

УДК 549.731.13 : 549.521.51 : 54.057 <https://doi.org/10.30836/gbhgd.2024.31>

МІНЕРАЛЬНІ ФАЗИ ТЕРМІЧНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ СУМІШІ СИДЕРИТОВОЇ І МАРТИТОВОЇ РУДИ ЗА ДАНИМИ СТРУКТУРНИХ І МАГНІТНИХ МЕТОДІВ

*Снісар В.П., Калініченко О.А., Багмут М.М., Калініченко А.М.,
Антоненко Т.С., Овсієнко В.В.*

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка Національної академії
наук України, Київ, Україна, akalinichenko@gmail.com

MINERAL PHASES OF THE THERMAL TRANSFORMATION OF A MIXTURE OF SIDERITE AND MARTITE ORE ACCORDING TO STRUCTURAL AND MAGNETIC METHODS

*Snisar V.P., Kalinichenko O.A., Bagmut M.M., Kalinichenko A.M.,
Antonenko T.S., Ovsienko V.V.*

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine,
Kyiv, Ukraine, akalinichenko@gmail.com

The conducted study of thermal transformations of a mixture of siderite and martite ore in different environments showed the possibility of obtaining less altered magnetite Mag1 with a Curie point of 553 and Mag2 with $T_c=400$ °C close to magnesia magnetite. In addition, during such transformations, impurity ferromagnetic phases close to natural maghemite ($T_c \sim 600$ °C) and loughfengite ($T_c \sim 200$ °C) appear. It was established that such phases are formed by simple mixing, dry and wet grinding, but as a result of thermal transformation, Mag1 and Mag2 are always formed with an approximate phase ratio of 3 to 1.

Вступ Попередніми дослідженнями хімічних сполук термічного розкладання сидериту показано, що в окиснювальній атмосфері це гематит, в атмосфері вуглекислого газу - магнетит, маггеміт і вюстит, а в інертній атмосфері або вакуумі - маггеміт [1, 2 і ін.].

Суміші сидеритової руди і гематитового концентрату були переведені в два типи магнетитів — відносно чистого і з домішками магнію, що призвело до зростання намагніченості до 60 А·м²/кг. Ці результати показують можливість проводити збагачення сидеритових руд, гематитових кварцитів і відходів ГЗК без використання будь яких відновників простим нагріванням природних сумішей руд до 600 °C [1].

Однак, механізми такого перетворення і феромагнітні фази, які при цьому утворюються не достатньо вивчені.

Метою роботи було одержати і ідентифікувати оксиди заліза, які утворюються при термічному перетворенні суміші сидеритової і мартитової руди за різних умов приготування і нагріву в окиснювальній і інертній атмосферах.

Об'єктами дослідження були сидеритова 1/3 і мартитова В-2 руди (Кривий Ріг), фр. 0–1 мм, хімічний склад основних елементів руди 1/3 за даними рентген-флюоресцентного аналізу наступний: MgO=5,48, Al₂O₃=3,63, SiO₂=9,70, K₂O=1,08, CaO=6,38, TiO₂=0,27, MnO=1,36, FeO=51,74 мас.%, що відповідає вмісту FeCO₃ 72 %. Втрати маси при випалюванні 36,9 мас.% вказують, що в основному вони пов'язані з декарбонатизацією сидериту. Руда В-2 за даними

РФА практично чисто гематитова з домішкою кварцу. Співвідношення руд в суміші 1:1 по масі. Були приготовані наступні зразки суміші; 1 - механічне змішування, 2 - сухе перемелювання, 3 - перетирання у водній суспензії і 4 - перетирання вологої суміші.

Методи дослідження і обладнання. Основними методами були термомагнітний аналіз (ТМА) і феромагнітний резонанс (ФМР). Реєстрували інтегральні ТРМ і диференційні ДТРМ криві на пристрої для вимірювання температури Кюрі (T_c) в магнітному полі 350 мТ, швидкість нагрівання 20 °/хв до температури 730 °С. Спектри ФМР записували на радіоспектрометрі РЕ 1306 в 3-см діапазоні (X-полоса) при кімнатній температурі. Використовували дані РФА.

