

Zmena magnetických vlastností minerálov a rúd po ich mikrovlnnom ohreve

Ingrid Murová¹, Michal Lovás¹, Štefan Jakabský¹, Jaroslav Briančin² a Eva Boldížarová¹

The change of magnetic properties of minerals and rocks after their microwave heating

The possibility of microwaves utilisation in drying processes of different materials (e.g. wood, textiles, coffee, paper), treating of synthetics, glass and ceramic materials, vulcanisation of gum, melting of ferrous and non-ferrous ores, intensification processes of disintegration of raw materials, desulphurization of coal as well as in processes of disposing hazardous wastes is studied. The presented paper describes the influence of microwave radiation on the change of magnetic properties of minerals and ores. The modification of magnetic properties of valuable components of irradiated ores increases the efficiency of process of their magnetic separation. Changes of magnetic properties of samples were evaluated by measuring the magnetic susceptibility and by X-ray diffraction analysis before and after their microwave heating.

Thermal pretreatment of weakly magnetic ores by applying of microwave radiation is tested on the samples of iron spathic ore from the Rudňany deposit (25.1 % of Fe, 5.1 % of SiO₂) and the Nižná Slaná ore (31.1 % of Fe, 9.6 % of SiO₂). The influence of microwave on a rate of change of iron spathic ore to magnetite depending on the time of heating was observed for a grain size of 0.5 – 1 mm at a constant oven output of 900 W. The weight of tested samples was 100 g. After 10 min. of heating, an essential change of magnetic properties of ore samples from both deposits occurs and after 15 min. a rapid growth of magnetic susceptibility value is observed. This fact testifies about an intensive decomposition of siderite. The achieved values of magnetic susceptibility, results of chemical analyses as well as the X-ray diffraction records of irradiated samples confirmed the formation of new strongly magnetic mineral phases. Finally, after 40 min. of heating, a sintering of grains resulting in agglomerates, accompanied by molten mass creation, were observed.

Key words: magnetic properties, microwave heating, siderite.

Úvod

Podstatou úpravy nerastných surovín je rozdrúžovanie, t.j. oddeľovanie úžitkových nerastov od jaloviny využitím ich rozdielnych fyzikálnych vlastností (Dinter, 1957). Pri magnetickom rozdrúžovaní sa využívajú rozdielne magnetické vlastnosti upravovaných rúd. Magnetické rozdrúžovanie slabomagnetických železných rúd je limitované hodnotou magnetickej sily, ktorú môžu zabezpečiť vysokointenzitné magnetické separátory. Alternatívnou cestou náhrady ekonomicky veľmi nákladnej výroby týchto druhov magnetických separátorov je modifikácia magnetických vlastností rúd a minerálov selektívnym zvýšením magnetickej susceptibility úžitkových zložiek upravovaných surovín, ktorú je možné zabezpečiť prostredníctvom fázových zmien vyvolaných napr. magnetizačným pražením, chemickou alebo elektrochemickou predúpravou (Jakabský, 1991; Lovás, 1995) a ožarovaním urýchlenými elektrónmi (Zaťko, 1987). Perspektívnou metódou zabezpečujúcou termickú dekompozíciu železoobsahujúcich minerálov za účelom zvýšenia ich magnetickej susceptibility môže byť aj metóda ohrevu mikrovlnným žiarením (Klingman, 2000).

Experimentálna časť

Vplyv mikrovln na zmenu magnetických vlastností bol sledovaný u vzoriek vybraných čistých minerálov. Vzorky zrnitosti 0,2 – 0,5 mm boli ožarované pri výkone 900 W v laboratórnej mikrovlnnej piecke Whirlpool AVM 434. Teplota bola meraná počas mikrovlnného ohrevu bezkontaktným teplomerom. Zmena magnetických vlastností bola hodnotená meraním magnetickej susceptibility vzoriek na prístroji KAPPABRIDGE KLY – 2, Geofyzika Brno, v magnetickom poli intenzity 300 A.m⁻¹ s homogenitou 0,2 %, pri frekvencii 920 Hz pred a po mikrovlnnom ohreve minerálov. Namerané hodnoty sú uvedené v tab.1. Po mikrovlnnom ohreve sledovaných vzoriek bolo pozorované zvýšenie ich magnetickej vlastnosti.

