

Ryszard Krukiewicz

Janusz Laskowski

INSTYTUT METALURGII ŻELAZA

KATEDRA PRZERÓBKI MECHANICZNEJ KOPALIN

POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

GLIWICE

POWSTAWANIE MAGNETYCZNYCH TLENKÓW ŻELAZA W WYNIKU DZIAŁANIA ROZTWORU NaOH NA SYDERYT

1. Wstęp

Tylko nieliczne kraje posiadają bogate złoża rud żelaza, złoża ubogich rud syderytowych, jak również piasków żelazistych, występują dość często.

W Polsce kopalnictwo rud żelaza zaspokaja jedynie około 12% zapotrzebowanie hutnictwa¹. Krajowa baza surowców żelazodajnych zlokalizowana jest głównie w okręgu kłobucko-częstochowskim dostarczającym około 80% krajowego wydobycia.

Ubogie rudy żelaza mogą być wzbogacane różnymi metodami. Dla rud syderytowych stosuje się najczęściej metodę separacji magnetycznej po uprzednim prażeniu magnetyzującym rudy. Operacja ta badana była przez wielu autorów i wykazano, że możliwości wzbogacania określane są przede wszystkim przez budowę mineralogiczną rudy^{2,3}. Dla wielu rud syderytowych skomplikowana budowa mineralogiczna wymaga specjalnych metod wzbogacania⁴.

Przeprowadzone w kraju badania wykazały⁵, że syderyty z okręgu kłobucko-częstochowskiego nie mogą być wzbogacane metodą prażenia magnetyzującego. Przyczynę tego stanu rzeczy upatruje się w dużej zawartości minerałów ilastych. Pozytywne wyniki dały badania nad zastosowaniem do wzbogacania pola magnetycznego o wysokim natężeniu⁶. Ujemną stroną tej metody jest skomplikowana konstrukcja separatora i związana z tym wysoka cena urządzeń.

Obiecujące są wyniki badań nad zastosowaniem nowych separatorów pracujących na zasadzie separatora Jonesa^{7,8}.

Zacytowane wyniki badań można podsumować stwierdzeniem, że zastosowanie prażenia magnetyzującego dla wzbogacania krajowych syderytów jest utrudnione zawartością substancji ilastej. Wzbogacania zaś rudy syderytowej bez prażenia magnetyzującego w separatorach o wysokim natężeniu pola magnetycznego, jest operacją dość kosztowną.

Korzystną byłaby zatem taka metoda wzbogacania, w której prażenie magnetyzujące zastąpiono by inną operacją, a otrzymany produkt o wysokiej podatności magnetycznej wzbogacano by w separatorach o niskim natężeniu pola. Tego rodzaju wnioski stanowiły punkt wyjściowy dla podjęcia badań nad zastosowaniem zupełnie nowej technologii, w której ruda poddawana jest chemicznej obróbce za pomocą wodnego roztworu NaOH. Badania te zapoczątkowano w

Instytucie Metalurgii Żelaza w 1966 roku. Doprowadziły one już do pozytywnych wyników i pierwsze doniesienia na ten temat były już publikowane⁹.

W wyniku wstępnych prac nad chemicznym wzbogacaniem rudy syderytowej stwierdzono doświadczalnie, że traktowanie tego materiału wodnym roztworem NaOH z jednoczesnym podgrzewaniem gęstwy, powoduje zmianę barwy rudy na kolor czarny oraz znaczny wzrost podatności magnetycznej. Po wysuszeniu materiału można było wzbogacać używając do tego celu separatora o niskim natężeniu pola magnetycznego, rzędu 1000-1500 Oe.



Rys. 1. Ziarna syderytu po obróbce chemicznej. Białe otoczki - warstwa o zwiększonej podatności magnetycznej

Stwierdzono, że podczas obróbki chemicznej przereagowaniu ulega powierzchniowa warstwa ziarn syderytu, co w efekcie prowadzi do powstania otoczki składającej się z tlenków o podwyższonej podatności magnetycznej (rys. 1).

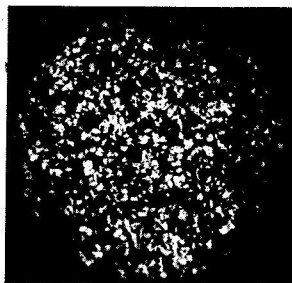
O skali zmian własności magnetycznych syderytu decydują dwie fazy obróbki chemicznej:

- rozkład syderytu na skutek działania ługu, decydujący o grubości powstałej na ziarnie otoczki wodorotlenków żelaza,
- utlenianie powstałego w wyniku ługowania związku dla uzyskania tlenków żelaza o dużej podatności magnetycznej.

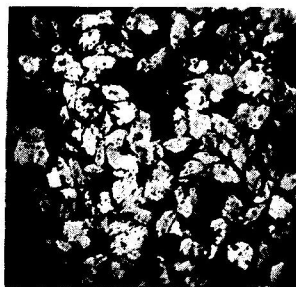
Przedstawione obserwacje były punktem wyjścia dla dalszych badań, których wyniki przedstawiono w niniejszym opracowaniu. Postawiono sobie za cel prześledzenie w skali laboratoryjnej przebiegu procesu ługowania i utleniania, określenie optymalnych warunków dla tych procesów i identyfikację związków powstających na powierzchni ziarn.

2. Metodyka badań

Przedmiotem badań były ilaste rudy syderytowe okręgu kłobucko-częstochowskiego. Rudy te charakteryzują się drobnokrystaliczną strukturą. Mine-



Rys. 2. Ruda syderytowa. Ziarna syderytu (białe) przylegają ściśle do siebie lub łączone są spoiwem ilastym. Powiększenie 44 x. Światło odbite



Rys. 3. Ruda syderytowa. Ziarna syderytu i kwarcu połączone substancją ilastą. Powiększenie 120 x. Światło odbite

raź użyteczny (syderyt) występuje najczęściej w postaci drobnych ziarn, wielkości około 50 mikronów (rys. 2). Krzem występuje w rudzie w postaci wolnych ziarn kwarcu (rys. 3) oraz w glinokrzemianach, które stanowią lepiszcze.

Do prób używano materiału rozdrobnionego do ziarn poniżej 0,074 mm, który poddano kilkakrotnemu płukaniu dla usunięcia substancji ilastej. (Wpływ ilości na przebieg procesu obróbki chemicznej jest przedmiotem odrębnych badań). Po płukaniu materiał zawierał ok. 36% żelaza i ok. 8% krzemionki.

