УДК 666.965.2

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ CAO–SIO_2–H_2O В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ

Шаповалов Н.А., Бушуева Н.П., Панова О.А.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, e-mail: px_2011@list.ru

Для использования вскрышных пород железорудных месторождений и отходов ГОКов, содержащих сульфидные минералы, в производстве силикатных материалов необходимо исследовать возможность процессов окисления, гидратации, взаимодействия их в смеси CaO–SiO_2–H_2O. Метаморфические сланцы – это скальные вскрышные породы, включающие сульфидсодержащие минералы: пирит, марказит, халькопирит, при окислении которых образуется Fe_2O_3. В отходах ГОКов присутствуют оксиды железа в различном валентном состоянии. Установлено, что участие пирита в процессах твердения в силикатных смесях определяется значением окислительного потенциала системы; взаимодействие идет только по поверхности зерна с образованием гидроферрита кальция $3CaO{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}H_2O$. Появление в результате окисления пирита FeS_2 сульфат ионов SO_4^{2-} ускоряет растворение гидроксида кальция в гидротермальных условиях, способствует образованию гидросиликатов кальция. Все это в совокупности приведет к улучшению качества силикатных изделий.

Ключевые слова: железосодержащие минералы, пирит, сульфид железа, окисление, взаимодействие, известь, силикатные смеси, гидротермальные условия

FEATURES OF PROCESSES OF INTERACTION IN SYSTEM CAO–SIO_2–H_2O IN THE PRESENCE OF SOME FERRIFEROUS MINERALS

Shapovalov N.A. Bushueva N.P., Panova O.A.

The Belgorod state technological university of V.G. Shukhov, Belgorod, e-mail: px_2011@list.ru

For use of overburden breeds of iron ore fields and waste MCC containing sulphidic minerals, in production of silicate materials it is necessary to investigate possibility of processes of oxidation, hydration, their interaction in a mix of CaO -SiO_2-H_2O. Metamorphic slates are rocky overburden breeds contain sulfidsoderzhashchy minerals: pyrites, marcasite, chalcopyrite at which oxidation Fe_2O_3 is formed. In waste MMC there are iron oxides at a various valent condition. It is established, participation of pyrites in curing processes in silicate mixes is defined by value of oxidizing capacity of system; interaction goes only on a grain surface with formation of hydroferrite of $3CaO{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}H_2O$. Emergence as a result of FeS_2 pyrites oxidation sulfate of ions SO_4^{2-}-accelerates dissolution of hydroxide of calcium in hydrothermal conditions, promotes formation of hydrosilicates of calcium. All this in aggregate will lead to improvement of quality of silicate products.

Keyworlds: ferriferous minerals, pyrites, iron sulfide, oxidation, interaction, lime, silicate mixes, hydrothermal conditions

Использование отходов ГОКов при производстве обжиговых вяжущих [8, 1], изделий автоклавного твердения [3] невозможно без исследования влияния входящих в состав минералов на процессы твердения известково-кварцевой смеси. Поэтому необходимо изучить поведение некоторых железосодержащих сульфидов в гидротермальных условиях, оценить энергетическую возможность протекания реакций окисления, гидратации, взаимодействия, определить, какие в результате этих процессов возникают новообразования и как все это в совокупности скажется на качестве получаемых изделий.

Отсев дробления метаморфических сланцев ГОКов, кроме кварца, слоистых алюмосиликатов содержит сульфиды железа в количестве до 10% (пирит, марказит, халькопирит) [3]. Хвосты мокрой магнитной сепарации железной руды, которые складируются в отвалы, также содержат кварц, некоторое количество биотита (до 10–15%), гематита α-Fe_2O_3. Поведение железосодержащих минералов, особенно сульфидов в силикатных смесях, носит спорный характер.

По данным [2], пирит и марказит относится к минералам, химически неустойчивым к воздействию атмосферы и поровой жидкости цементного камня, способным к окислению и гидратации. На основании диаграмм Eh-pH системы FeS_2–H_2O определена термодинамическая устойчивость пирита в жидкой фазе твердеющего цемента [7].