Predúprava slabomagnetických rúd pôsobením mikrovlnného žiarenia bola odskúšaná na vzorkách sideritovej rudy z lokality Rudňany (25,1 % Fe; 5,1 % SiO₂) a Nižná Slaná (31,1 % Fe; 9,6 % SiO₂). Cieľom termickej úpravy sideritových rúd je prevod slabomagnetických oxidov železa na magnetické oxidy. Z prírodných železných minerálov je silnemagnetický len magnetit Fe₃O₄ , ktorý má kubickú, plošne centrovanú mriežku. Oxidáciou magnetitu pri teplote 220 až 550 °C vzniká γ-Fe₂O₃ – maghemit, ktorý si zachováva kryštalickú mriežku a magnetické vlastnosti magnetitu. Z hľadiska štruktúry je maghemit považovaný za de-

¹Ing. Ingrid Murová, RNDr. Michal Lovás, PhD., Ing. Štefan Jakabský, PhD., RNDr. Eva Boldížarová, PhD., Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice, e-mail: murova@saske.sk , lovasm@saske.sk

²RNDr. Jaroslav Briančin, PhD., Ústav materiálového výskumu SAV, Watsonova 47, 043 53 Košice
(Recenzované, revidovaná verzia dodaná do 10.12.2001)

fektný magnetit s prebytkom kyslíka, ktorý vzniká pri redukčno-oxidačnom pražení. V prírode sa vyskytujúce minerály hematit α - Fe_2O_3 a siderit FeCO_3 patria medzi paramagnetické minerály.

Účelom magnetizačného praženia je teda previesť paramagnetické minerály na feromagnetické, a to buď na magnetit alebo maghemit (Leško, 1989). Dôkladný rozklad sideritu a prednostnú tvorbu magnetitu môžu zabezpečovať optimálne atmosférické a teplotné podmienky výpalu. Pri fázových premenách dochádza aj k zmene fyzikálnych vlastností materiálu. Jednou z veličín, ktorá sa pri pražení mení je magnetická susceptibilita (čistý siderit $\kappa = 140 - 600 \times 10^{-6}$ j.SI, magnetit $\kappa = 104\ 000 - 520\ 000 \times 10^{-6}$ j.SI). Keďže medzi susceptibilitami sideritu a magnetitu je výrazný rozdiel, možno sledovaním tejto veličiny posudzovať kvalitu fázovej premeny, teda aj kvalitu praženia (Jakabský, 1991).

Tab.1. Magnetická susceptibilita vzoriek pred a po mikrovlnnom ohreve.

Tab.1. Magnetic susceptibility of samples before and after microwave

heating.

MINERÁL	MAGNETICKÁ SUSCEPTIBILITA $\kappa \cdot 10^{-6}$ [j.SI] pred ohrevom	ČAS OHREUV [min]	MAGNETICKÁ SUSCEPTIBILITA $\kappa \cdot 10^{-6}$ [j.SI] po ohreve	ČAS OHREUV [min]	MAGNETICKÁ SUSCEPTIBILITA $\kappa \cdot 10^{-6}$ [j.SI] po ohreve
Hematit	605,9	1	1 729,4	5,0	48 821,5
Chalkopyrit	259,3	1	123 786,2	1,5	187 238,5
Magnetit	276 496,4	1	279 227,9	1,5	345 646,2
Siderit	995,9	1	1 015,4	10,0	7 924,3
Tetraedrit	347,6	1	3 064,6	7,0	128 807,3

Mikrovlnný ohrev sideritových rúd bol realizovaný v mikrovlnnej peci Whirlpool AVM 434. Rovnomerný ohrev ožarovaných vzoriek bol zabezpečený miešaním vsádzky vibračným miešadlom. Vplyv mikrovln na stupeň premeny sideritových rúd na magnetit v závislosti na čase ohrevu bol sledovaný na vzorkách zrnitostnej triedy 0,5 - 1 mm, pri konštantnom výkone pece 900 W, navážka vzoriek bola 100 g. Vzorky rudnianskej sideritovej rudy boli ožarované 3, 7, 10 a 15 min, vzorky nižnoslanskej sideritovej rudy boli ožarované 4, 6, 8, 10, 12, 15, 30 a 40 min. U vzorky ožarovanej počas 40 min nebolo zabezpečené miešanie vsádzky. Vzorka bola ohrievaná v keramickom kelímku, ktorý bol umiestnený v izolačnom kryte, aby nedochádzalo k ochladzovaniu vsádzky. Vznik silnemagnetických fáz bol sledovaný meraním magnetickej susceptibility. Namerané hodnoty magnetickej susceptibility a výsledky chemických analýz jednotlivých ožarovaných vzoriek sú uvedené v tabuľkách 2 a 3.

