

Реферат

наукової роботи Антоненко (Савченко) Т.С. *«Перетворення гетиту і гематиту різного походження на магнетит у водному середовищі для вирішення екологічних проблем залізорудних регіонів»*

Актуальність теми дослідження. Наукова робота пов'язана з перетворенням структури і магнітних властивостей синтетичних та природних гетиту і гематиту на магнетит у водному середовищі, використовуючи сульфат двовалентного заліза, та використанням отриманих результатів для розробки і удосконалення методів перетворення окиснених залізних руд для виробництва залізорудних концентратів.

Темою виробництва залізорудних концентратів з гетитових та гематитових руд цікавляться вже давно. Для їх перетворення в сильномагнітний магнетит використовують різного роду відновники, високі температури, тиски, солі та луки. Перетворення слабомагнітних мінералів, гематиту та гетиту, на магнетит, відіграють дуже важливу роль для розширення мінерально-сировинної бази металургійного комплексу України, оскільки поклади легкозбагачувальної магнітної сировини майже вичерпані. Перспективним джерелом гематит- та гетитвмісної сировини на сьогодні є окиснені залізні руди, які знаходяться у відвалах та хвостосховищах, що негативно впливає на екологічну ситуації території України, особливо Криворіжжя. Також такі поклади характерні для Німеччини (Рурський регіон) та Болгарії (Креніковичі). Поклади окиснених залізних руд характеризуються високою дисперсністю частинок, мають різноманітний мінеральний склад, що унеможлиблює ефективно їх перетворення існуючими методами. Однак, такі поклади не потребують подрібнення, що уже зменшує собівартість їх переробки.

На сьогодні, в результаті експлуатації родовищ, запаси залізних руд в Україні, що не потребують збагачення, вичерпуються. Підвищення ефективності використання залізних руд, зменшення відходів їх використання, які шкідливо впливають на довкілля, потребує постійного вдосконалення методів переробки та збагачення.

Не дивлячись на наявність значної кількості способів перетворення структури та магнітних властивостей слабомагнітних залізовмісних мінералів, механізми таких перетворень досліджені недостатньо, а пошуки найбільш оптимальних способів перетворення слабомагнітних мінералів заліза на сильномагнітний магнетит продовжуються.

Отже, **мета роботи** – встановлення закономірностей перетворення структури і магнітних властивостей синтетичних та природних оксидів і гідроксидів заліза під впливом зовнішніх факторів (тиск, температура, надвисокочастотне випромінювання 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.

У якості **об'єктів дослідження** використано синтетичні мінерали гетиту і гематиту, а також зразки природних гетиту і гематиту, представлені гетитовими та гематитовими рудами Криворізького та Керченського залізорудних басейнів.

Методи дослідження – комплекс аналітичних методів: 1) магнітометрія (магнітометр з датчиками Холла): визначення питомої намагніченості насичення вихідних та отриманих зразків; 2) термомагнітний аналіз (лабораторна установка): встановлення магнітних мінеральних фаз за температурою Кюрі; 3) багатофункціональний мікрохвильовий пристрій (Anton Paar Multiwave PRO): проведення перетворень оксидів та гідроксидів заліза в присутності надвисокочастотного випромінювання та під тиском; 4) рентгенофазовий аналіз (дифрактометр «ДРОН – 3М»): ідентифікація кристалічних речовин (фаз), що входять до складу зразків; 5) оптична мікроскопія (поляризаційні мікроскопи «Полам РП-1» та «Nikon eclipse LV 100pol»): визначення структури, текстури та мінерального складу слабомагнітних окиснених залізних руд; 6) скануюча електронна мікроскопія (скануючий електронний мікроскоп JSM-6700M): визначення морфології та розміру частинок синтетичних оксидів та гідроксидів заліза; 7) рентгенофлуоресцентний аналіз (спектрометр Thermo ARL Optim'X): визначення хімічного складу зразків; 8) спектрофотометрія (Spekol 1200):

визначення кількості осажденного двовалентного заліза на поверхні зразків залізних руд; 9) Месбауерівська спектроскопія (спектрофотометр електродинамічного типу з джерелом γ -випромінювання ^{57}Co (Cr)): визначення взаємного розташування іонів заліза в кристалічній ґратці.