Експериментальні результати і їх обговорення

Вихідна суміш руд має намагніченість насичення M_s від 0,32 до 0,42 А·м²/кг яка різко збільшується від 18,0 до 60,3 А·м²/кг після 1-го циклу нагрів-охолодження з доступом повітря в залежності від способу приготування суміші і до 21,0 в аргоні і не змінюється за 2-го циклу.

На кривих ТМА-1 (перший цикл нагрів/охолодження) зр.1 в аргоні спостерігається по крайній мірі три феромагнітні фази (ФМ-фази) на що вказують три екстремуми зменшення намагніченості насичення M_s за температур 635, 561 і 440 °С. На кривих охолодження, крім цих фаз, спостерігається фаза з T_c біля 180 °С, яка не проявляється на кривих охолодження за ТМА-2 (другий цикл нагрів/охолодження). На цих кривих не проявляється і фаза з T_c біля 635 °С, яка може бути маггемітизованим магнетитом. Фазу з T_c біля 180 °С можливо віднести до ϵ -Fe₂O₃. Ці фази мають відносно низькі температури інверсії до гематиту, що зумовлює їх інверсію за ТМА-2. За ТМА-1 в аргоні чітко проявляються дві ФМ-фази з $T_c = 548$ і 400 °С з приблизним внеском в намагніченість 75 і 25%, відповідно (рисунок).

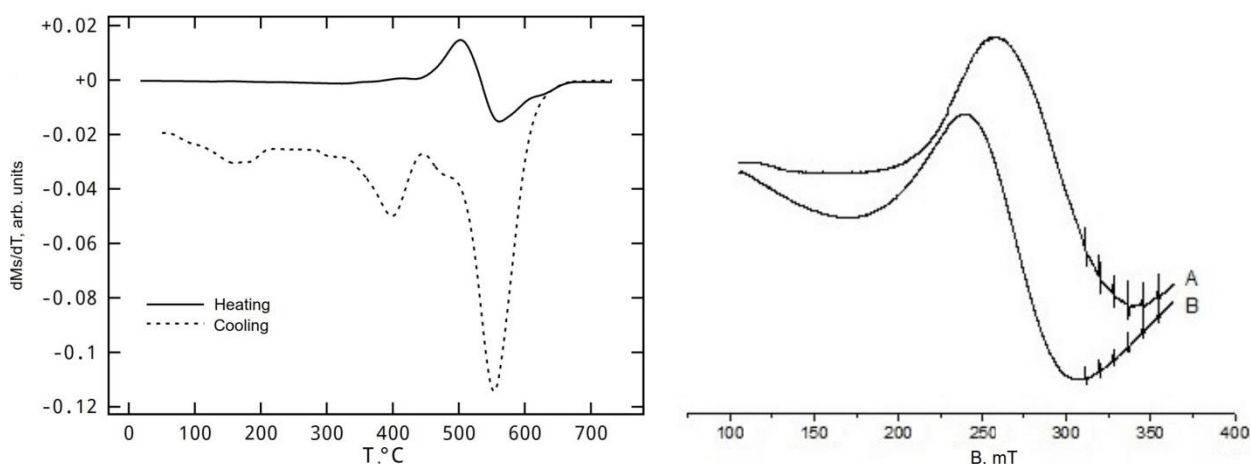


Рисунок. ДТМА-1 зр.1 в аргоні (ліворуч) і його спектри ФМР до (А) і після ТМА (В, праворуч).

Приблизно такі ж фази були отримані з іншої сидеритової руди і гематитового концентрату [1]. Остання ФМ-фаза, ймовірно, відноситься до магnezіального магнетиту (Fe,Mg)Fe₂O₄-Mag₂, яка утворилась по магnezіальному сидериту по реакції



Основна фаза магнетиту Mag_2 з $T_c=548$ °С утворилась з гематиту по реакції
 $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2 \quad (2).$

На кривих ТМА-1 зр.1 з обмеженим доступом повітря спостерігається 4 екстремуми зменшення M_s при нагріванні і охолодженні але за дещо різних температур. Точки Кюрі всіх фаз змістилися в сторону низьких температур на 20-50 °С і помітно зменшилась хімічна намагніченість (M_{cs}), що пов'язано з частковим окисненням деяких фаз (таблиця).