Tab.2. Magnetická susceptibilita a chemická analýza sideritovej rudy (Rudňany).

Tab.2. Magnetic susceptibility and chemical analysis of siderite ore (Rudňany).

MIKROVLNNÝ OHREV [min]	OBSAH PRVKOV [%]			MAGNETICKÁ SUSCEPTIBILITA $\kappa \cdot 10^{-6}$ [j.SI]
	Fe _{celk}	Fe ²⁺	Fe ³⁺	
-	25,1	22,9	2,2	782,3
3	25,1	22,6	2,5	805,4
7	25,2	20,5	4,7	8 926,2
10	27,2	18,4	8,8	27 058,9
15	33,9	21,8	12,1	217 565,6

Z porovnania hodnôt magnetickej susceptibility základnej vzorky sideritovej rudy s mikrovlnne ožiarenými vzorkami vyplýva, že k podstatnej zmene magnetických vlastností dochádza po 10 min ohrevu. Po 15 min bol pozorovaný prudký nárast hodnoty magnetickej susceptibility, čo svedčí o intenzívnom rozklade sideritu.

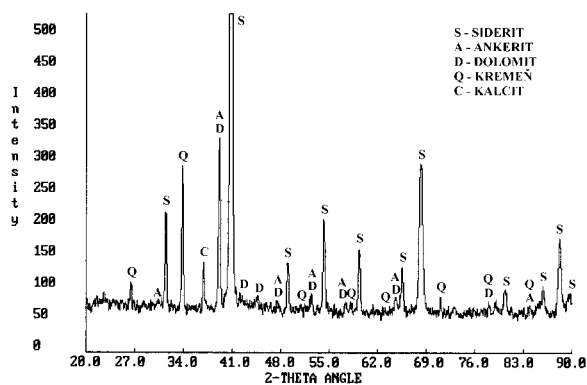
Tab.3. Magnetická susceptibilita a chemická analýza sideritovej rudy (Nižná Slaná).

Tab.3. Magnetic susceptibility and chemical analysis of siderite ore (Nižná Slaná).

MIKROVLNNÝ OHREV [min]	OBSAH PRVKOV [%]			MAGNETICKÁ SUSCEPTIBILITA $\kappa \cdot 10^{-6}$ [j.SI]
	Fe _{celk}	Fe ²⁺	Fe ³⁺	
-	31,1	26,6	4,5	947,6
4	31,1	27,0	4,1	1 036,2
6	31,2	28,5	2,7	2 655,1
8	31,7	28,1	3,6	8 107,4
10	32,5	25,7	6,8	28 736,6
12	33,4	25,7	6,8	48 909,8
15	37,2	14,0	23,2	140 870,8
30	45,6	17,0	28,6	324 795,7

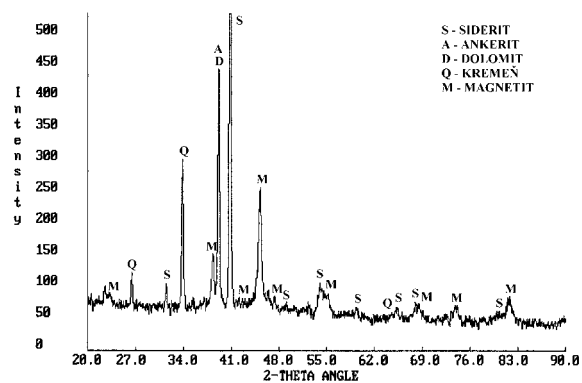
Stupeň premeny nižnoslanského sideritu na magnetit má obdobný priebeh. S dobou ohrevu rastie obsah celkového železa a úmerne aj hodnota magnetickej susceptibility.

Vybrané vzorky nižnoslanskej sideritovej rudy boli podrobené RTG difrakčnej analýze. Zistilo sa, že na vzorkách ožarovaných 4 a 6 min ešte nedochádza k fázovej premene, čo potvrdzujú aj namerané hodnoty magnetickej susceptibility. K prudkému nárastu dochádza pri 10 až 15 min ožarovania, čo svedčí o vzniku magnetických fáz magnetitu a maghemitu. Rozlíšenie týchto magnetických fáz aplikovanou RTG difrakčnou analýzou je veľmi obtiažne z dôvodu prelínania sa difrakčných línií odpovedajúcich jednotlivým minerálom. Difraktogramy sledovaných vzoriek sú znázornené na obr. 1 a 2.



