

УДК 621.785.3:661.872.222.1:661.872.224:549.261

Д-р фіз-мат. наук Г. П. Брехаря¹, Н. П. Бондар², Т. В. Гуляєва³, В. І. Деменіков⁴¹ Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, м. Київ;² Національний університет, м. Запоріжжя;³ Національний технічний університет, м. Запоріжжя;⁴ Державний технічний університет, м. Дніпродзержинськ

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ВАКУУМНОЇ ТЕРМООБРОБКИ НА ПРОЦЕС ВІДНОВЛЕННЯ ГЕМАТИТУ

Наведено результати досліджень впливу вакуумної термообробки на фазовий склад порошків чистого для аналізів гематиту (ЧДА) та гематитової руди. Рентгенівським фазовим аналізом показано, що відпал у вакуумі ($T = 600$ °С, $\tau_{\text{випр.}} = 1$ год) гематиту (ЧДА) сприяє його відновленню до магнетиту у верхньому прошарку порошку. Гематитова руда, основними фазовими складовими якої є оксиди SiO_2 і Fe_2O_3 , попередньо піддавалась подрібненню у вібраційному млині (30 год на повітрі, 10 год в воді та 30 год в воді з додаванням карбонільного заліза). Встановлено, що вакуумна термообробка механоактивованих рудних порошків при вищенаведених режимах відпалу призводить до часткового перетворення гематиту в магнетит. Сприятливими чинниками для відновлення гематиту до магнетиту є механоактивація рудного порошку та наявність карбонільного заліза, як каталізатора реакцій та джерела вуглецю, що сприяє перетворенням гематит \rightarrow магнетит.

Ключові слова: гематитова руда, гематит, магнетит, фазовий склад, механоактивація.

Вступ

Відомо, що в природі залізо найчастіше зустрічається у вигляді оксиду Fe_2O_3 [1, 2], проте найбільше використання знаходять магнетит або чисте залізо чи сплави на його основі. Незважаючи на велику кількість існуючих способів відновлення заліза, актуальним є удосконалення методів отримання заліза або магнетиту з тривалентного оксиду Fe_2O_3 . Також актуальною проблемою сьогодення є переробка техногенних залізрудних відходів, що зазвичай містять оксид заліза Fe_2O_3 , та удосконалення способів збагачення гематитових кварцитів родовищ як природного, так і техногенного походження [3–5]. З цією метою були проведені дослідження впливу вакуумної термообробки на фазовий склад порошків чистого гематиту та механоактивованої [6] гематитової руди.

Матеріали і методи дослідження

Для досліджень були обрані ЧДА гематит, отриманий хімічним способом, в порошкоподібній формі та порошки Криворізької гематитової руди. Подрібнення гематитової руди проводили у вібраційному млині 30 год на повітрі, 10 год у воді та 30 год у воді з додаванням карбонільного заліза. Розміри частинок отриманих порошків визначали за мікрознімками, отриманих при РСМА.

Відпал чистого гематиту та подрібненого рудного порошку проводили у вакуумній печі СШВЕ-12.5/25-43. Зразки нагрівалися при вакуумі $\sim 10^{-2}$ Па, до температури 600 °С і витримували при заданій температурі $\tau_{\text{випр.}} = 1$ год.

Рентгенівські фазові дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН-3М в монохроматизованому $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ - випромінюванні [7].

Теорія та аналіз отриманих результатів

Як еталон для досліджень був обраний ЧДА гематит у формі порошку, розмір фракцій якого становить 2÷3 мкм. Після вакуумного відпалу порошку ЧДА гематиту при зазначених вище режимах термообробки спостерігається утворення кірки темно-сірого кольору, яка згідно з результатами рентгенівських досліджень, являє собою магнетит Fe_3O_4 .

Таким чином, у верхньому прошарку порошку внаслідок вакуумного відпалу відбувається перетворення гематиту в магнетит, обумовлене підвищеною дифузійною рухливістю атомів кисню, які входять до складу молекул гематиту. При нагріванні, за умови підтримання вакууму в камері, найбільш слабозв'язані атоми кисню, що входять до складу гематиту, можуть покинути поверхню матеріалу. Проте ці процеси уповільнюються за рахунок спікання порошку на поверхні. Як відомо [8–10], спікання порошкоподібних речовин відбувається за рахунок дифузійних процесів, що призводять до виникнення та розвитку міжчасткових меж, які утворюють так звану «шийку». Зростання «шийки» міжчасткових контактів призводить до закриття наскрізних пор, що не дозволяє атомам кисню вивільнитися з середини матеріалу, та сфероїдизації ізольованих пор. Враховуючи, що вихідний порошок ЧДА гематиту у зв'язку зі способом його отримання характеризується монодисперсністю, подальше нагрівання порошку до коалес-

ценції пор не призведе. Таким чином, порошок ЧДА гематиту через його спікання не встигає повністю перетворитися в магнетит навіть при збільшенні часу відпалу.