Badania procesu ługowania syderytu prowadzono w termostacie przy różnych temperaturach oraz zmiennym stężeniu roztworu NaOH. Próby wykonywano w następujący sposób: odważoną ilość rudy (40 g) wsypywano do zlewki z wodnym roztworem NaOH, która znajdowała się w termostacie, w określonej temperaturze. Wsypany materiał jedynie nieznacznie obniżał temperaturę roztworu i z tego powodu czas ługowania liczono od momentu wsypania rudy. Po upływie czasu przeznaczanego na ługowanie wyjmowano zlewkę z termostatu, zlewano roztwór z nad osadzonego materiału i przepłukiwano go wodą. Następnie pobierano próbkę dla oznaczenia przyrostu Fe^{+3} oraz określenia podatności magnetycznej. Podatność określano na różnicowym mierniku podatności magnetycznej. Ze wskazań przyrządu obliczano objętościową podatność magnetyczną według wzoru:

$$k = \frac{\alpha}{1,45 H} = \frac{0,69}{H} \alpha = \frac{0,69}{400} \alpha = 0,001725 \alpha \left[\frac{Gs}{Oe} \right]$$

k - objętościowa podatność magnetyczna

H - natężenie pola magnesującego

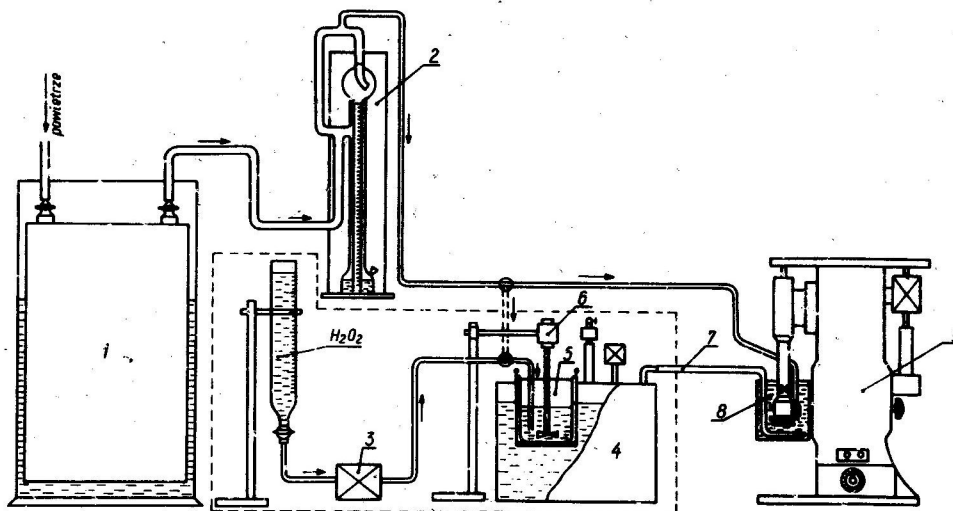
α - wychylenie przyrządu w działkach

Podatność magnetyczna syderytu surowego mierzona na różnicowym mierniku podatności magnetycznej wynosiła zero, zaś podatność magnetytu (koncentrat GOK) wynosiła $156 \cdot 10^{-3}$ $^{3s}/Oe$.

Zarówno analizę chemiczną jak i oznaczenia podatności magnetycznej dokonywano na mokrych próbkach. Wymagało to opracowania specjalnych metod oznaczeń. Do analizy chemicznej pobierano próbkę bezpośrednio z roztworu i w stanie mokrym bez określania ciężaru próbki oznaczano stosunek ilościowy pomiędzy żelazem dwu i trójwartościowym. Podatność magnetyczną oznaczano w ten sposób, że do pojemnika na próbkę wlewano zagęszczony materiał a pomiaru dokonywano po 24 godzinowym odstaniu próbki. Po tym czasie nie występowały już zmiany w podatności magnetycznej będące wynikiem zagęszczania się materiału na skutek osadzania.

Dla utleniania materiału po ługowaniu stosowano wodę utlenioną oraz powietrze. W przeważającej ilości prób stężenie wody utlenionej wynosiło 1%. Dozowano ją za pomocą specjalnej pompki o bardzo czułej regulacji wydajności. W przypadku, kiedy chodziło o bardzo wolny przebieg utleniania, stosowa-

no bardziej rozcieńżoną wodę utlenioną lub utleniano za pomocą powietrza. Utlenianie próbek po żugowaniu prowadzono również w maszynie flotacyjnej. Komora maszynki flotacyjnej była połączona z termostatem, co pozwoliło na prowadzenie prób przy różnych temperaturach. Utlenianie w maszynie flotacyjnej prowadzono wówczas, kiedy stosowano duże szybkości utleniania. Schemat zestawu aparaturowego do utleniania przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Schemat zestawu aparaturowego do utleniania próbek po żugowaniu

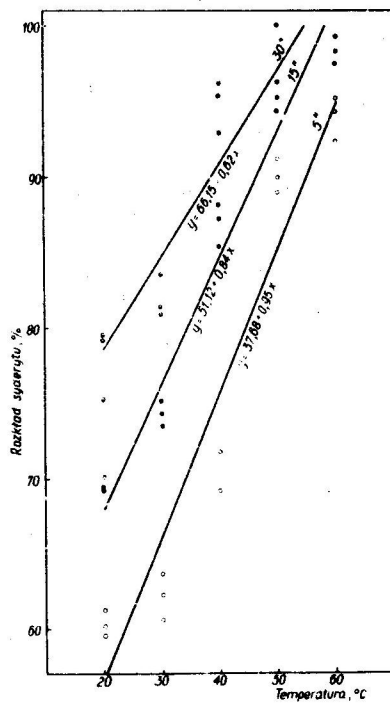
Po zakończeniu każdej próby oznaczano przyrost Fe^{+3} w materiale po utlenieniu oraz mierzono podatność magnetyczną. Wybrane próbki badano rentgenograficznie celem określenia powstałych faz.

3. Wyniki badań

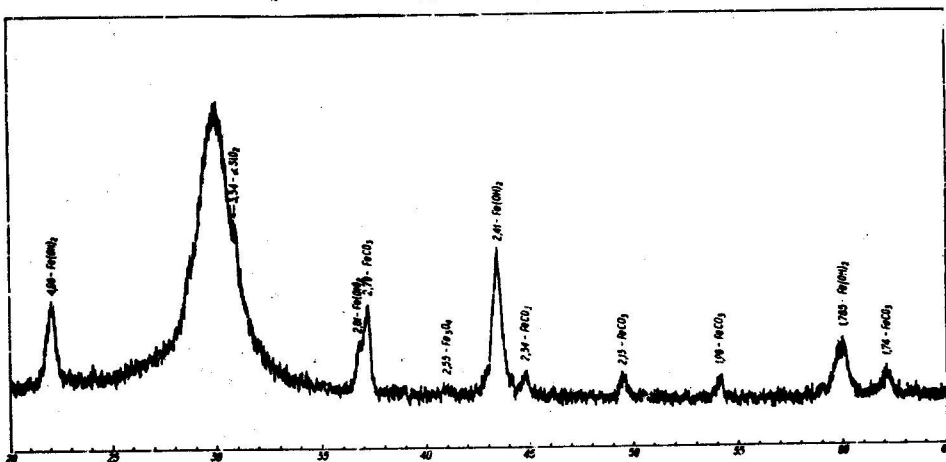
Wpływ czasu i temperatury żugowania na rozkład syderytu

Z obliczeń stechiometrycznych wynika, że dla rozłożenia 1 g FeCO_3 potrzebne jest 0,59 g NaOH. Dla 40 gramowej próbki ilość NaOH konieczna dla całkowitego rozłożenia syderytu wynosi 20,6 g. W czasie prób objętość roztworu żugu była stała i wynosiła 200 cm³. Wymagane więc stężenie roztworu, dla całkowitego rozkładu syderytu, powinno wynosić 10,3%. Jednak dla zabezpieczenia całkowitego rozkładu FeCO_3 przy optymalnych pozostałych warunkach reakcji jak: czas i temperatura (były one przedmiotem badań), stosowano pewien nadmiar NaOH. Stężenie roztworu wynosiło 14%.

