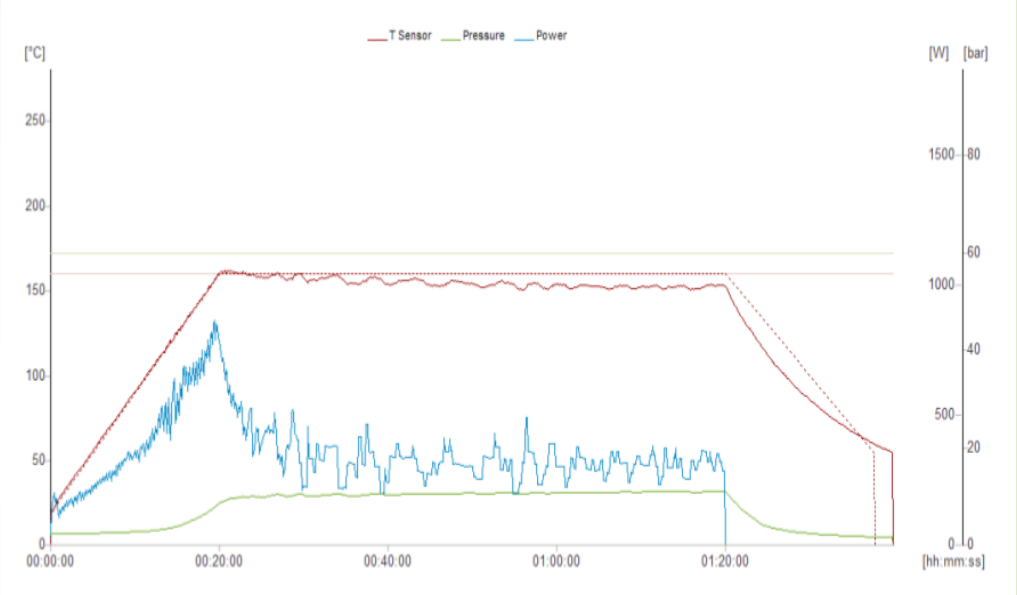


Зразок, отриманий з природного гетиту

Зразок	σ, А·м²/кг	Зразок	σ, А·м²/кг
Природний гематит	13-16	Природний гетит	28-30

Методика перетворення оксидів та гідроксидів заліза у водному розчині Fe(II) під впливом надвисокочастотного випромінювання за T=100-260°C та тиску до 60 Бар



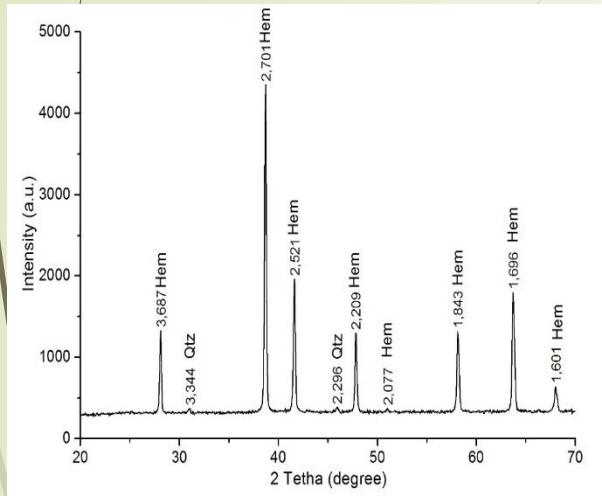


Процес перетворення у вигляді графіку

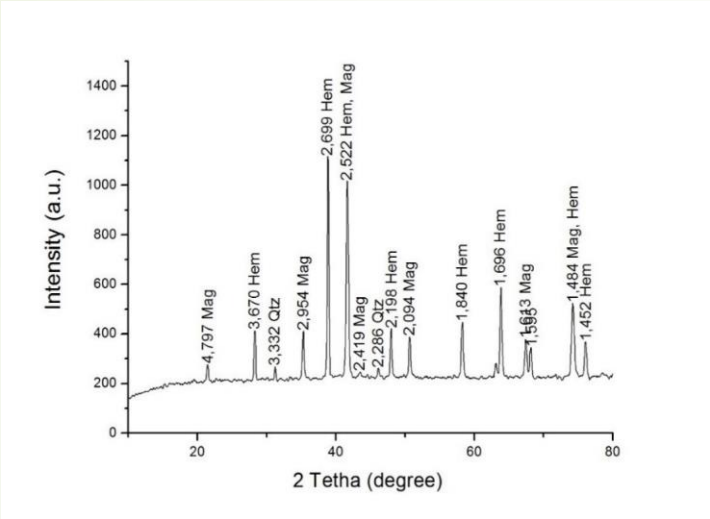
Схема обладнання для перетворення зразків у водному розчині солей заліза (II) під впливом надвисокочастотного випромінювання:
1 – мікрохвильова піч; 2 – кнопка ВКЛ., ВИКЛ.; 3 – термопара; 4 – керамічна ємність з фторопластовим стаканом; 5 – фторопластовий стакан зі зразком; 6 – розчин зі зразком