Вплив вакуумної термообробки на фазовий склад рудних порошоків, що піддавались механоактивації у високоенергетичному вібраційному млині, досліджували в залежності від умов (час і середовище) подрібнення гематитової руди.

Крива, що відображає залежність дисперсності рудного порошку від часу подрібнення у вібраційному млині, зображена на рис. 1.

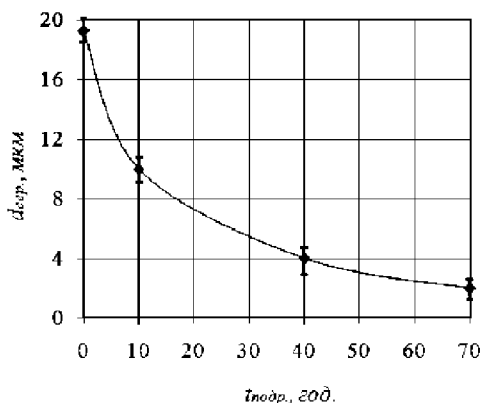


Рис. 1. Залежність середнього розміру частинок порошку гематитової руди залежно від часу подрібнення

Окрім збільшення дисперсності рудного порошку механоактивація призводить до накопичення дефектів головним чином на поверхні порошочок та викривлення кристалічних ґраток складових.

Після термообробки подрібнених зразків гематитової руди у вакуумі при температурі 600 °С та витримці 1 год. на дифрактограмах поряд з основними лініями гематиту спостерігається поява ліній, що відповідають фазі магнетиту Fe₃O₄ (рис. 2).

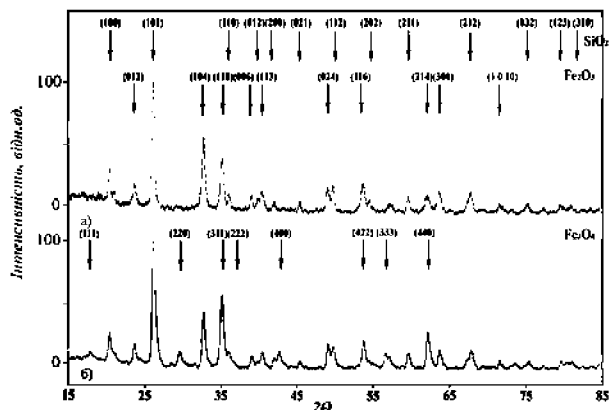
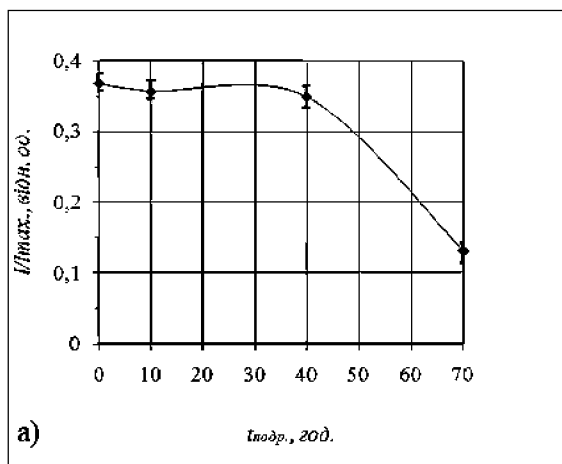


Рис. 2. Дифрактограми порошоків гематитової руди, подрібненої в вібраційному млині 30 год на повітрі та 10 год в воді: а – до відпалу; б – після відпалу у вакуумі при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ і витримці $\tau_{\text{випр.}} = 1$ год

Порівняльний аналіз дифрактограм відпалених порошоків гематитової руди з різним ступенем механоактивації свідчить про краще перетворення гематиту в магнетит у порошках, подрібнених більш тривалий час. На рис. 3 наведена крива, що відображає зміну відносної інтенсивності лінії (104) гематиту та ліній (220), (400) магнетиту від часу механообробки.