Na rys. 5 przedstawiono wyniki żugowania w zależności od temperatury i czasu reakcji. Zależności te można przedstawić w postaci równań prostych dla poszczególnych czasów reakcji.



Rys. 5. Wpływ temperatury i czasu żugowania na rozkład syderytu



Rys. 6. Wykres rentgenograficzny składu fazowego próbki po żugowaniu

Równania prostych:

$$\text{czas} - 5 \text{ min} - y = 37,68 + 0,95 x \quad \text{dla } 20^{\circ}\text{C} < x < 60^{\circ}\text{C} \quad (1)$$

$$- 15 \text{ min} - y = 51,12 + 0,84 x \quad " \quad 20^{\circ}\text{C} < x < 60^{\circ}\text{C} \quad (2)$$

$$- 30 \text{ min} - y = 66,15 + 0,62 x \quad " \quad 20^{\circ}\text{C} < x < 55^{\circ}\text{C} \quad (3)$$

W miarę przedłużania czasu reakcji od 5 do 30 min. wpływ temperatury ługowania na rozkład syderytu nieco się obniża. Świadczą o tym współczynniki kierunkowe prostych z równań (1), (2), (3), zmniejszające się z 0,95 do 0,62. Przedłużenie czasu reakcji przy stałej temperaturze powoduje wzrost ilości rozłożonego syderytu. Przyrost ten będący wynikiem jedynie przedłużania czasu reakcji z 5 min. do 15 min. wynosi 12,5%, dalsze przedłużanie czasu reakcji z 15 min. do 30 min. powoduje w efekcie przyrost rozłożonego syderytu o 15,3%.

Jak wykazała analiza rentgenograficzna wynikiem działania ługu na syderyt jest powstanie fazy $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (rys. 6). Na wykresie widać charakterystyczne dla $\text{Fe}(\text{OH})_2$ maksima dyfrakcyjne. Występują również słabe linie pozostałego nierozłożonego syderytu. Można również dostrzec powstającą nową fazę, którą prawdopodobnie jest utworzony w wyniku utleniania $\text{Fe}(\text{OH})_2$ - magnezyt lub maghemit.

O powstawaniu już na etapie ługowania fazy magnezytu lub maghemitu świadczy wzrost podatności magnetycznej ługowanego materiału z wartości zerowej do około $2 \cdot 10^{-3}$ Gs/Oe oraz przyrost żelaza trójwartościowego o około 5%.

Zmiana podatności magnetycznej w zależności od szybkości utleniania

Na rys. 7 przedstawiono wyniki serii prób, podczas których powstały w wyniku ługowania wodorotlenek żelazawy utleniano za pomocą powietrza. Ilość rozłożonego syderytu w materiale przeznaczonym do badań była stała i wynosiła około 90%. Temperatura utleniania we wszystkich przypadkach wynosiła 40°C .

Zastosowano dwie szybkości utleniania żelaza z dwu do trójwartościowego a mianowicie: Fe^{+3} równe 0,1%/min. i 0,2%/min.

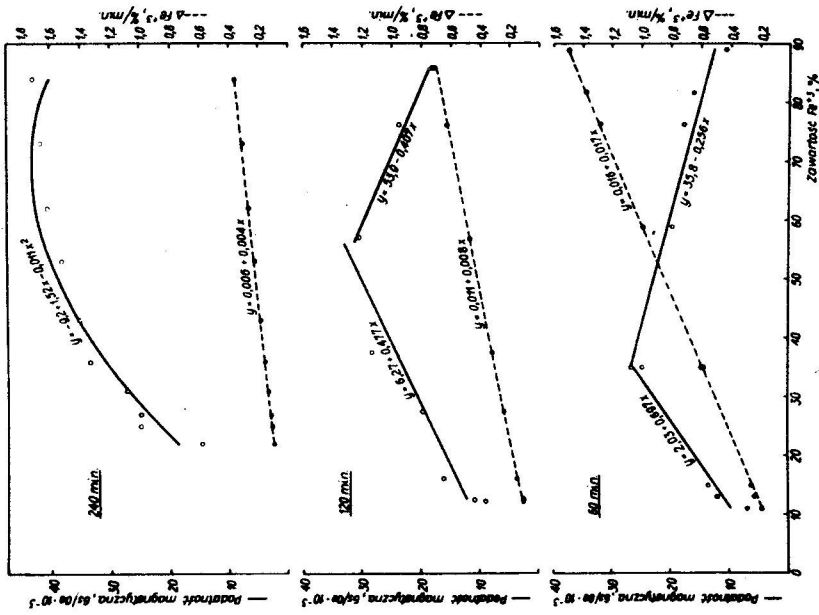
Równania prostych - zależności pomiędzy ilością żelaza trójwartościowego i podatnością magnetyczną a czasem utleniania przy prędkości przyrostu Fe^{+3} 0,1%/min. przedstawiają się następująco:

$$\text{Fe}^{+3} = y = 7,18 + 0,06 x \quad 60 \text{ min} < x < 300 \text{ min} \quad (4)$$

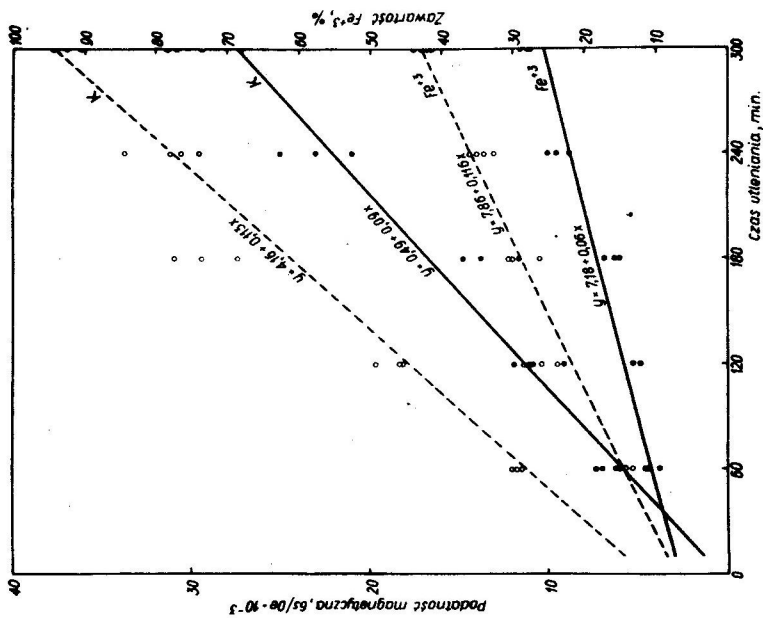
$$k = y = 0,49 + 0,09 x \quad 60 \text{ min} < x < 300 \text{ min} \quad (5)$$

Zależność między zawartością Fe^{+3} a podatnością magnetyczną k , przedstawiono równaniem (6).

$$y = 5,36 + 1,21 x \quad 10\% < x < 30\% \quad (6)$$



Rys. 8. Wpływ prędkości utleniania na podatność magnetyczną (około 90% Fe w postaci $Fe(OH)_2$)



Rys. 7. Wpływ czasu utleniania na ilość powstałego Fe^{3+} oraz podatność magnetyczną przy stałych prędkościach utleniania

Współczynnik kierunkowy prostej (6) wskazuje na dość duży wpływ przyrostu Fe^{+3} w próbce na jej podatność magnetyczną. Wp.: dla zawartości 10% Fe^{+3} podatność magnetyczna wynosi $6,74 \cdot 10^{-3}$ Gs/Oe, dla 30% Fe^{+3} wartość podatności magnetycznej osiąga już wartość $30,1 \cdot 10^{-3}$ Gs/Oe.