Результати перетворення оксидів та гідроксидів заліза у водному розчині Fe(II) під впливом надвисокочастотного випромінювання за T=100-260°C та тиску до 60 Бар

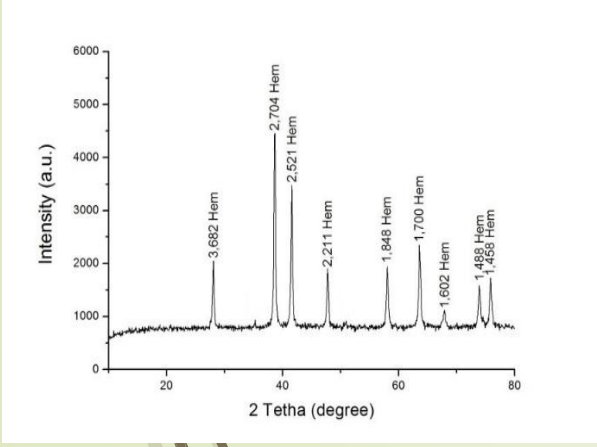
Вихідний зразок природного гематиту



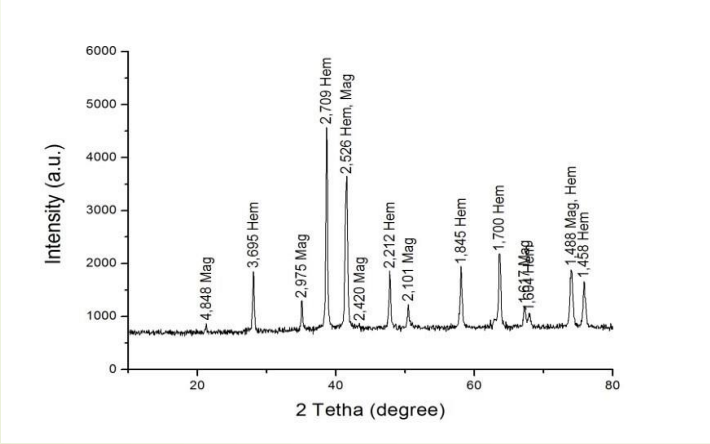
Отриманий зразок