При температуре 20°C после семисуточного пребывания пирита в воде не наблюдается изменения pH-жидкой фазы, по результатам химического анализа в растворе отсутствуют ионы SO_4^{2-} и железа. Микроскопические исследования и рентгенофазовый анализ свидетельствуют об отсутствии процессов окисления пирита.

При повышении температуры раствора до 100°C при атмосферном давлении наблюдается слабое окисление пирита на поверхности зерен, а при исследовании жидкой фазы тонкоизмельченного пирита

pH среды уменьшается до 4,498, количество SO_4^{2-} в растворе составляет 12,3% в пересчете на SO_3 от общего содержания серы в исходном FeS_2.

В условиях гидротермальной обработки при температуре 200°С и давлении насыщенного пара 1,6 МПа процесс окисления пирита ускоряется, зерна минерала покрываются оксидной пленкой Fe_2O_3. С увеличением количества продуктов окисления, покрывающих зерна исходных минералов, процесс значительно замедляется. В случае мелкодисперсного пирита pH-среды составляет 4,49, количество SO_4^{2-} в жидкой фазе составляет 16,3% в пересчете на SO_3, а Fe^{3+} – 5,07% от содержания железа в исходном пирите.

При использовании концентрированного раствора перекиси водорода наблюдается интенсивное взаимодействие его с FeS_2, которое сопровождается интенсивным выделением тепла. Процесс окисления протекает по механизму:

$$2FeS_2 + 18H_2O + 17O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_4^- + 4SO_4^{2-} + 28OH^-.$$

С увеличением степени несовершенства структуры и дисперсности пирита интенсивность и степень окисления возрастает.

Основу структуры пирита составляет кубическая решетка. Каждый ион двухвалентного железа окружен шестью спаренными ионами $[S_2]^{2-}$ [5]. Спектр пирита представляет собой одинарный симметричный квадрупольный дублет. Мессбауэровские спектры пирита, прошедшего гидротермальную обработку при температуре 100 и 200°С (рис. 1), обнаруживают асимметрию, обусловленную тем, что наблюдается заметное уширение левой компоненты в верхней части, кроме того, существует и интегральная асимметрия: отношение интенсивностей левой и правой компонент равно 0,11 ± 0,05.