Obr.1. RTG záznam základnej vzorky sideritovej rudy (Nižná Slaná).

Fig.1. X - ray analysis of basic sample of siderite ore (Nižná Slaná).



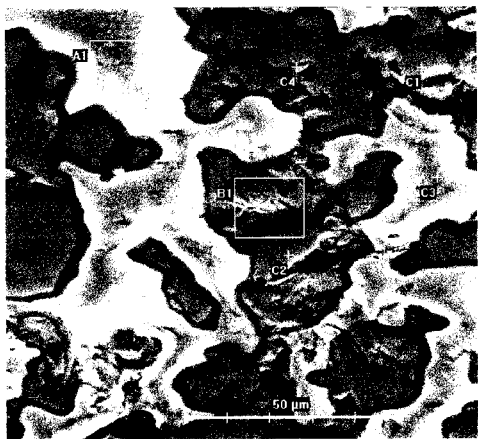
Obr.2. RTG záznam sideritovej rudy po 15 min ožarovania v mikrovlnnej peci.

Fig. 2. X - ray analysis of siderite ore after 15 min heating in the microwave oven.

Na obr.1 je RTG záznam základnej vzorky. Vo vzorke boli určené tieto minerálne fázy: siderit, ktorý dominuje vo vzorke, ankerit spolu s dolomitom, kremeň a v menšom množstve kalcit. Po 10 min mikrovlnného ožarovania boli RTG analýzou vo vzorke sideritovej rudy určené minerály: siderit, ankerit, dolomit, kremeň, kalcit, magnetit.

Na obr. 2 je RTG záznam po 15 min ožarovania sideritu v mikrovlnnej peci. Bol pozorovaný zreteľný pokles intenzity difrakčných čiar sideritu a nárast intenzity difrakčných čiar magnetitu. Vo vzorke je ešte prítomný ankerit, dolomit a kremeň. Po 30 min mikrovlnného ožarovania bolo RTG analýzou zistené, že vo vzorke dominuje magnetit, v malom množstve je prítomný wüstit, v mieste hlavnej línie sideritu bola v pozadí ešte identifikovaná difrakčná línia veľmi nízkej intenzity. Na základe chemických analýz a RTG difraktogramov možno siderit považovať prakticky za rozložený.

V procese mikrovlnného ohrevu sideritovej rudy (Nižná Slaná) zrnitosti 0,5-1 mm počas 40 min bolo pozorované spečenie zrn do väčšieho kusu – aglomerátu, doprevádzané vznikom taveniny. Bol badateľný vznik taveniny medzi zrnami ožarovanej vzorky a úplné roztavenie spodnej časti vzorky (aglomeračná tavenina). Z literatúry je známe, že podstatou aglomerácie je ohrev drobnozrnných rúd na teplotu, pri ktorej sa zrná vzájomne spájajú a vytvárajú spečenec–aglomerát, s rovnomerne alebo nerovnomerne rozloženými pórami a duti

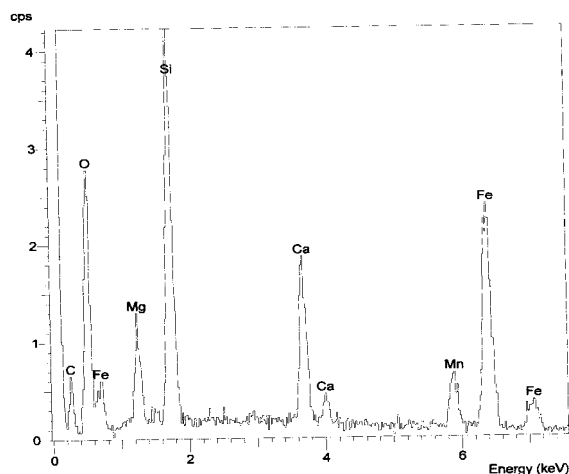


Obr.3. Mikroskopická snímka aglomeračnej taveniny po mikrovlnnom ohreve sideritu.