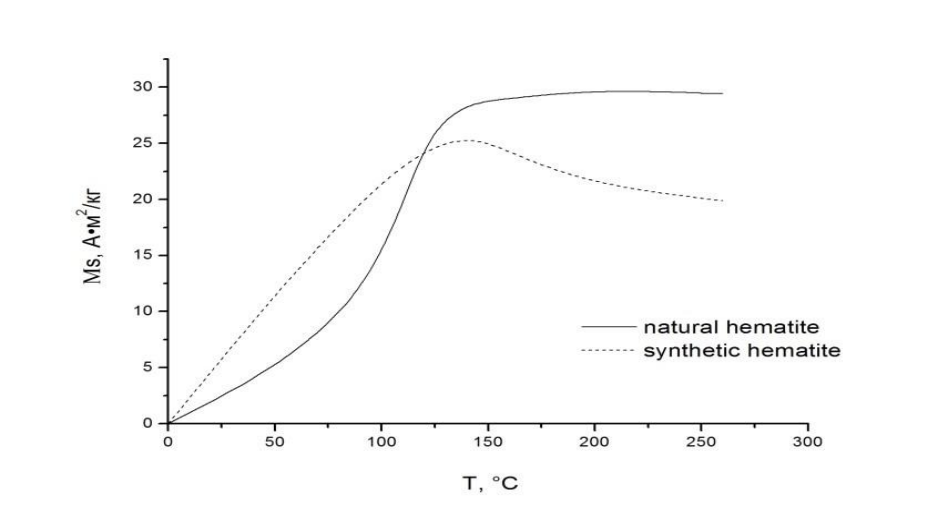


Вихідний зразок синтетичного гематиту

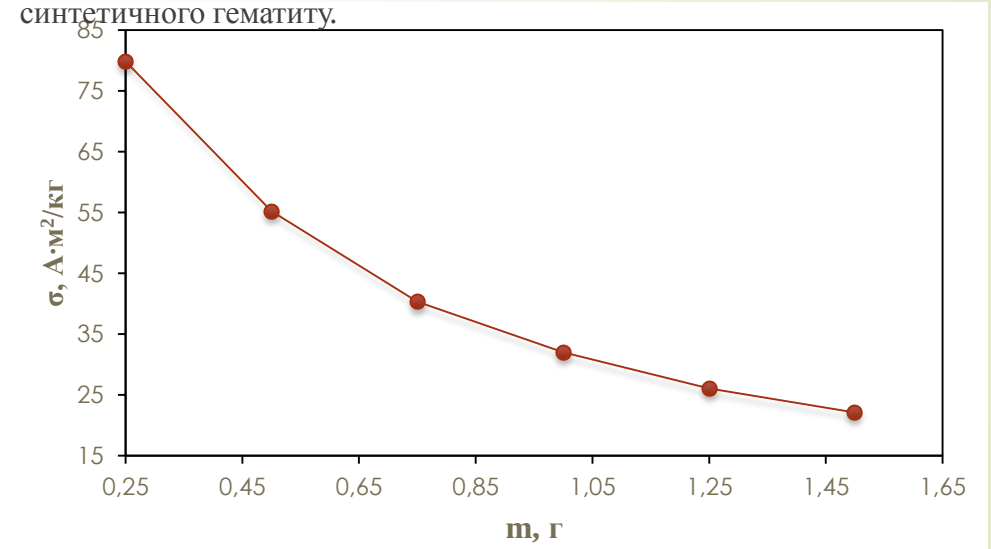


Отриманий зразок





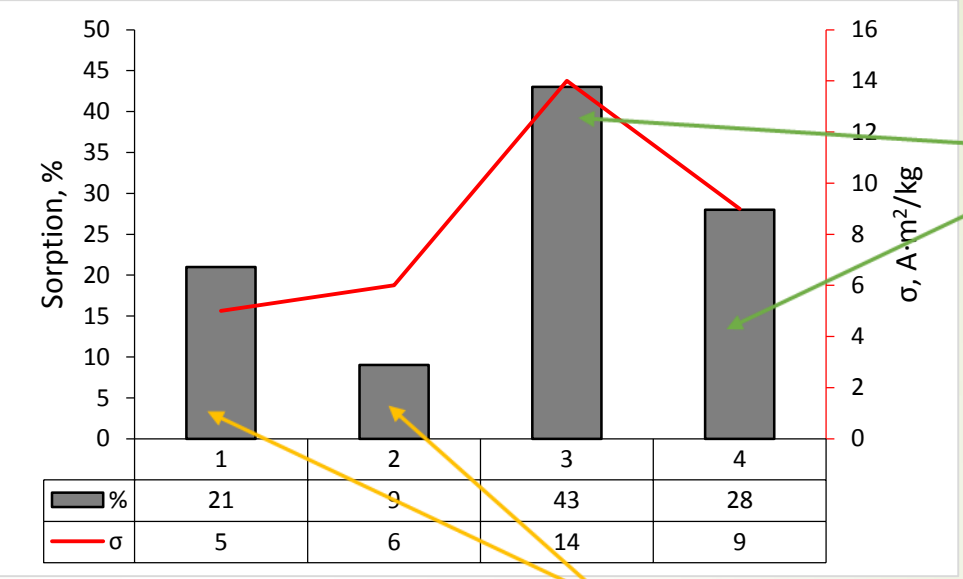
Залежність значень питомої намагніченості насичення від діапазону температур 100-260 °C, для зразків, отриманих з природного та синтетичного гематиту.