Przy prędkości utleniania, gdzie przyrost Fe^{+3} wynosił 0,2%/min. wyniki przedstawiają równania (7), (8), i (9).

$$\text{Fe}^{+3} = y = 7,86 + 0,116 x \quad 60 \text{ min} < x < 300 \text{ min} \quad (7)$$

$$k = y = 4,16 + 0,113 x \quad 60 \text{ min} < x < 300 \text{ min} \quad (8)$$

Zależność między ilością Fe^{+3} a podatnością magnetyczną:

$$y = 0,026 + 0,87 x \quad 10\% < x < 40\% \quad (9)$$

Ze współczynnika kierunkowego prostej równania (9) wynika, że na skutek zwiększenia szybkości utleniania, następuje wolniejszy przyrost podatności magnetycznej. Podstawiając do równania (9), podobnie jak do równania (6), że x wartość 10% Fe^{+3} uzyskujemy podatność magnetyczną $8,7 \cdot 10^{-3}$ Gs/Oe, dla 30% Fe^{+3} podatność k wynosi $26,1 \cdot 10^{-3}$ Gs/Oe. Tak więc, wzrost Fe^{+3} z 10% do 30% spowodował przyrost podatności o $17,4 \cdot 10^{-3}$ Gs/Oe. W przypadku utleniania z prędkości 0,1%/min., taki sam przyrost zawartości żelaza powoduje zwiększenie podatności magnetycznej o $23,4 \cdot 10^{-3}$ Gs/Oe.

Kolejna seria prób była wykonana dla zbadania czy i w jaki sposób dalsze zwiększanie prędkości utleniania będzie ograniczać przyrost podatności magnetycznej. Badania prowadzono na dwóch rodzajach próbek. W pierwszym przypadku ilość rozłożonego syderytu w próbce wynosiła około 90%, w drugim przypadku próby prowadzono na materiale, w którym syderyt został całkowicie rozłożony. Wyniki pierwszej serii prób przedstawiono w postaci wykresów na rys. 8. Na osi odciętych naniesiono zawartości Fe^{+3} , uzyskane w wyniku utleniania przy stałym czasie dla każdej serii prób. Widać, że w miarę wzrostu ilości Fe^{+3} w próbce, szybkość utleniania zwiększała się. Obrazem wzrostu szybkości utleniania są proste:

$$\text{czas } 60 \text{ min.} \quad y = 0,016 + 0,017 x \quad 10\% \text{ Fe}^{+3} < x < 90\% \text{ Fe}^{+3} \quad (10)$$

$$120 \text{ min.} \quad y = 0,011 + 0,008 x \quad 10\% \text{ Fe}^{+3} < x < 90\% \text{ Fe}^{+3} \quad (11)$$

$$240 \text{ min.} \quad y = 0,006 + 0,004 x \quad 10\% \text{ Fe}^{+3} < x < 90\% \text{ Fe}^{+3} \quad (12)$$

Przyrost zawartości Fe^{+3} przy utlenianiu z prędkością nie przekraczającą wartości 0,4%/min - równanie (12), powoduje stały wzrost podatności magnetycznej. Zmiany te charakteryzuje krzywa drugiego stopnia i można je przedstawić w postaci równania:

$$k = y = -9,2 + 1,52 x - 0,011 x^2 \quad 10\% \text{ Fe}^{+3} < x < 90\% \text{ Fe}^{+3} \quad (13)$$

Taki sam przyrost Fe^{+3} lecz uzyskany przy większej szybkości utleniania powoduje już pewne zaburzenia we wzroście podatności magnetycznej. Po przekroczeniu pewnej granicy szybkości utleniania następuje obniżanie się podatności magnetycznej. Szybkości wzrostu i obniżania się podatności magnetycznej są podobne. Świadczą o tym wartości współczynników kierunkowych prostych charakteryzujących omawiane zjawisko:

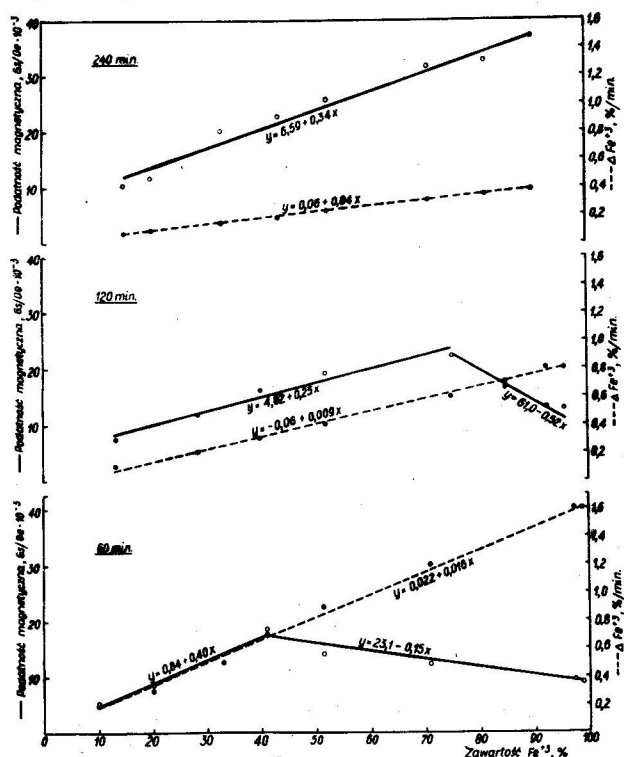
$$k = y = 6,27 + 0,477 x \quad 10\% \text{Fe}^{+3} < x < 55\% \text{Fe}^{+3} \quad (14)$$

$$k = y = 53,90 + 0,407 x \quad 55\% \text{Fe}^{+3} < x < 85\% \text{Fe}^{+3} \quad (15)$$

Przy dalszym zwiększaniu prędkości utleniania, już po osiągnięciu utlenienia wynoszącym $35\% \text{Fe}^{+3}$, następuje spadek podatności magnetycznej. W tym przypadku jednak tempo obniżania się podatności magnetycznej w miarę zwiększania szybkości utleniania jest mniejsza prawie trzykrotnie od tempa wzrostu. Równania tych zależności są następujące:

$$k = y = 2,03 + 0,697 x \quad 10\% \text{Fe}^{+3} < x < 35\% \text{Fe}^{+3} \quad (16)$$

$$k = y = 35,80 - 0,256 x \quad 35\% \text{Fe}^{+3} < x < 85\% \text{Fe}^{+3} \quad (17)$$