Основні результати наукової роботи. Розроблено експериментальні способи перетворення слабомагнітних мінералів, гетиту і гематиту, на сильномагнітний магнетит. Перетворення структури та магнітних характеристик зразків синтетичних та природних гетиту і гематиту відбувається шляхом нагрівання до температур менше $100\text{ }^\circ\text{C}$ та під впливом надвисокочастотного випромінювання за присутності солі (сульфат заліза (II)) та основи (гідроксид амонію).

Показано, що після обробки гетиту і гематиту у водному розчині двовалентного заліза та гідроксиду амонію, слабомагнітні мінерали частково перетворюються на магнетит. Намагніченість отриманих зразків зростає в декілька десятків разів та досягає $14\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ для зразка природного гематиту (гематитової руди Криворізького залізорудного басейну). Намагніченість насичення для зразків, отриманих з синтетичних мінералів склала $15\text{-}21\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$. За даними термомагнітного аналізу температура Кюрі та форма термомагнітної кривої отриманих магнітних фаз є близькою до магнетита.

Досліджено процеси перетворення оксидів і гідроксидів заліза та зміну їх магнітних характеристик в залежності від співвідношення дво- та тривалентного заліза в лужному середовищі. Показано, що розмір синтезованих частинок лежить в діапазоні $9\text{-}30\text{ нм}$, а намагніченість насичення змінюється від 19 до $65\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$. Показано, що в зразках із співвідношенням $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} > 2$ кількість наноманетиту майже не збільшується. Решта зразка складається з гематиту або аморфної частини.

Проведено перетворення структури та магнітних характеристик руд синтетичних та природних гетиту і гематиту, шляхом впливу надвисокочастотного випромінювання за присутності солей (сульфат заліза (II)) та основи (гідроксид амонію), в діапазоні температур $100\text{-}260\text{ }^\circ\text{C}$ та тиску. Показано, що після даної обробки слабомагнітні мінерали, гетит та гематит,

перетворюються на магнетит. Надвисокочастотне випромінювання підсилює швидкість та ефективність процесів перетворення мінералів у водному середовищі. Питома намагніченість насичення, визначена для магнітних зразків, отриманих із синтетичного гематиту, знаходилась у межах 17-23 $A \cdot m^2 / kg$. Питома намагніченість насичення, визначена для магнітних зразків, отриманих із природного гематиту, становила 21-27 $A \cdot m^2 / kg$. Значення намагніченості насичення, які нижчі, ніж намагніченість насичення для чистого магнетиту ($92 A \cdot m^2 / kg$), пов'язані з наявністю гематиту у вихідному зразку. Температура Кюрі, визначена кривою охолодження отриманого зразка, становила ~ 560 °C для обох зразків, що наближається до температури Кюрі магнетиту (580 °C).

Розроблено спосіб перетворення структури та магнітних властивостей оксидів та гідроксидів заліза у присутності вологого гелю крохмалю під впливом надвисокочастотного випромінювання. Встановлено, що оптимальний вміст води для перетворення природного гематиту знаходиться в діапазоні 1-2,5 мл, а час підігріву суміші зразка з крохмалем – в діапазоні 4-6хв. Також визначено залежність значення питомої намагніченості насичення від маси вихідного зразка при сушінні протягом 5хв. Питома намагніченість зменшується зі збільшенням маси зразка для перетворення.

Проведено перетворення структури та магнітних властивостей оксидів та гідроксидів заліза у присутності вологого гелю крохмалю під впливом надвисокочастотного випромінювання в залежності від температури перетворення (діапазон перетворення $130-360$ °C). Встановлено, що за температур $130-240$ °C, суміш зразка з крохмалем нагрівається не достатньо для того щоб відбулось перетворення. За температури $240-360$ °C відбувається поступове зростання значень питомої намагніченості насичення.

Досліджено кількість осадженого двовалентного заліза для зразків природного гетиту та гематиту методом спектрофотометрії. Отримані результати показують, що для всіх досліджуваних зразків на поверхні осаджується велика кількість двовалентного заліза. Отримані результати добре корелюються зі значеннями намагніченості насичення перетворених зразків.