Залежність значень питомої намагніченості насичення від маси для зразка природного гематиту

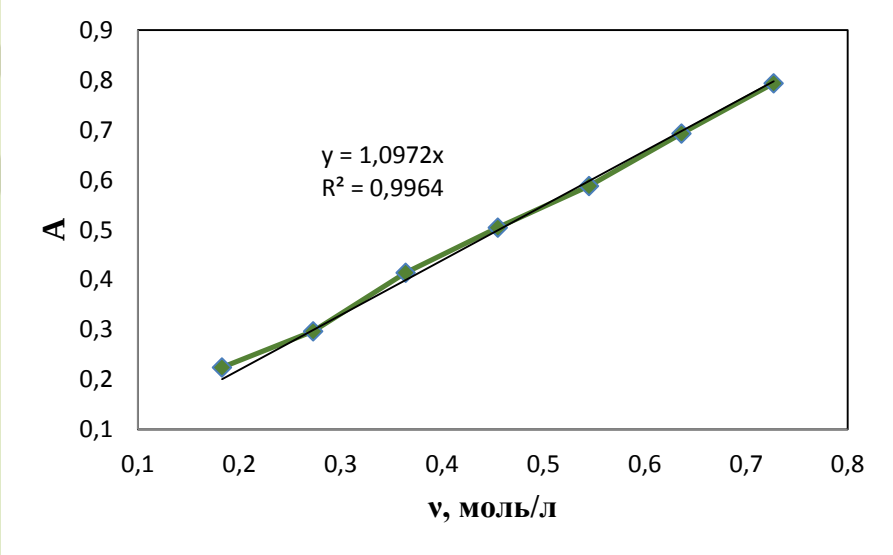
Визначення змін концентрації Fe(II) у розчині в процесі перетворення

Калібрувальні розчини з ортофенантноліном для роботи на спектрофотометрі SPEKOL 1200



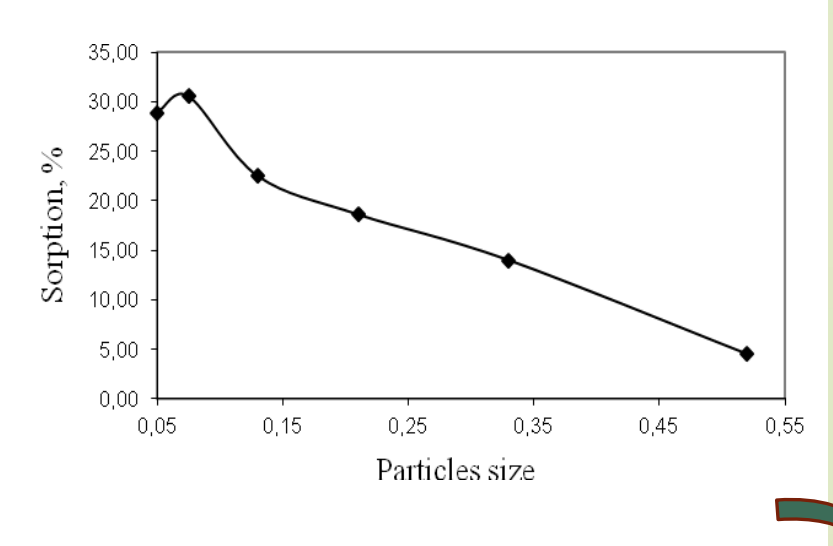
Природний гематит

Природний гетит



Калібрувальний графік для визначення кількості осадженого двовалентного заліза

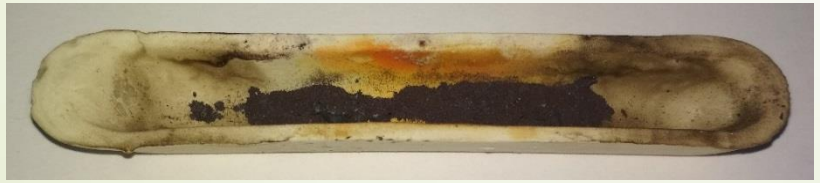
Найбільша кількість осадженого двовалентного заліза характерна для природного гематиту, 43%. Найменша кількість осадженого двовалентного заліза характерна для природного гетиту – 9%. Отримані результати добре корелюються з отриманими значеннями питомої намагніченості насичення для даних зразків.



Кількість осадженого двовалентного заліза для зразків природного гематиту зменшується зі збільшенням розміру зерен.

Методика перетворення гематиту у присутності вуглеводів під впливом надвисокочастотного випромінювання у вологому середовищі