Rys. 9. Wpływ prędkości utleniania na podatność magnetyczną (prawie cała ilość Fe w postaci $\text{Fe}(\text{OH})_2$)

Podobne badania przeprowadzono na próbkach, gdzie syderyt był prawie całkowicie rozłożony. Wyniki badań były inne od tych jakie uzyskano w przypadku utleniania próbek w których ilość rozłożonego syderytu wynosiła 90%. Nastąpiło tu w porównaniu z poprzednimi próbami przesunięcie, w kierunku wyższych wartości Fe^{+3} , punktu załamania prostej podatności magnetycznej (rys. 9).

$$\text{czas } 60 \text{ min } k = y = 0,84 + 0,40 \times 10\% \text{ Fe}^{+3} < x < 40\% \text{ Fe}^{+3} \quad (18)$$

$$k = y = 23,10 \quad 0,15 \times 40\% \text{ Fe}^{+3} < x < 100\% \text{ Fe}^{+3} \quad (19)$$

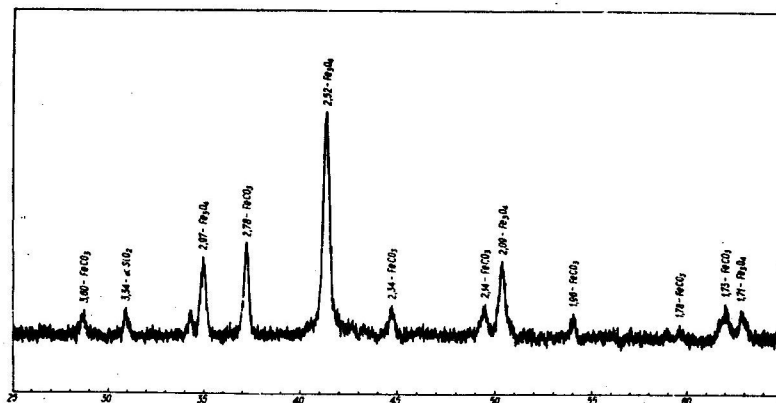
$$\text{czas } 120 \text{ min } k = y = 4,82 + 0,25 \times 10\% \text{ Fe}^{+3} < x < 75\% \text{ Fe}^{+3} \quad (20)$$

$$k = y = 61,00 + 0,52 \times 75\% \text{ Fe}^{+3} < x < 98\% \text{ Fe}^{+3} \quad (21)$$

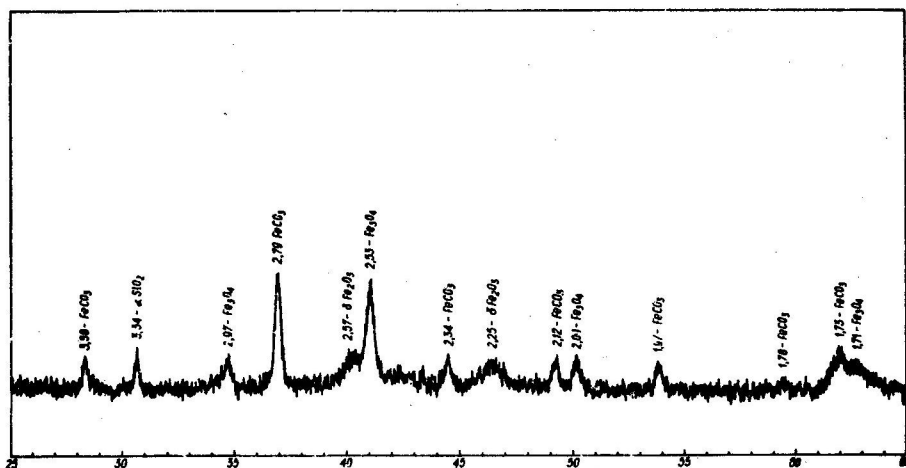
$$\text{czas } 240 \text{ min } k = y = 6,59 + 0,34 \times 15\% \text{ Fe}^{+3} < x < 90\% \text{ Fe}^{+3} \quad (22)$$

W przypadku utleniania próbek, w których 100% żelaza występuje w postaci $\text{Fe}(\text{OH})_2$, uzyskano niższe podatności magnetyczne niż dla próbek, w których syderyt nie był całkowicie rozłożony. Widać to wyraźnie przy rozpatrywaniu równań (16) i (18), (14) i (20) oraz (13) i (22). Wartości funkcji dla $x = 0$ są o wiele niższe dla próbek gdzie syderyt został prawie całkowicie rozłożony.

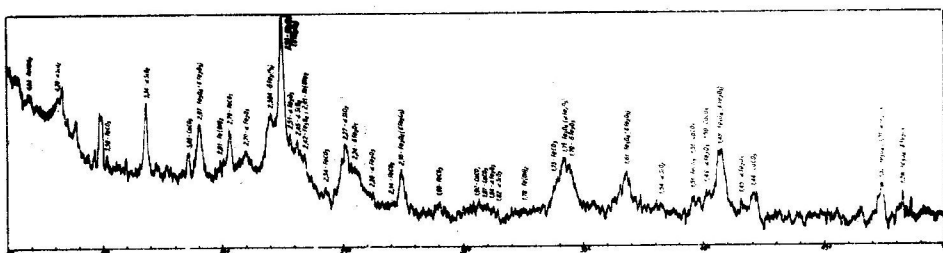
Badania rentgenograficzne wykazały, że powstającymi w wyniku ługowania i utleniania fazami są: magnetyt, maghemit, hematyt oraz bardzo sporadycznie występuje hematyt. Udział każdej z tych faz decyduje o podatności magnetycznej próbki. Z badań wynika, że powstanie oraz wzajemne proporcje poszczególnych faz w próbce zależą na pewno od szybkości utleniania ale być może również od innych niezbadanych jeszcze czynników.



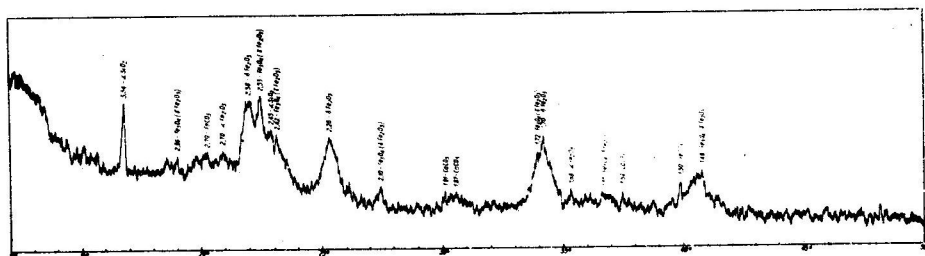
Rys. 10. Wykres rentgenograficzny składu fazowego próbki po utlenieniu, o podatności magnetycznej około $30 \cdot 10^{-3}$ Gs/Oe