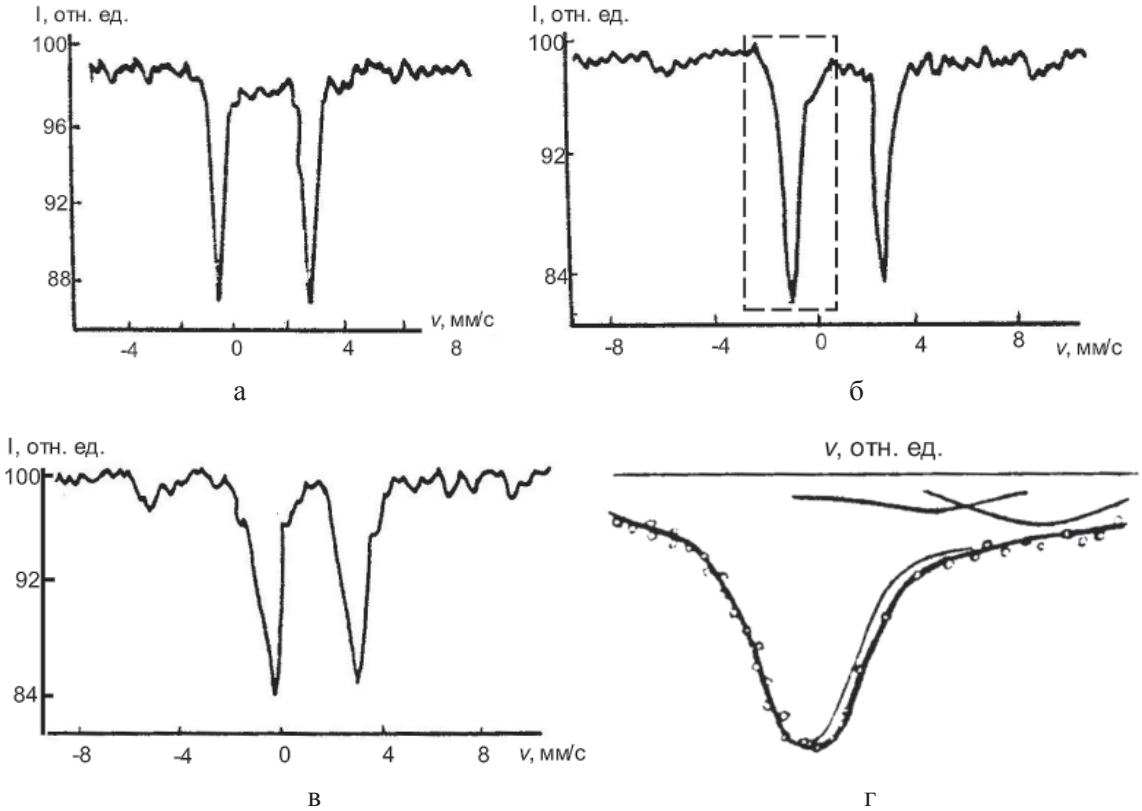

Рис. 1. Мессбауэровские спектры поглощения природного (а), пропаренного (б) и после гидротермальной обработки (в) пирита и разложение участка спектра, заключенного в прямоугольник, на компоненты (г)

Математическая обработка спектров, проведенная на ПК, показала, что эти спектры можно представить в виде суперпозиции двух дублетов, параметры одного из которых соответствуют ионам Fe^{2+}, параметры другого – ионам Fe^{3+} (табл. 1).

Таблица 1

Параметры спектров ЯГР (мм/с)

Номер образеца	Температура обработки, °С	Γ_1	Γ_2	ε_1	ε_2	δ^*_1	δ_2
1	20	0,41	0,41	2,70	–	1,45	–
2	100	0,33	0,41	2,95	0,25	1,50	0,60
3	200	0,33	0,41	2,95	0,33	1,45	0,56

Примечание. * – значения химического сдвига приведены относительно нитропрусида натрия

Содержание Fe^{3+}, определенное по данным ЯГР-спектроскопии и расчета (табл. 2), хорошо согласуются между собой – в среднем различие составляет 0,3 %. В то время как химический анализ дает величину Fe^{3+}, завышенную примерно на 1,5 %. Неточность химического анализа связана с трудностями определения трехвалентного железа в присутствии Fe^{2+}.

Таблица 2

Содержание трехвалентного железа по данным ЯГР-спектроскопии ($Fe^{3+}_{ЯГР}$), химического анализа ($Fe^{3+}_{х.а}$) и расчета по математической модели ($Fe^{3+}_{расч}$)

Номер образеца	$Fe^{3+}_{ЯГР}$	$Fe^{3+}_{х.а}$	$Fe^{3+}_{расч}$
2	0,67	0,70	2,3
3	4,20	3,90	5,1

Анализ ЯГР-спектров проб пирита показал, что спектр пирита представляет собой симметричный квадрупольный дублет. После гидротермальной обработки пирита обнаружено отклонение от симметрии дублета, он становится асимметричным, что вызвано наличием ионов Fe^{3+}.

При исследовании поведения пирита в смеси с известью в гидротермальных условиях определено для молекулярного соотношения $CaO:FeS_2 \leq 2$ после 12 часов выдержки образуются ангидрит, гематит, гидроксид железа. Однако степень окисления мелкодисперсного пирита мала и составляет ~ 27 %.

С целью ускорения процессов окисления и взаимодействия и выявления возможных продуктов реакции в смесь вводили в качестве интенсификатора перекись водорода [6]. После 24 часов гидротермального твердения по результатам рентгенофазового, проведенного при использовании Fe-антикатода (рис. 2) и дифференциально-термического анализа (рис. 3) обнаружены кристаллы гидроферрита C_3FH_6.