Треба зазначити, що утворенню магнетиту в рудному порошоків при вакуумній термообробці сприяє наявність карбонільного заліза в суміші рудного порошку, що додавався до вихідної сировини після 40 год її подрібнення. По-перше, в процесі механоактивації проходить активна взаємодія заліза та гематиту, в результаті чого проходить дифузійне проникнення атомів заліза у гематит. По-друге, враховуючи, що до мінералогічного складу гематитових руд, окрім основних компонентів – кварцу та гематиту, входять й інші сполуки (гідроксиди, гідриди, карбіди, сульфід тощо), атоми заліза виступають як каталізатори реакцій їх розкладення, газові про-

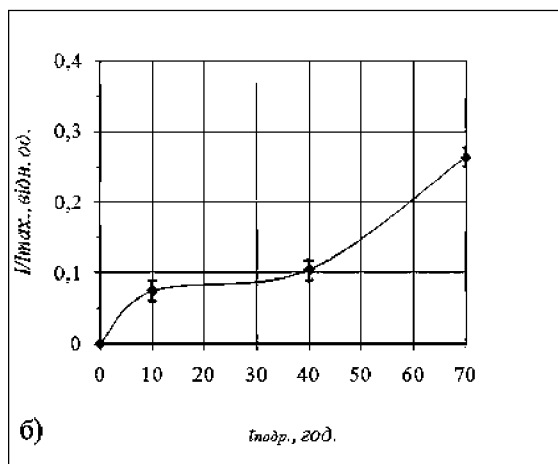


Рис. 3. Залежність відносної інтенсивності ліній на дифрактограмах механоактивованої гематитової руди після відпалу в вакуумі при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $\tau_{\text{випр.}} = 1$ год від часу подрібнення:

а – для лінії (104) фази Fe₂O₃; б – для ліній (220), (400) фази Fe₃O₄

дукти якої взаємодіють з атомами кисню, що входять до складу молекул гематиту і таким чином сприяють утворенню магнетиту. По-третє, процеси перетворення гематиту в магнетит відбуваються за рахунок ВНЕСЕННЯ карбонільного заліза як джерела вуглецю у матеріалі, про що свідчать результати РСМА рудного порошку (рис. 4).

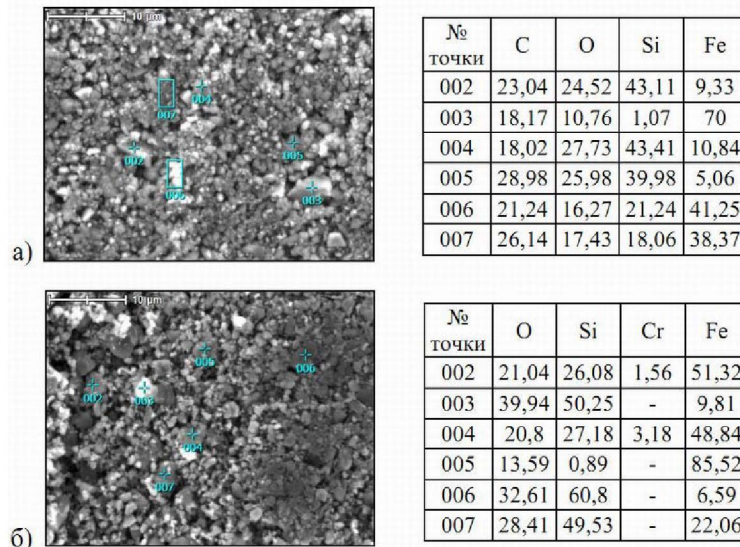


Рис. 4. Результати РСМА гематитової руди, подрібненої 70 год до (а) і після вакуумної термообробки при $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{випр.}} = 1 \text{ год}$ (б)

Висновки

1. Відпал ЧДА гематиту або рудного порошку, що містить гематит, у вакуумі при температурі $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 год. призводить до часткового відновлення гематиту в магнетит внаслідок пришвидчення дифузійних процесів і вилучення слабозв'язаних атомів кисню, що входять до складу молекул гематиту.

2. Внаслідок вакуумного відпалу монодисперсного гематиту ЧДА ($T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{випр.}} = 1 \text{ год}$) відбувається спікання порошку, що гальмує процеси перетворення гематиту в магнетит.

3. Додавання порошку карбонільного заліза до рудного порошку в процесі механоактивації має позитивний вплив на подальше перетворення $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, так як сприяє створенню додаткових напружень у поверхні порошинок, а також виступає як каталізатор, що прискорює процеси розкладення складних сполук, що містяться в руді, та джерела вуглецю в матеріалі.

4. Підвищення магнітних властивостей складових руд, що містять залізо за рахунок відновлення гематиту до магнетиту, сприяє підвищенню селективної здатності магнітної сепарації щодо застосування її до гематитових кварцитів, які мають як природну, так і техногенну природу.