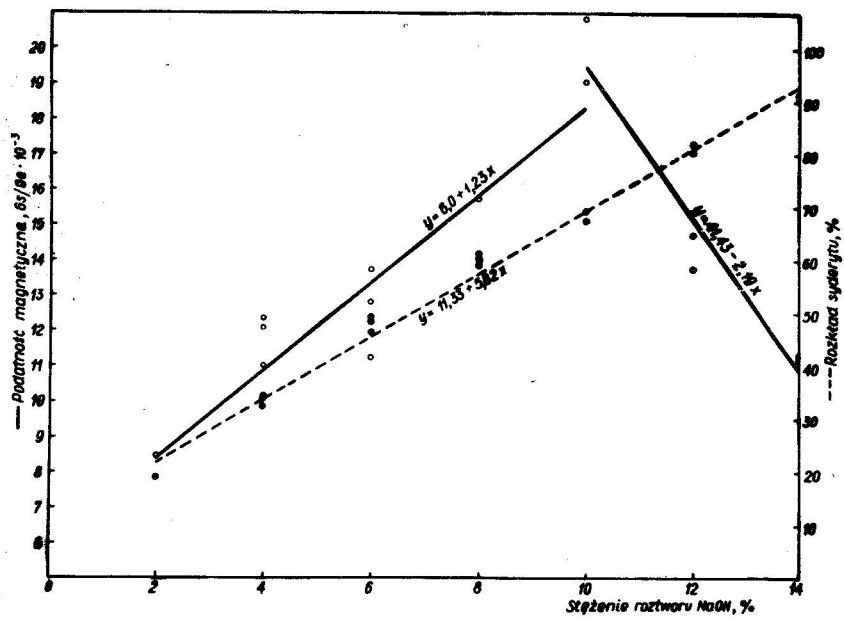
Rys. 11. Wykres rentgenograficzny składu fazowego próbki po utlenieniu o podatności magnetycznej około $15 \cdot 10^{-3}$ Gs/Oe



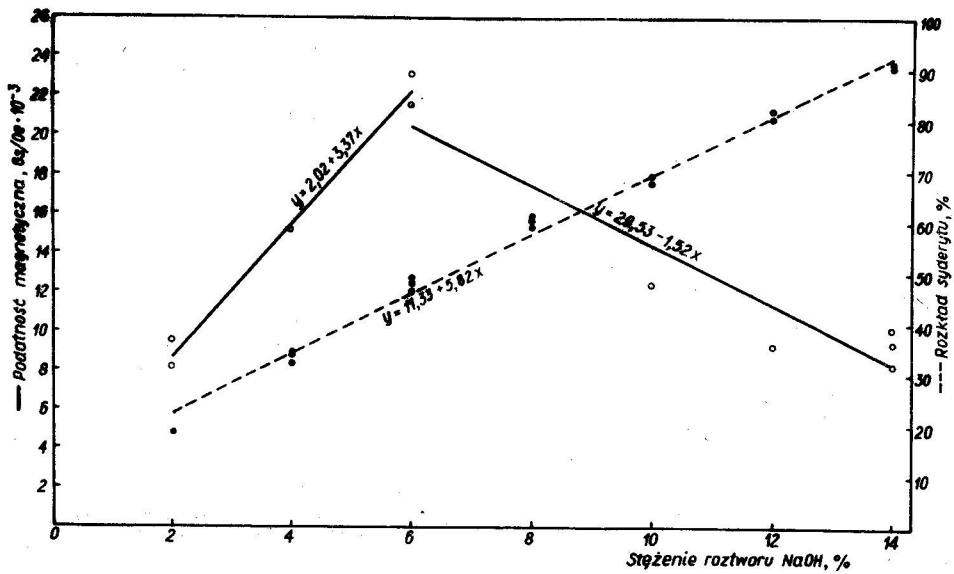
Rys. 12. Wykres rentgenograficzny składu fazowego próbki po utlenieniu o podatności magnetycznej około $22 \cdot 10^{-3}$ Gs/Oe



Rys. 13. Wykres rentgenograficzny składu fazowego próbki po utlenieniu o podatności magnetycznej około $12 \cdot 10^{-3}$ Gs/Oe



Rys. 14. Zależność między ilością rozłożonego syderytu a podatnością magnetyczną, po utlenianiu z nadmiarem powietrza



Rys. 15. Zależność między ilością rozłożonego syderytu a podatnością magnetyczną, po utlenianiu ograniczoną ilością powietrza

Wykres analizy rentgenowskiej składu fazowego próbki reprezentującej lewą stronę wykresów rys. 8 (proste o dodatnich współczynnikach kierunkowych), przedstawiono na rysunku 10. Podstawowymi fazami są tu: magnetyt oraz maghemit (oba minerały mają te same linie dyfrakcyjne), widoczne są również linie syderytu.

Rys. 11 przedstawia wykres składu fazowego próbki, reprezentującej prawą stronę rys. 10 (proste o ujemnych współczynnikach kierunkowych). Na wykresie tym widać, że obok faz obserwowanych już uprzednio pojawia się nowa odmiana hematytu tzw. δ -hematyt. Obecność w próbce δ -hematytu jest prawdopodobnie przyczyną obniżania się podatności magnetycznej.

Rysunki 13 i 14 przedstawiają wyniki analizy strukturalnej próbek reprezentujących kolejno lewą i prawą stronę wykresów, z rys. 9. Na obu wykresach obserwuje się występowanie fazy δ - Fe_2O_3 z wyraźnym wzrostem ilościowym tej fazy w próbce reprezentującej prawą stronę rysunków.

Wpływ ilości rozłożonego syderytu na zmiany podatności magnetycznej przy różnych sposobach utleniania

Dla uzyskania różnego stopnia rozłożenia syderytu, stosowano zmienne stężenie wodnego roztworu NaOH. Ługowano kolejno: 2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 14% roztworem NaOH.

Krzywe rozkładu syderytu przedstawiono na rys. 14 i 15 (linie przerywane).

Ługowanie prowadzono przy temperaturze 60°C w czasie 1 godziny. Równanie charakteryzujące zależność między ilością rozłożonego syderytu i stężeniem roztworu NaOH, przedstawia się następująco:

$$y = 11,33 + 5,82 \quad 2\% \text{ NaOH} < x < 14\% \text{ NaOH} \quad (23)$$

Po ługowaniu, próbki utleniano przy nadmiarze tlenu do całkowitego rozkładu $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Na rys. 14 przedstawiono przebieg zmian podatności magnetycznej, będący wynikiem przedstawionego sposobu utleniania próbek. Jak widać z rysunku, w wyniku utleniania próbek wzrastała ich podatność magnetyczna, osiągając największą wartość dla materiału ługowanego 10% roztworem NaOH. W przypadku próbek, które były ługowane roztworem o stężeniu przekraczającym 10%, obserwowano obniżanie się podatności magnetycznej. Wartość podatności magnetycznej utlenionych próbek, ługowanych uprzednio 14% roztworem NaOH, była zbliżona do wartości jaką uzyskiwano po utlenieniu próbek ługowanych 4% roztworem NaOH. Przebieg opisanych zmian podatności magnetycznej charakteryzują następujące równania:

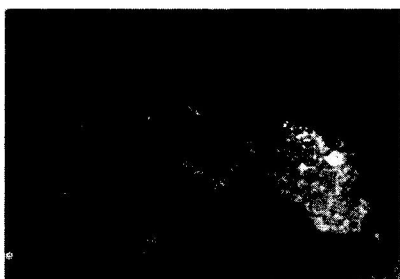
$$k = y = 6,0 + 1,23 x \quad 2\% \text{ NaOH} < x < 10\% \text{ NaOH} \quad (24)$$

$$k = y = 41,43 - 2,19 x \quad 10\% \text{ NaOH} < x < 14\% \text{ NaOH} \quad (25)$$