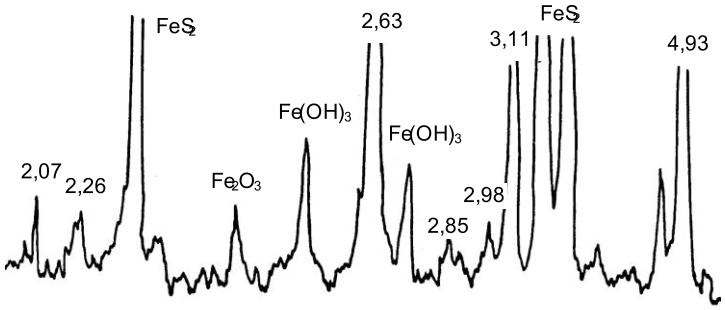

Рис. 2. Рентгенограмма пирита, автоклавированного в смеси $Ca(OH)_2$-FeS_2

Дифракционные максимумы 2,98; 2,26 Å и эндотермические эффекты (–) 120, (–) 185, (–) 330 °С свидетельствуют о наличии высокосульфатной формы гидросульфоферрита кальция $3CaO{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O$, который по своим морфологическим и структурным свойствам аналогичен эттрингиту – сульфоалюминату кальция и при температурах 150–200 °С является неустойчивым соединением [9].

По результатам химического анализа (табл. 3), исходя из расчета по количеству прореагировавших исходных компонентов, новообразования имеют состав $xCaO{\cdot}yFe_2O_3{\cdot}zCaSO_4{\cdot}nH_2O$ близкого к высокосульфатной форме гидросульфоферрита кальция.

Смеси 1-1 и 2-1 автоклавировали по режиму – 2-12-2; смеси 1-2 и 1*-2 – 2-24-2.

Таблица 3

Результаты химического анализа смеси $CaO–FeS_2–H_2O_2$ после гидротермальной обработки при температуре 175 °С

Номер смеси	Содержание $Ca(OH)_2$, %		Содержание FeS_2, %		п.п.п., %	Расчетная формула новообразований $xCaO·yFe_2O_3·zCaSO_4·nH_2O$
	исх.	после автоклав.	исх.	после автоклав.		
1-1	55,16	35,74	44,84	32,70	33,29	$3{,}37CaO·8{,}1Fe_2O_3·27{,}1CaSO_4·nH_2O$
2-1	68,25	40,53	31,75	11,95	47,52	$2{,}5CaO·13{,}2Fe_2O_3·44{,}9CaSO_4·nH_2O$
1-2	55,16	34,85	44,84	32,68	34,02	$4{,}1CaO·8{,}15Fe_2O_3·27{,}4CaSO_4·nH_2O$
1*-2	55,16	7,26	44,84	38,45	38,45	$24{,}51CaO·8{,}34Fe_2O_3·28{,}52CaSO_4·nH_2O$

Примечание. * – использование окислителя.

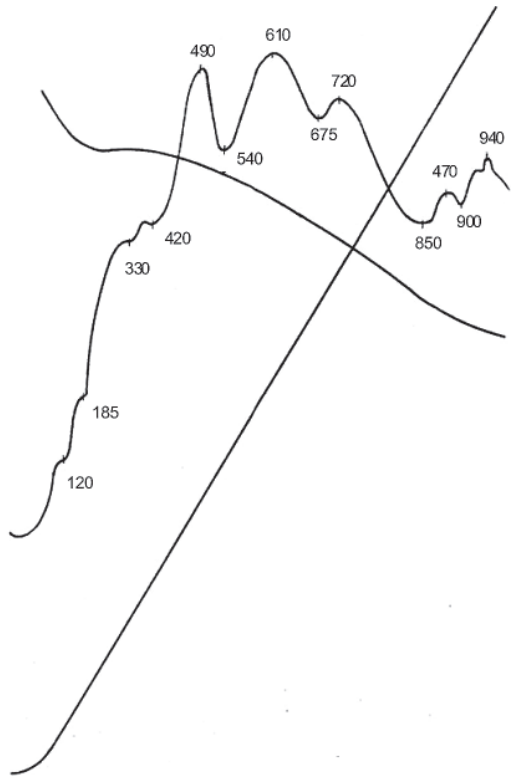

Рис. 3. Термограмма автоклавированной смеси $Ca(OH)_2–FeS_2$ (2-24-2)

Следовательно, при окислении пирита образуются ионы SO_4^{2-} и Fe^{3+}, в присутствии которых (в гидротермальных условиях) ускоряется процесс растворения $Ca(OH)_2$ и образование гидроферритов и гидросульфоферитов кальция.