Процес перетворення



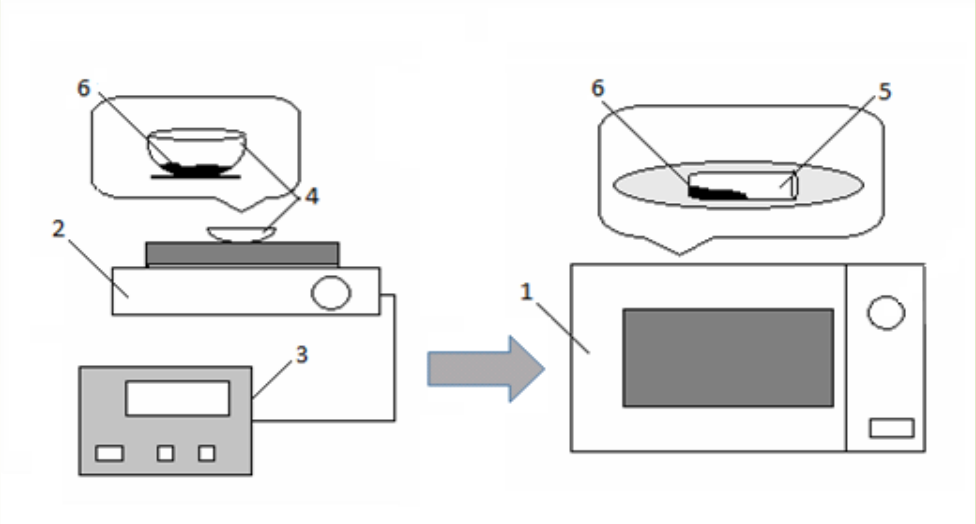