Z kolei przeprowadzono serie prób, których zasadniczą cechą różniącą od poprzedniej był sposób utleniania materiału po żugowaniu. Przebieg rozkładu syderytu był taki sam jak w poprzednich próbach i był podporządkowany równaniu (23). W omawianej serii prób dla utleniania stosowano ograniczoną - ale zawsze tę samą ilość tlenu. W konkretnym przypadku ilość podawanego tlenu (powietrza) wystarczała dla utlenienia około 30% żelaza. Przedstawiony sposób utleniania sprawiał, że dla próbek żugowanych roztworami o stężeniu 6% NaOH ilość podawanego tlenu była wystarczająca dla rozłożenia $\text{Fe}(\text{OH})_2$, stąd ilość żelaza trójwartościowego była różna - wzrastająca w miarę wzrostu stężenia roztworu do 6%. Próbki, które były żugowane roztworami o stężeniu powyżej 6%, zawierały żelazo w postaci $\text{Fe}(\text{OH})_2$ w ilości przerastającej możliwości utlenienia go dysponowaną ilością tlenu. Stąd też ilość żelaza trójwartościowego dla każdej próbki była mniej więcej stała i wynosiła około 30% a ilość $\text{Fe}(\text{OH})_2$ w miarę stężenia roztworu żugu była wzrastająca. Rzutowało to wyraźnie na podatność magnetyczną próbek, których zmiany wyrażają równania:

$$k = y = 2,02 + 3,37 x \quad 2\% \text{ NaOH} < x < 6\% \text{ NaOH} \quad (26)$$

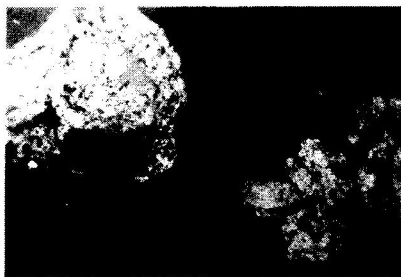
$$k = y = 29,53 - 1,52 x \quad 6\% \text{ NaOH} < x < 14\% \text{ NaOH} \quad (27)$$



Rys. 16. Ziarno syderytu po obróbce chemicznej 2% roztworem NaOH. Podatność magnetyczna około $9 \cdot 10^{-3}$ Gs/Oe



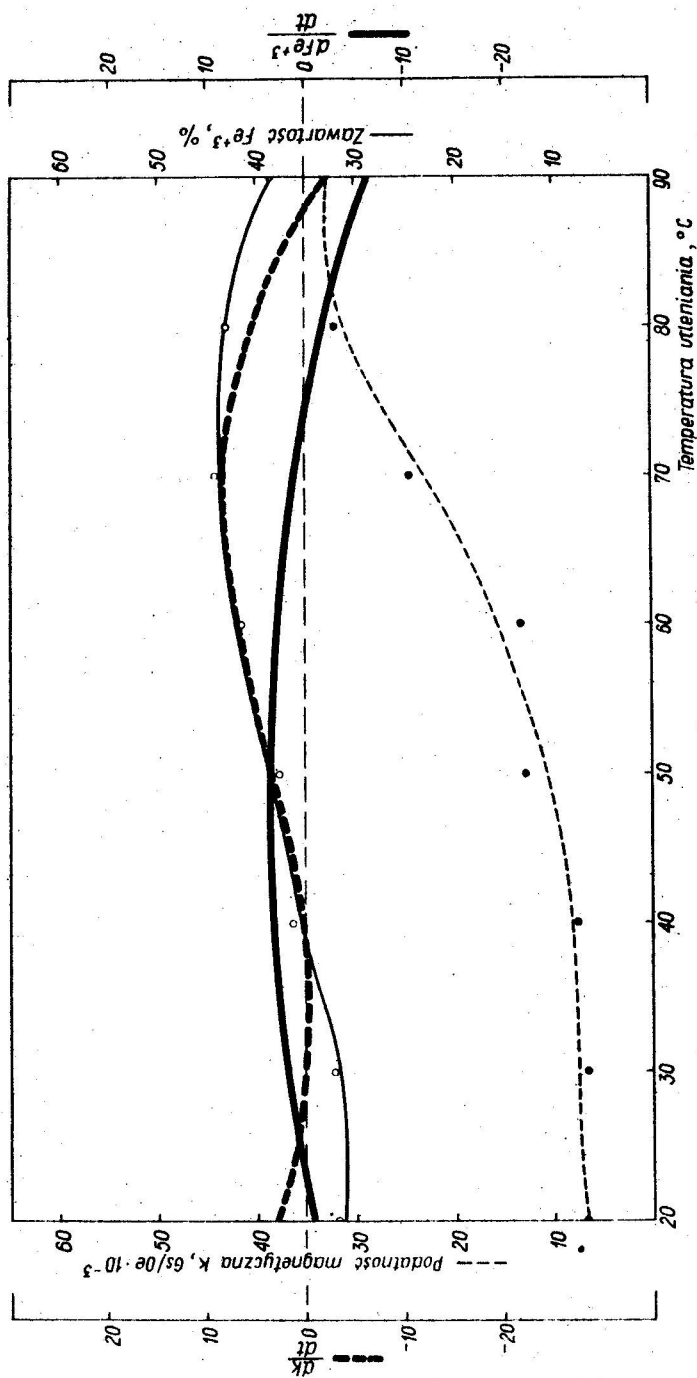
Rys. 17. Ziarno syderytu po obróbce chemicznej 6% roztworem NaOH. Podatność magnetyczna około $13 \cdot 10^{-3}$ Gs/Oe



Rys. 18. Ziarno syderytu po obróbce chemicznej 14% roztworem NaOH. Podatność magnetyczna około $11 \cdot 10^{-3}$ Gs/Oe

Następuje tu wyraźne przesunięcie maksymalnych wartości podatności magnetycznej w lewo - w porównaniu z wynikami rys. 14 oraz osiągnięto większe wartości podatności magnetycznej przy niższych stężeniach NaOH (rys. 15).

Na rys. 16, 17, 18 przedstawiono zdjęcia mikroskopowe utlenionych próbek żugowania kolejno 2%, 6% i 14% roztworem NaOH.