Исследование поведения пирита в известково-кварцевой смеси проводили в образцах силикатного вяжущего состава $CaO:SiO_2 = 1$, изготовленных с введением различного количества порошкообразного (частицы менее 0,08 мм) либо зернистого пирита (частицы размером 1–3 мм), а также их смеси при определенном соотношении. Введение пирита ограничивали количеством не более 10 %.

Анализ полученных данных (табл. 4) показывает, что с увеличением размера зерен пирита прочность силикатного вяжущего снижается, а увеличение содержания порошка до 5 % приводит к ее повышению. Однако при введении пирита в количестве 7–10 % от массы вяжущего прочность образцов понижается, но абсолютное ее значение близко по значению к прочности вяжущего без добавки.

Добавка пирита способствует появлению сульфат ионов SO_4^{2-} в жидкой фазе, что ускоряет процесс растворения гидроксида кальция $Ca(OH)_2$, а тем самым его взаимодействие с кремнекислотой и образование гидросиликатов кальция. После 4-х часов изотермической выдержки появляется CSH (I), переходящий при длительном автоклавировании в тоберморит. Количество CSH (I) и тоберморита в образцах заметно повышается уже при 1 %-ной добавке пирита. При содержании пирита 7–10 % в образцах после 12 часов автоклавирования обнаруживается безводный ангидрит $CaSO_4$, возможно способствует увеличению доли непрореагировавшего кварца в смеси. В данном случае возможно изоморфное замещение кремнекислородных тетраэдров на сульфат ионы в решетке гидросиликата кальция [4].

Микроскопический анализ автоклавированной смеси $CaO-SiO_2-FeS_2-H_2O$ [6] свидетельствует о том, что основная часть пирита ($n = 6{,}22$) сохраняет свою структуру. Окисление возможно только на поверхности зерна. На отдельных участках (увеличение (×288)) видны волокнистые скопления ($n = 1{,}53$-$1{,}54$), что можно отнести к низкоосновному гидросиликату CSH (I). На границе частиц пирита с известкого-кварцевым вяжущим встречаются кристаллы Fe_2O_3, $Fe(OH)_3$ и очень редко C_3FH_6. Новообразований состава $C_3FCS_3H_{32}$ не обнаружено.

Таблица 4

Свойства известково-кварцевого вяжущего автоклавного твердения с добавкой пирита

Добавка пирита, %		Содержание $Ca(OH)_{2своб.}$, %	Нерастворим. остаток, %	п.п.п., %	Прочность при сжатии, МПа
менее 0,08 мм	частицы 1–3 мм				
1	2	3	4	5	6
–	–	1,90	8,65	10,86	48,5
1	–	1,48	8,50	11,45	50,8
3	–	1,23	8,21	9,48	53,6
5	–	1,10	7,67	8,95	54,7
7	–	1,03	7,60	8,80	52,0
10	–	1,00	7,45	9,51	44,3
–	1	1,95	9,60	11,30	43,0
–	3	1,98	10,1	12,72	40,3
–	5	2,50	10,5	12,50	39,6
–	7	3,30	11,0	11,93	37,9
–	10	4,50	15,4	11,57	37,5
1	3	2,33	9,15	12,45	44,6
4	1	0,80	8,12	10,40	54,5

Следовательно, возможность процесса взаимодействия пирита в силикатных смесях определяется окислительным потенциалом системы. Окисление пирита может привести к улучшению свойств силикатных изделий. Взаимодействие идет по поверхности зерна, фазовый состав новообразований зоны контакта – кальциевые гидраты C_3FH_6, возможно образование гидроксида и оксида железа.