Таблиця. Магнітні характеристики та параметри спектрів ФМР FM-фаз після термічного перетворення суміші гематит-сидеритових руд.

| Зразок | M_s , А·м ² /кг | Точки Кюрі, °С | | | | | Параметри спектрів ФМР, мТл | | | |
|--------|---------------------------------|----------------|----------|----------|----------|----------|-----------------------------|-----------|-------|------------|
| | | T_{C1} | T_{C2} | T_{C3} | T_{C4} | T_{C5} | B_1 | B_{res} | B_2 | ΔB |
| 1* | 0,32 | 635 | 561 | 440 | - | - | 110, 260 | 300 | 340 | 80 |
| -" | 21,0 | 635 | 553 | 470 | 400 | 170 | 70, 220 | 260 | 300 | 80 |
| 1 | 0,32 | 640 | 560 | 460 | 350 | - | 110, 260 | 300 | 340 | 80 |
| -" | 18,4 | 600 | 534 | - | 340 | 180 | 80, 230 | 290 | 305 | 75 |
| 2 | 0,38 | 585 | 526 | - | - | - | 90, 240 | 310 | 340 | 100 |
| -" | 50,5 | 585 | 505 | - | 340 | 150 | 110, 240 | 290 | 330 | 90 |
| 3 | 0,38 | 602 | 550 | - | - | - | 90, 240 | 310 | 340 | 100 |
| -" | 60,3 | 600 | 518 | - | 330 | 200 | 110, 240 | 290 | 330 | 90 |
| 4 | 0,42 | 620 | 557 | 450 | 350 | - | 100, 270 | 290 | 340 | 70 |
| -" | 18,0 | 600 | 522 | - | 350 | 180 | 90, 240 | 295 | 325 | 85 |
| 5 | - | - | - | - | - | - | 220 | 255 | 290 | 70 |

Примітки: - не виявлено, або не визначали; 1*, 1- ТМА-1, зр.1 в аргоні і з обмеженим доступом повітря, відповідно. Виділені по кривих нагріву, без виділення — охолодження; 2, 3, 4- те саме для відповідних зразків. ФМР-виділені для вихідних, інші після ТМА; 5 - Ю-12.

Отже, при нагріванні суміші сидеритової і мартитової руди утворюються дві основні фази – магнетит, магномагнетит і дві додаткові окиснені форми заліза, ймовірно, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ як нанорозмірні прошарки між магнетитом і маггемітом, маггемітом і гематитом [3]. Сухе перемелювання суміші залізних руд (зр.2) зменшує T_c магнетиту до 505, маггемітизованого магнетиту до 585 °С і практично не змінює таку точку магномагнетиту і значно збільшує M_{cs} .

Такі зміни без сумніву пов'язані з значним зменшенням розміру зерен руд, яке значно покращує відновлення гематиту і суттєво не впливає на термоліз сидериту до магномагнетиту. Процеси окиснення подрібненого магнетиту дещо зменшують ефективність відновлення гематиту, M_{cs} зменшується з 21,0 до 18,4 А·м²/кг (таблиця).

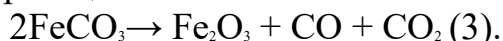
Це видно за результатами перемелювання суміші у воді (зр.3), де вміст кисню значно менший ніж у повітрі. При такому перемелюванні одержано максимальне значення $M_{cs}=60,3$ А·м²/кг, що дає змогу отримати досить високе значення Fe-магнітного при магнітній сепарації таких сумішей. Ще однією особливістю такого перемелювання є проявлення всіх вище згаданих фаз по тій причині, що при цьому відбувається збільшення M_{cs} всіх фаз після нагріву вище точок Кюрі (таблиця).

ТМА зр.4 після перемелювання у вологому середовищі не суттєво відрізняється від ТМА простого змішування суміші (таблиця). Це пов'язано, ймовірно, з не значними змінами розміру зерен.