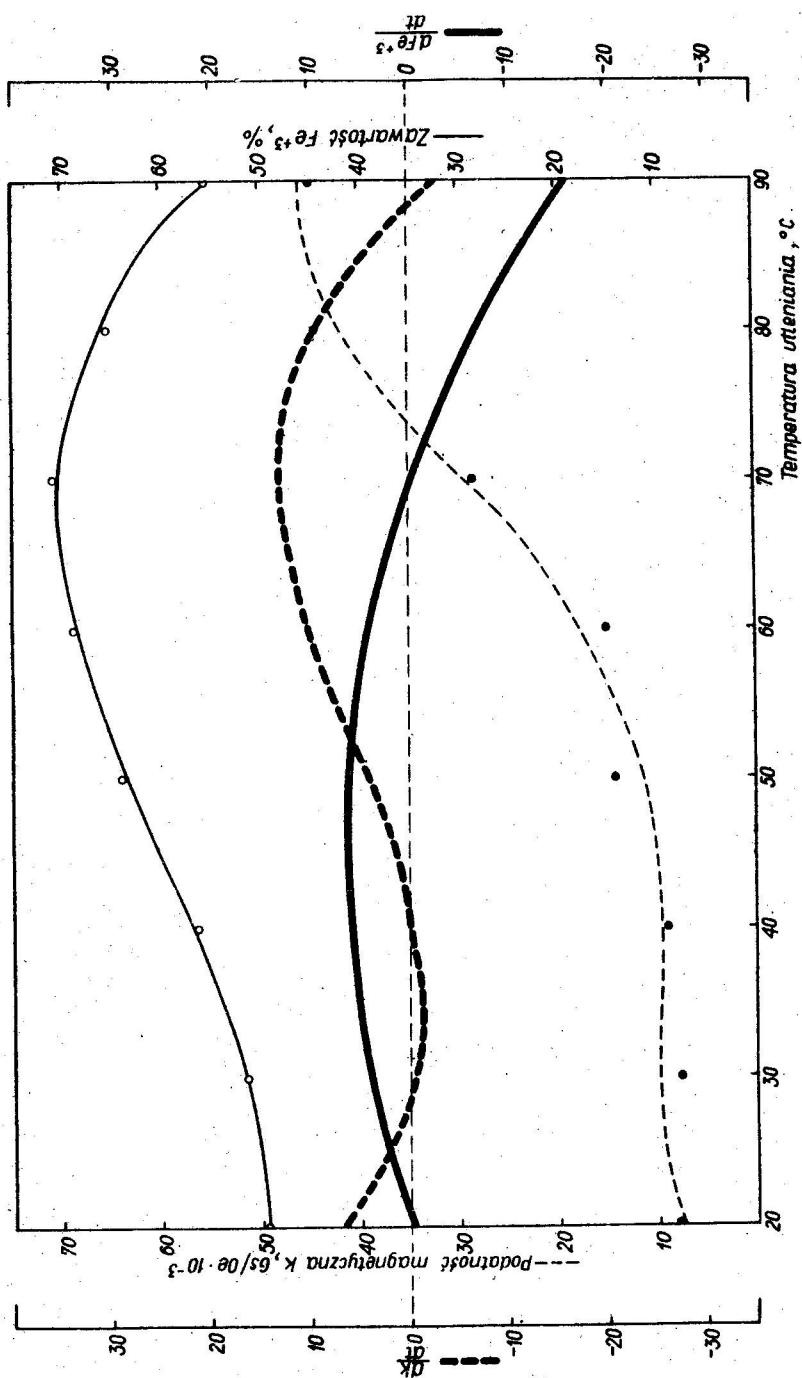
Rys. 19. Wpływ temperatury utleniania na ilość powstałego Fe^{+3} oraz podatność magnetyczną. Czas utleniania 10 min., przepływ powietrza - 40 l/godz.

Wpływ temperatury na zmianę podatności magnetycznej
syderytu

Na rys. 19 przedstawiono wyniki doświadczeń nad wpływem temperatury utleniania (przepływ powietrza 40 l/h, czas napowietrzania 10 min.) na podatność magnetyczną i zawartość Fe^{+3} . Na rys. 20 zamieszczono analogiczne wyniki dla czasu napowietrzania wynoszącego 20 min. Liniami grubymi przedstawiono pochodną $\frac{d\text{Fe}^{+3}}{dt}$. Krzywe te na obu rysunkach mają zbliżony charakter i osiągają maksimum przy około 50°C . Krzywe $\frac{dk}{dt}$ osiągają na obu rysunkach maksimum przy około 70°C .

4. Omówienie wyników

Na rys. 8 i 9 pokazano wpływ prędkości utleniania na podatność magnetyczną. Z rysunków tych widać, że o podatności nie decyduje ilość żelaza Fe^{+3} lecz prędkość utleniania w powiązaniu z ilością żelaza. Rentgenogramy (rys. 10 i 12) potwierdzają, że na powierzchniach o wysokiej podatności występuje przede wszystkim $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (lub Fe_3O_4). Powierzchnie utleniane zbyt gwałtownie zawierają również $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (rys. 11 i 13). Wyniki te sugerują, że na powierzchni ziarn syderytu rozłożonych działaniem wodorotlenku sodu, powstaje z pewną prędkością warstewka magnetycznego $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Doprowadzanie tlenu ze zbyt dużą prędkością przekradzającą możliwości formowania $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powoduje najprawdopodobniej powstawanie warstewki $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, która w badanych warunkach obniża podatność. W doświadczeniach obserwowano dodatni wpływ wzrostu ilości żelaza trójwartościowego na zwiększenie podatności magnetycznej w przypadku prędkości utleniania wynoszącej nie więcej niż $0,5 - 0,6 \text{ Fe}^{+3}/\text{min}$. Wyniki zamieszczone na rys. 19 i 20 wydają się również potwierdzać ujemny wpływ zwiększania prędkości utleniania na podatność. Krzywa $\frac{dk}{dt}$ osiąga minimum dla warunków, dla których na krzywej $\frac{d\text{Fe}^{+3}}{dt}$ obserwuje się maksimum. Podatność nie ulega zasadniczym zmianom w zakresie temperatur od 20° do 50°C , rośnie wyraźnie osiągając swoje maksymalne wartości dla temperatur powyżej 80°C . Maksymalne ilości Fe^{+3} osiągane są w temperaturze około 65°C . Dalszy wzrost podatności magnetycznej powyżej temperatury odpowiadającej maksymalnym zawartościom żelaza (około 65°C) sugeruje powstawanie magnetytu.



Rys. 20. Wpływ temperatury utleniania na ilość powstałego Fe^{+3} oraz podatność magnetyczną. Czas utleniania 20 min., przepływ powietrza - 40 l/godz.

LITERATURA

- ¹B. Barczyk: Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej - Górnictwo, z. 41, 1969.
- ²M. Boucrant, R. Koskas, J. Michard: Study of the beneficiation of certain Lorraine iron ores by megnetizing roasting. 6th Intern.Mineral. Proc. Congress (Cannes 1963), Pergamon Press, Oxford 1965, s.425.
- ³A.J. Achliustina: Gornyj Żurnal, Nr 8, 1968 s.60.
- ⁴V. Hencel: Complex treatment of Slovakian siderites. 6th Intern.Mineral Proc. Congress (Cannes 1963), Pergamon Press, Oxford 1965, s.483.
- ⁵R. Krukiewicz, S. Zieliński: Sprawozdanie IMŻ, Nr 120, 1968.
- ⁶R. Krukiewicz, K. Motykiewicz: Sprawozdanie IMŻ, Nr 239, 1969.
- ⁷R. Krukiewicz, K. Motykiewicz: Rudy Żelaza, t. 13, Nr 56, 1969 s.1.
- ⁸R. Krukiewicz, K. Motykiewicz: Sprawozdanie IMŻ, Nr 360. 1970.
- ⁹R. Krukiewicz i inni: Prace Instytutu Hutnictwa, Nr 6, 1968.