Визначено кількість осадженого двовалентного заліза на поверхні зразків природного гематиту, представленого гематитовою рудою Криворізького залізорудного басейну з різним розміром зерен та встановлено, що кількість осадженого двовалентного заліза зменшується зі збільшенням розміру зерен, оскільки зі збільшенням розміру частинок зменшуються їх питома поверхня.

Досліджено поведінку руд різного типу зі зміною рН середовища. Поведінка залізних руд в розчинах дво- та тривалентного заліза суттєво відрізняється: в розчині двовалентного заліза стрімке зростання рН починається при додаванні 2 мл гідроксиду амонію, а в розчині тривалентного заліза – при додаванні 16 мл гідроксиду амонію. При взаємодії зразка з Fe^{2+} відбувається явище сорбції солі гептагідрат сульфату заліза (II) на їх поверхні, тому кількість гідроксиду амонію витрачається на підвищення рН і він не потрібен для нейтралізації $(SO_4)^{2-}$ груп в розчині.

На основі отриманих результатів розроблено та запропоновано основні механізми перетворення гетиту і гематиту на магнетит у водному середовищі. Після осадження двовалентного заліза на поверхні залізистих мінералів відбувається процес осадження гідроксиду заліза $Fe(OH)_2$ на поверхні оксидів та гідроксидів заліза після встановлення лужних умов середовища. Далі починається обмін електронами між Fe^{2+} в розчині і Fe^{3+} в структурі мінералу. Реакції переносу електронів дестабілізують структуру оксиду чи гідроксиду заліза (III), що веде до вивільнення утвореного іона Fe^{3+} в розчин та утворення магнетиту в результаті термічного нагрівання. У вологому середовищі крохмаль виступає, як відновник. Карбон віддає свій електрон і відновлює іони Fe^{3+} до зарядового стану Fe^{2+} . В результаті реакції утворюється магнетит, вода та вуглекислий газ, який з'являється за рахунок втрати кисню кристалічною решіткою гематиту в процесі перетворення її в кристалічну решітку магнетиту.

Наукова новизна. 1) Вперше 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 °C та тиск 60 Бар) є оптимальними для перетворення

гематиту та гетиту на магнетит; 2) вперше 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, вміст води по відношенню до крохмалю в суміші – 1-2,5 мл, мінімальна температура перетворення суміші зразка з крохмалем – 240 °С; 3) 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.

Практична значимість отриманих результатів полягає у розв'язанні як фундаментальних задач, пов'язаних з механізмами перетворення оксидів та гідроксидів заліза, так і прикладних задач, пов'язаних із переробкою окиснених залізних руд та відходів гірничо-збагачувальних комбінатів, а також вирішення екологічних проблем Криворіжжя.

Основні науково-технічні результати (у порівнянні з кращими вітчизняними та зарубіжними аналогами). Автору не відомі вітчизняні роботи, які б в обсязі виконаних досліджень, розглядали цю тему. У відділі фізики мінеральних структур та біомінералогії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України вперше було розроблено метод низькоенергетичного перетворення магнітних властивостей слабомагнітних окиснених залізних руд і залізородних відходів. За кордоном роботи за цією тематикою поширені, але методики перетворення гетиту і гематиту на магнетит суттєво відрізняються.

Обсяг впровадження роботи. Основні положення обговорювались у ряді доповідей на українських та міжнародних конференціях 2014-2019 рр.: Всеукраїнській конференції-школі «Сучасні проблеми геологічних наук» (Київ, 2013), Минералогическому семинаре с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии. Юшкинские чтения – 2013.» (Сыктывкар, Республика Коми, Россия, 2013), XI Всеукраїнській науково-практичній конференції «Сучасна