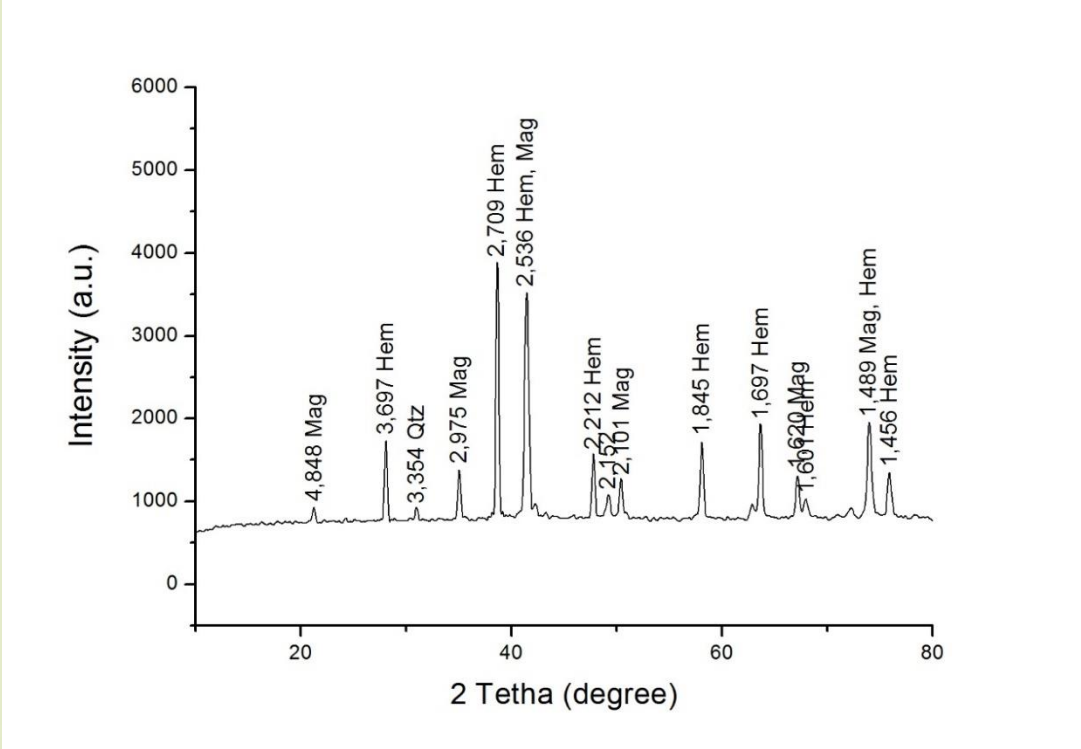
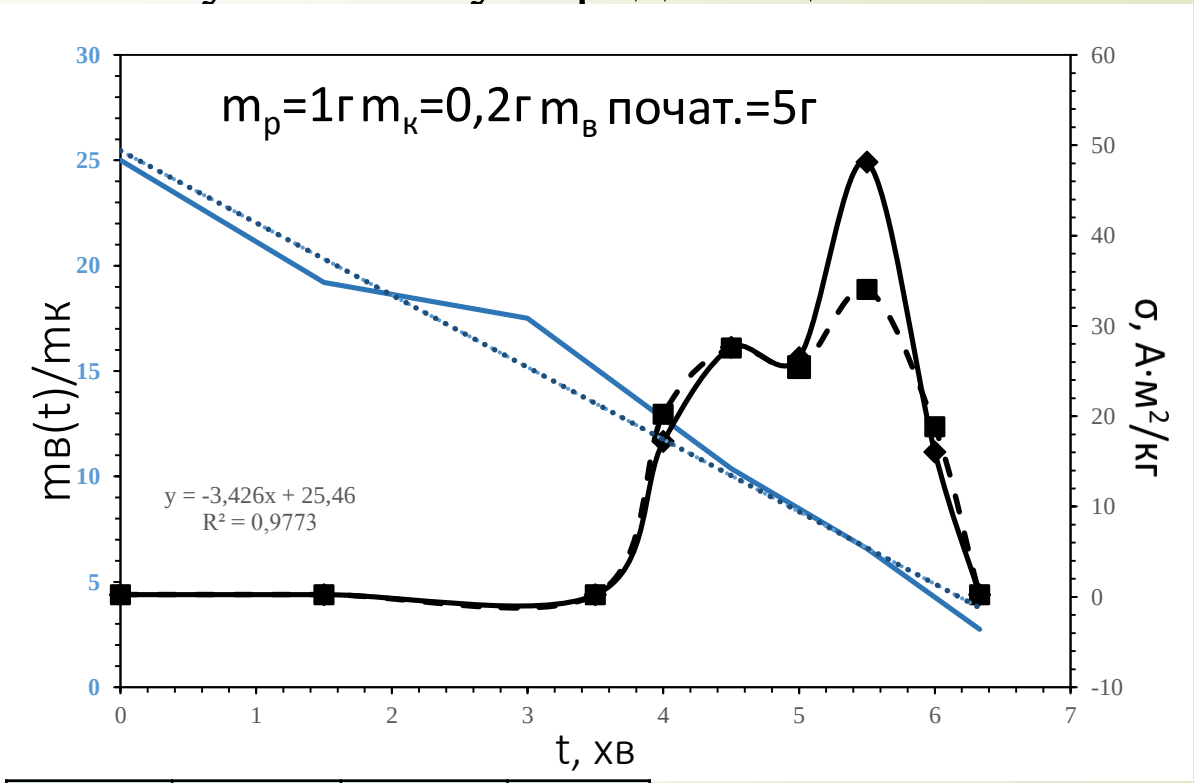