Список літератури

1. Вегман Е. Ф. Кристаллография, минералогия, петрография и рентгенография / Е. Ф. Вегман, Ю. Г. Руфанов, И. Н. Федорченко. – М. : Metallurgiya, 1990. – 262 с.
2. Пирогов Б. И. Методология технологической минералогии и природа технологических свойств минералов.

На відміну від ЧДА гематиту перетворення Fe_2O_3 у Fe_3O_4 в рудному порошок відбувається не лише на його поверхні, а й у всьому об'ємі механоактивованої суміші, про що свідчить рівномірне сіре забарвлення відпаленого у вакуумі рудного порошку.

3. Беспояско Т. В. Минеральный склад лежалих хвостів центральної збагачувальної фабрики шахти «Північна ім. В. А. Валявка (Криворізький басейн) / Беспояско Т. В. // Геолого-мінералогічний вісник. – 2011. – Т. 26, № 2. – С. 82–86.
4. Состав, морфология и свойства минералов гипергенно измененных железистых кварцитов и продуктов их обогащения (на примере Криворожского бассейна И КМА) / [В. Н. Тарасенко, Н. К. Кравцов, О. Т. Мачадо и др.] // Геолого-мінералогічний вісник. – 2001. – № 1. – С. 54–65.
5. Скороходов В. Б. Повышение эффективности разделения техногенных отходов железных руд / В. Б. Скороходов, М. С. Хошуля // Вестник МГТУ – 2009. – Т. 12, №4. – С. 619–623.
6. Ходаков Г. С. Физика измельчения. – М. : Наука, 1972. – 308 с.
7. Горелик С. С. Рентгенографический и электроннооптический анализ. / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – М. : Metallurgiya, 1970. – 366 с.
8. Осокин Е.Н. Процессы порошковой металлургии. – Красноярск : ИПК СФУ, 2008. – 421 с.
9. Пинес Б. Я. Спекание, крип, отдых, рекристаллизация и другие явления, обусловленные самодиффузией в кристаллических телах / Б. Я. Пинес // Успехи физических наук. – 1954. – Т. 22, № 4. – С. 501–559.
10. Реологические основы теории спекания / Под ред. И. М. Федорченко – К. : Наукова думка, 1976. – 150 с.

Одержано 08.05.2013

Брехаря Г. П., Бондарь Н. П., Гуляева Т. В., Деменников В. И. Исследование влияния вакуумной термообработки на процесс восстановления гематита

Приведены результаты исследований влияния вакуумной термообработки на фазовый состав порошков чистого для анализов гематита (ЧДА) и гематитовой руды. Рентгеновским фазовым анализом показано, что отжиг в вакууме ($T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{випр.}} = 1\text{ ч}$) гематита (ЧДА) способствует его восстановлению до магнетита в верхнем слое порошка. Гематитовая руда, основными фазовыми составляющими которой являются оксиды SiO_2 и Fe_2O_3 , предварительно измельчалась в вибрационной мельнице (30 ч на воздухе, 10 ч в воде и 30 ч в воде с добавлением карбонильного железа). Установлено, что вакуумная термообработка механоактивированных рудных порошков при вышеприведенных режимах отжига приводит к частичному превращению гематита в магнетит. Благоприятными факторами для восстановления гематита в магнетит являются механоактивация рудного порошка и наличие карбонильного железа в качестве катализатора реакций и источника углерода, приводящих к превращениям гематит \rightarrow магнетит.

Ключевые слова: гематитовая руда, гематит, магнетит, фазовый состав, механоактивация.

Brekharia G., Bondar N., Gulyaeva T., Demenikov V. Reserch of the influence of vacuum heat treatment on the process of reduction of hematite

The research results of vacuum heat treatment influence on the composition of powders pure for analysis (PEA) hematite and hematite ore were given. X-ray diffraction analysis show that the annealing in vacuum ($T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{exp.}} = 1\text{ h.}$) of the PEA hematite leads to a reduction to magnetite in the upper layer of powder. Hematite ore with the main phase components of the oxides SiO_2 and Fe_2O_3 , previously grind up in the vibration mill (30 h. in an air atmosphere, 10 h. in a water and 30 h. in a water with added carbonyl iron). It is determined that the vacuum heat treatment of grinding ore powders in the above modes leads to the partial transformation of hematite to magnetite. Also it is shown, that the favorable factors for the restoration of hematite to the magnetite is a mechanical activation of ore powder and the presence of carbonyl iron as catalyst of reactions and source of carbon that contribute to the transformation of hematite \rightarrow magnetite.

Key words: hematite ore, hematite, magnetite, phase composition, mechanical activation.