геологічна наука і практика в дослідженнях студентів і молодих фахівців» (Кривий Ріг, 2015), наукової конференції з міжнародною участю «Геохронологія та рудоносність докембрію та фанерозою» (Київ, 2015), міжнародній науково-технічній конференції «Розвиток промисловості та суспільства» (Кривий Ріг, 2016, 2018), 6-th International conference «Nanomaterials: Applications&Properties» (Lviv, 2016), X наукових читаннях імені академіка Євгена Лазаренка (с. Чинадієве, 2016), X міжнародній науково-практичній конференції «Проблеми теоретичної і прикладної мінералогії, геології, металогенії гірничодобувних регіонів» (Кривий Ріг, 2016), XI міжнародній науково-практичній конференції магістрантів та аспірантів (Харків, 2017), International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (Chernivtsi, 2017), Ukrainian Conference with International participation «Chemistry, physics and technology of surface» (Kyiv, 2018), XX Українській конференції з неорганічної хімії за участі закордонних учених (Дніпро, 2018), 6th International Conference: "Nanotechnologies and Nanomaterials" (Kyiv, 2018), 5th International Conference: "Nanotechnologies" (Tbilisi, Georgia, 2018), науковій конференції «Здобутки і перспективи розвитку геологічної науки в Україні» (Київ, 2019), XIII International conference "Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment" (Kyiv, 2019), IEEE 9th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, NAP 2019 (Odesa, 2019).

Реалізація отриманих результатів полягала в участі у грантах Національної академії наук для молодих вчених «Закономірності синтезу магнетиту з гематиту або гетиту, локалізованих в залізних рудах, під впливом різних відновників» (№ держ. реєстрації 0115U003824) та «Закономірності перетворення кристалічної структури та магнітних характеристик оксидів і гідроксидів заліза під впливом зовнішніх факторів» (№ держ. реєстрації 0117U006213). Результати роботи виконано відповідно до планів науково-технічних робіт «Створення діючих установок для омагнічування слабомагнітних окислених залізних руд і відходів гірничо-збагачувальних комбінатів та визначення оптимальних режимів омагнічування, в зв'язку з

удосконаленням технологій виробництва залізорудних концентратів з важко збагачувальної залізорудної сировини» (№ держ. реєстрації 0114U001611), «Розробка нових методів та створення комплексу лабораторного обладнання для виробництва залізорудних концентратів з бідних окислених залізних руд, з використанням омагнічування руд та наступної сепарації рудних і нерудних мінералів за допомогою магнітних вихорів» (№ держ. реєстрації 0115U002878), цільових та конкурсних програм «Вивчення природи перетворення слабомагнітних оксидів/оксигідроксидів заліза в сильномагнітні оксиди під дією зовнішніх впливів для удосконалення технологій переробки природної та техногенної мінеральної сировини» (№ держ. реєстрації 0114U002921), «Перетворення магнітних властивостей нанорозмірних оксидів та гідроксидів заліза для оптимізації виробництва залізорудних концентратів» (№ держ. реєстрації 0116U006400) та відомчої програми «Особливості структури оксидів і гідроксидів заліза різного походження та перетворення їх властивостей під впливом зовнішніх факторів» (№ держ. реєстрації 0117U000095).

Розроблені методики перетворення гетиту і гематиту на магнетит у водному середовищі є важливими для апробації нових способів виробництва залізорудних концентратів з важкозбагачуваної залізорудної сировини. Впровадження зазначених результатів наукової роботи відкриває нові можливості для виробництва якісних залізорудних концентратів з окислених залізних руд та відходів гірничо-збагачувальних комбінатів, дає можливість покращити екологічну ситуацію залізорудних регіонів, а також дозволяє підвищити якість технологій збагачення залізних руд.

Досягнутий економічний ефект. Даний цикл робіт орієнтований на перетворення слабомагнітних мінералів, гетиту і гематиту, на магнетит. Отримані результати, за умов реалізації, посприяють розширенню мінерально-сировинної бази України (отримання магнетитового концентрату) та підвищенню ефективності використання залізних руд, зменшення відходів їх використання, які шкідливо впливають на довкілля.

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.

Автор висловлює свою подяку всім науковцям, що приймали участь у співпраці при виконанні даного циклу робіт.

к. геол. н., м.н.с ІГМР НАН України

Т.С. Антоненко

Підпис Т.С. Антоненко засвідчую

Вчений секретар ІГМР НАН України

к. геол. н.

І.А. Самборська