Схема обладнання для дослідження в СВЧ-2: 1 – джерело мікрохвильового випромінювання; 2 – джерело нагрівання; 3 – терморегулятор цифровий; 4 – фарфоровий тигель; 5 –міні-реактор; 6 – киселеподібна маса (проба + заварений крохмаль).

Отриманий зразок з вираженими магнітними властивостями

Результати перетворення гематиту у присутності вуглеводів під впливом надвисокочастотного випромінювання у вологому середовищі





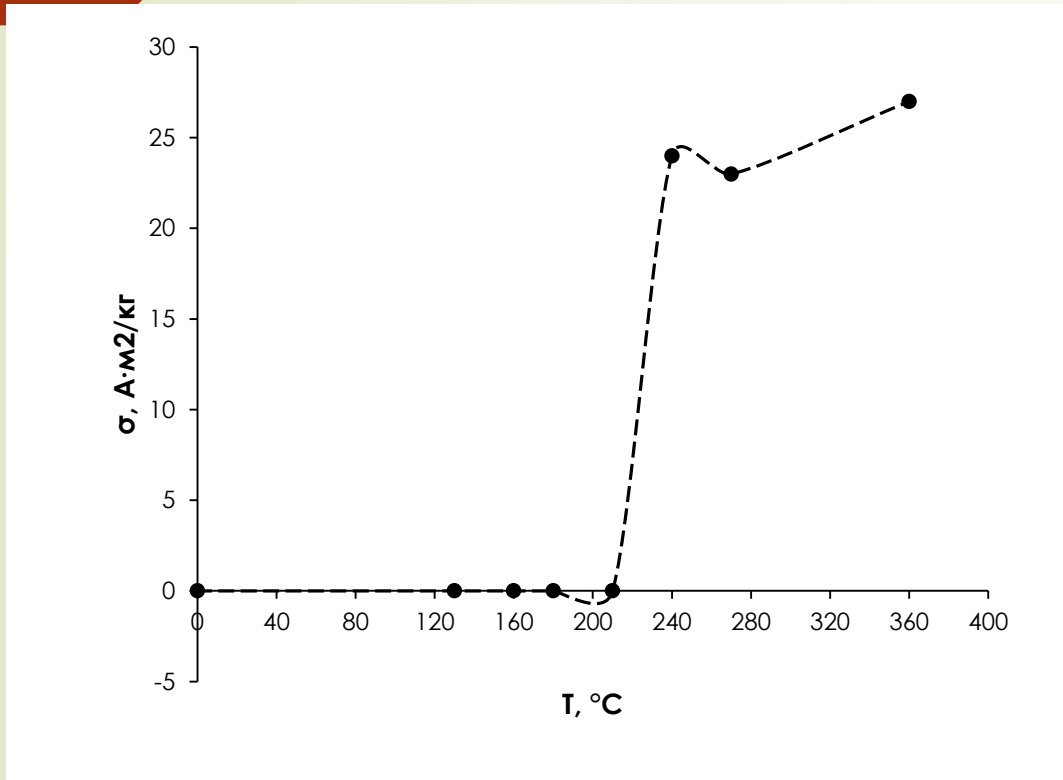
Зразок, отриманий з природного гематиту

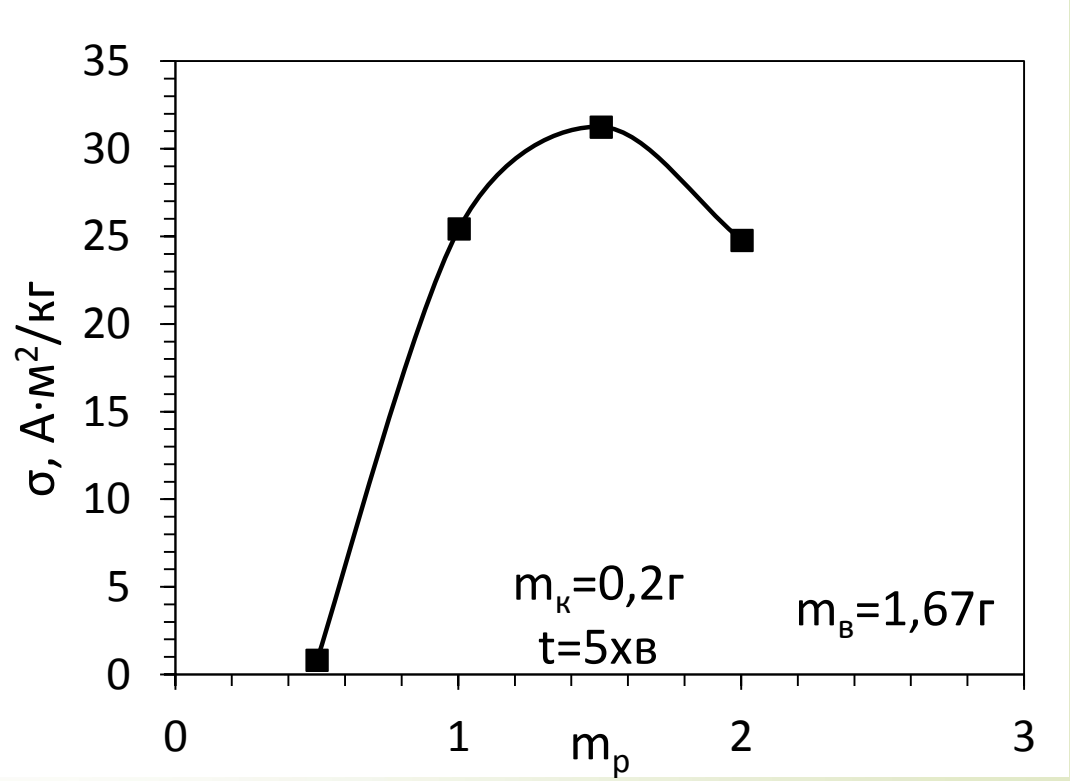
Зразок	σ, А·м²/кг	Зразок	σ, А·м²/кг
Природний гематит	25-60	Природний гетит	15-22

$m_в(t)/m_к$	σ_1, А·м²/кг	σ_2, А·м²/кг	$m_в$
25,46	0,25	0,25	5,09
20,32	0,24	0,25	4,06
13,47	0,24	0,24	2,69
11,76	17,19	20,23	2,35
10,04	27,61	27,55	2,01
8,33	**26,5**	**25,44**	**1,67**
6,62	48,13	34,03	1,32
4,90	16,05	18,84	0,98
3,77	0,24	0,24	0,75

Перетворення відбувається лише коли суміш знаходиться в розігрітому стані. Оптимальний вміст води для перетворення природнього гематиту знаходиться в діапазоні 1-2,5 мл, а час підігріву суміші – в діапазоні 4-6хв

Закономірності перетворення гематиту на магнетит у вологому середовищі під впливом надвисокочастотного випромінювання





Залежність значень питомої намагніченості насичення від діапазону температур 120-360 °С, для зразків, отриманих з природного гематиту.