Для перевірки даних ТМА були записані спектри ФМР отриманих сумішей і зразка слабокристалічного магнетиту, наближеного до магномагнетиту (зр. Ю-12, Кривий Ріг, параметр $a=0,8367$ нм). Параметри спектру близькі до спектру зр.1 після ТМА-1 в аргоні (таблиця). Це означає, що при термолізі магнезійного сидериту в інертній атмосфері утворюється магнезійний магнетит (Mag1) за магнітною структурою наближений до магнофериту, або магномаггеміту, точка Кюрі якого значно менша 650 °C [4].

Зауважимо, що спектр ФМР руди 1/3 після ТМА в аргоні і на повітрі представляє катіон-дефіцитний магнетит - $z_{\text{Mag}}(\text{Fe}^{2+}_{1-z}\text{Fe}^{3+}_{2+z}\text{O}_{4+0.5z})$, де z – ступінь окиснення, $z_{\text{Mag}} = 0$, $0 < z_{z\text{-Mag}} < 1$ та $z_{\text{Mgh}} = 1$ за параметрами наближений до тетрагонального маггеміту. Помітна відмінність спектрів ФМР і точок Кюрі магнетитів вільної сидеритової руди і в суміші з гематитом вказує на початок відновлення гематиту в процесі декарбонатації сидериту.

Домішкові мінеральні фази можливо утворюються при термолізі сидериту за реакцією



Крім того, фаза з $T_c \sim 470$ °C може бути результатом зворотної інверсії гематиту до маггеміту, оскільки при нагріванні будь-якого гематиту в реакторі в інтервалі температур $700 - 800$ °C утворюється FM-фаза з $T_c = 475$ °C [4]. В реакції (3) може бути одна із трьох можливих поліморфних форм Fe_2O_3 ; α -гематит, γ -маггеміт і ϵ -лоугуфенгіт. Таке припущення підтверджується тим, що за ТМА-2 в аргоні до 730 °C ці фази не проявляються. На спектрах ФМР вони не проявляються через малу кількість (5-10 %).

Перетирання суміші руд у різних середовищах призводить до одних і тих же мінеральних фаз з дещо різними співвідношеннями (таблиця). Це, ймовірно, пов'язано з різними розмірами зерен гематиту в суміші, а отже і різним ефектом його відновлення. Зменшення розмірів зерен сидериту може лише зменшувати його температуру декарбонатації але вміст оксидів вуглецю при цьому не змінюється, якщо не було втрат при подрібненні.

Висновки Проведене дослідження термічних перетворень суміші сидеритової і мартитової руди в різних середовищах показало можливість отримання менш зміненого магнетиту Mag1 з точкою Кюрі 553 і Mag2 з $T_c=400$ °C наближеного до магномагнетиту. Крім того при таких перетвореннях проявляються домішкові феромагнітні фази, близькі до природного маггеміту ($T_c \sim 600$) і лоугуфенгіту ($T_c \sim 180$ °C). Встановлено, що такі фази утворюються при простому змішуванні, сухому і мокрому перетиранні, але в результаті термічного перетворення завжди утворюються Mag1 і Mag2 з приблизним співвідношенням фаз 3 до 1. Показано, що перемелювання такої суміші у водній суспензії і нагрівання до 730 °C призводить до суттєвого збільшення її намагніченості, в якій якісного магнетиту більше 50 %.

Отримані результати можуть бути використані при розробці способів збагачення карбонатних і гематитових руд, а також відходів ГЗК.

Література

1. Ponomar V.P., Dudchenko N.O., Brik A.B. Synthesis of magnetite powder from the mixture consisting of siderite and hematite iron ores // Minerals Engineering. 2018. V. 122. P. 277–284.
2. Luo Y.H., Zhu D.Q., Pan J. & Zhou X.L Thermal decomposition behaviour and kinetics of Xinjiang siderite ore // Mineral Processing and Extractive Metallurgy; Section C. 2016. P. 1- 9.
3. Huifang Xu, Seungyeol lee, and Hongwu Xu. Luogufengite: A new nano-mineral of Fe₂O₃ polymorph with giant coercive field // American Mineralogist. 2017. V.102, N4. P. 711–719.
4. Boer C.B. Rock-Magnetic Studies of Hematite, Maghemite and Combustion – Metamorphic Rocks. Part II. Maghemite. The Netherlands, Utrecht: Proefschrift, Utrecht University. 1999. P. 137–176.