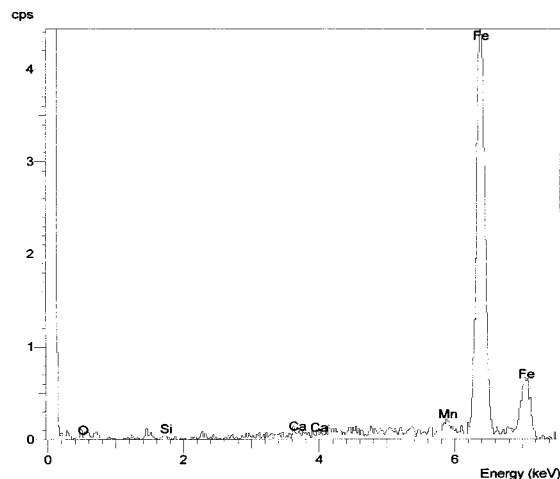
Fig.3. Microphotograph of smelt after microwave heating of siderite.

a dutinami (Leško, 1989). Vzorka aglomeračnej taveniny bola podrobená chemickej analýze a EDX lokálnej mikroanalýze prvkov. Mikroskopický snímok aglomeračnej taveniny poukazuje na prítomnosť dvoch hlavných fáz (obr.3). V sledovanej vzorke bola v jednotlivých vyznačených bodoch a ploškách zisťovaná prítomnosť prvkov. Lokálnou prvkovou mikroanalýzou bolo zistené, že svetlé miesta dokumentované plochou A1 a bodom C3 reprezentujú oxidickú povahu fázy, tvorenú komplexnými oxidmi na báze prvkov Si, Fe, Ca, Mg, a Mn (obr.4). Tmavé miesta dokumentované plochou B1

a bodom C2 poukazujú na prítomnosť dominujúceho metalického železa doprevádzaného prvkami Mn, v nepatrnom množstve Ca a Si (obr.5). Prítomnosť metalického železa, bola potvrdená aj chemickou analýzou, ktorou bol zistený obsah Fe_{celk} 45,4 %, Fe_{kov} 7,1 %, SiO_2 15,5 %.



Obr. 4. EDX prvková mikroanalýza odpovedajúca bodu C3.
Fig. 4. EDX elementary microanalysis (point C3).



Obr. 5. EDX prvková mikroanalýza odpovedajúca bodu C2.
Fig. 5. EDX elementary microanalysis (point C2).

Záver

Vplyv mikrovlnného žiarenia na zmenu magnetických vlastností bol odskúšaný na vzorkách rudnianskej a nižnoslanskej sideritovej rudy. Stupeň premeny slabomagnetických úžitkových zložiek ožarovaných rúd v závislosti na čase mikrovlnného ohrevu bol hodnotený meraním magnetickej susceptibility. V prípade rudnianskej sideritovej rudy bola po 15 min ohrevu dosiahnutá hodnota magnetickej susceptibility $217\,565,6 \cdot 10^{-6}$ j. SI. Vo vzorke sideritovej rudy z Nižnej Slanej bol po 30 min ožarovania stanovený obsah Fe_{celk} 45,6 %, nameraná hodnota magnetickej susceptibility bola $324\,795,7 \cdot 10^{-6}$ j.SI. Dosiahnuté hodnoty magnetickej susceptibility, výsledky chemických analýz, ako aj difraktogramy ožarených vzoriek potvrdili vznik nových silnemagnetických fáz. Po 40 min mikrovlnného ožarovania nižnoslanskej sideritovej rudy bol pozorovaný vznik aglomerátu, doprevádzaný natavením vzorky. Lokálna mikroanalýza prvkov potvrdila prítomnosť metalického železa vo vzorke taveniny.

Príspevok vznikol v rámci riešenia grantového projektu VEGA č. 2/6102/99.

Literatúra

- DINTER, O. 1957: *Úprava nerostných surovín*. SNTL Praha.
- JAKABSKÝ, Š. a kol. 1991: Teoreticko-technické riešenie technologického sledovania premeny sideritu na magnetit pri magnetizačnom pražení. *Správa Banický ústav SAV, Košice*.
- KINGMAN, S. W., ROWSON, N.A. 2000: The Effect of Microwave Radiation on the Magnetic Properties of Minerals. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, Vol. 35, 3, 145-150.
- LEŠKO, M. 1989: *Tepelné spracovanie nerostných surovín*. Edičné stredisko TU Košice.
- LOVÁS, M., MUROVÁ, I., BOLDIŽÁROVÁ, E. 1995: Vplyv mikrovlnného žiarenia na zmenu magnetických vlastností minerálov. In: *Zb. Medz. konf. Nové trendy v úpravníctví*, VŠB, TU Ostrava, 116-122.
- ZAŤKO, S., JAKABSKÝ, Š., BOČKAREV, G.R. 1987: Vplyv urýchlených elektrónov na zmenu magnetických vlastností rudnianskej rudy. In: *Zb. Symp. Hornícka Příbram vo vede a technike*, 59-68.