$m_р$	$m_р/m_к$	σ, А·м²/кг
0,50	2,50	0,82
1,00	5,00	25,44
1,51	7,52	31,25
2,00	10,00	24,78

Питома намагніченість зменшується зі збільшенням маси зразка для перетворення

Механізми перетворення мінералів у водному та вологому середовищі

у водному середовищі

$$Fe_2O_3 + FeSO_4 + 2NH_4OH \rightarrow Fe_3O_4 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O$$

- Осадження іонів двовалентного заліза на поверхні оксидів та гідроксидів заліза;
- Випадання в розчин гідроксидів $Fe(OH)_2$, після встановлення умов лужного середовищі (pH=10-12);
- обмін електронами між Fe^{2+} в розчині і Fe^{3+} в структурі мінералу, утворення магнетиту в результаті термічного нагрівання.
- Вплив надвисокочастотного випромінювання відбувається на молекули води і гідроксильні групи та іони заліза (локальний нагрів магнетиту).

у вологому середовищі

$$36Fe_2O_3 + C_6(H_2O)_5 + kH_2O \rightarrow 24\,Fe_3O_4 + 6CO_2 + (5+k)H_2O$$

$$C_6(H_2O)_5 \rightarrow CO + H_2 + CO_2 + C_nH_m + H_2O$$

$$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2\,Fe_3O_4 + CO_2$$

$$3Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2\,Fe_3O_4 + H_2O$$

- Розпад крохмалю з утворенням CO, H_2 ; карбон віддає свій електрон залізу (III), відбувається процес відновлення Fe^{3+} до зарядового стану Fe^{2+}.
- В результаті реакції утворюється магнетит, вода та вуглекислий газ.

Наукова новизна результатів, представлених в науковій роботі

- ✓ Уперше виявлено, що нагрівання гетиту та гематиту у водному розчині двовалентного заліза під впливом надвисокочастотного випромінювання та підвищеного тиску, призводить до перетворення мінералів на магнетит; визначено, що наступні умови (10 % розчин двовалентного заліза, час 30 хв, температура 260 °С та тиск 6 МПа) є оптимальними для перетворення гематиту та гетиту на магнетит;
- ✓ Уперше показано, що при нагріванні, в присутності вологого гелю крохмалю під впливом надвисокочастотного випромінювання, природний гематит перетворюється на магнетит; оптимальні умови перетворення наступні: час перетворення – 5 хв, час нагрівання суміші зразка з крохмалем – 4-6 хв та вміст води в суміші – 1-2,5 мл; мінімальна температура нагрівання суміші зразка з крохмалем – 240 °С.
- ✓ Уточнено механізми перетворення синтетичних та природних оксидів і гідроксидів заліза у водному середовищі в присутності іонів заліза та гідроксиду амонію; визначено кількість осадженого двовалентного заліза на поверхні частинок природних гетиту і гематиту.

Практичне значення одержаних результатів

- Модернізація технологічних процесів, пов'язаних з виготовленням залізорудних концентратів;
- Вирішення екологічних проблем (використання окиснених залізних руд та відходів гірничо-збагачувальних комбінатів для переробки);
- Вирішення фундаментальних питань, пов’язаних з механізмами перетворення оксидів та гідроксидів заліза у водному середовищі.

Публікації

Результати роботи опубліковано в 7 статтях у фахових наукометричних виданнях і 20 тезах в збірниках матеріалів конференцій.

Загальна кількість публікацій	Статті у журналах, що індексуються Web of Science, Scopus	Тези та збірки матеріалів міжнародних конференцій, що відбулися за кордоном	Тези та збірки матеріалів міжнародних конференцій, що відбулися в Україні	Тези та збірки матеріалів вітчизняних конференцій
27	7	2	14	4

Кількість публікацій: 27, в т.ч. 7 статей. Загальна кількість посилань на публікації авторів/ h-індекс роботи, згідно баз даних складає відповідно: Web of Science – 1 / 1, Google Shcolar –15 / 2.