Список литературы

1. А.с. СССР № 1655946. Бушуева Н.П., Воробьев Х.С., Соколовский В.А., Кудеярова Н.П. Вяжущее для изготовления изделий автоклавного твердения. – 1991. Бюл. № 22.
2. Бабушкин В.И., Коломацкий А.С., Толстой А.Д. Процессы взаимодействия пирита заполнителей с твердеющим цементом // Коррозия и первичная защита бетона: тез. докл. конф. – М., 1983. – С. 61–62.
3. Бушуева Н.П., Воробьев Х.С., Кудеярова Н.П. О возможности использования метаморфических сланцев КМА в производстве силикатного кирпича // Строительные материалы. – 1986. – № 11. С. 14–16.
4. Бушуева Н.П., Кудеярова Н.П., Нестерова Л.Л. Микроскопические исследования твердения при введении пирита // Энергосберегающая технология строительных материалов: сб. тр. БТИСМ. – Белгород, 1988. – С. 41–42.
5. Киселев М.Ю. Механизм и кинетика растворения пирита методом электрохимической хлоринации // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2010. – № 4. – С. 101–104.
6. Соболев А.Е. Кинетика взаимодействия пирита с пероксидом водорода // Химия и хим. технология: VIII Региональные Каргипкие чтения. Областная научно-техническая конференция молодых ученых. – Тверь, 2001. – С. 38.
7. Чаманский К. Растворимость сульфидов в водных растворах // Проблемы эндогенных месторождений. – М.: Недра, 1960. – Вып. 1. – С. 59–80.
8. Шаповалов Н.А., Бушуева Н.П., Панова О.А. Влияние железосодержащих минералов на процесс образования двухкальциевого силиката / Н.А. Шаповалов, Н.П. Бушуева, О.А. Панова // Технические науки – от теории к практике: материалы XXI международной заочной научно-практической конференции. (15 мая 2013 г.). – Новосибирск: Изд. «СибАК», 2013. – С. 146–152.
9. Шауман Э. Внедрение сульфат-ионов в кристаллическую решетку 11Å тоберморита // 6 Международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 2. – Кн. 1. – С. 220–223.

References

1. C.c. SSSR № 1655946. Bushueva N.P., Vorob'ev Kh.S., SokolovskiyV.A., Kudeyarova N.P. Vyazhuschee dlya izgotovleniya izdeliy avtoklavnogo tverdeniya // 1991. Byul. no. 22.
2. Babushkin V.I., Kolomatskiy A.S., Tolstoy A.D. Protsessy vzaimodeystviya pirita zapolniteley s tverdeyuschim tsementom / V.I. Babushkin, A.S. Kolomatskiy, A.D. Tolstoy // Tez. dokl. kohf. «Korroziya i pervichnaya zaschita betona». M., 1983. pp. 61–62.
3. Bushueva N.P., Vorob'ev Kh.S., Kudeyarova N.P. O vozmozhnosti ispolzovaniya metamorficheskikh slantsev KMA v proizvodstve silikatnogo kirpicha / N.P. Bushueva, Kh.S. Vorob'ev, N.P. Kudeyarova // Stroitelnye materiali. 1986. no. 11. pp. 14-16.
4. Bushueva N.P., Kudeyarova N.P., Nesterova L.L. Mikroskopicheskie issledovaniya tverdeniya pri vvedenii pirita / N.P. Bushueva, N.P. Kudeyarova, L.L. Nesterova // Sb. tr. BTISM «Energosberegayuschaya technologiya stroitelnykh materialov». Belgorod, 1988. pp. 41–42.
5. Kiselev M.Yu. Mekhanizm i kinetika rastvoreniya pirita metodom elektrokhimicheskoy khlorinatsii // Izvestiya vysshykh uchebnykh zavedeniy. Gornyy zhurnal. 2010. no. 4. pp. 101–104.
6. Sobolev A.E. Kinetika vzaimodeystviya pirita s peroksidom vodoroda // VIII Regionalnye Kargipkie chteniya. Oblastnaya nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya molodykh uchenykh «Khimiya i khim. tekhnologiya». Tver', 2001. pp. 38.
7. Chamanskiy K. Rastvorimost sulfidov v vodnykh rastvorakh // V kn.: Problemy endogennykh mestorozhdeniy. M.: Nedra, 1960. Vyp. 1. pp. 59–80.
8. Shapovalov N.A., Bushueva N.P., Panova O.A. Vliyanie zhelezosoderzhaschikh mineralov na protsess obrazovaniya dvukhkaltsievogo silikata / N.A. Shapovalov, N.P. Bushueva, O.A. Panova // «Tekhnicheskie nauki – ot teorii к praktike»: materialy XXI mezhdunarodnoy zaochnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. (15 maya 2013 г.). Novosibirsk: Izd. «SibAK», 2013. pp. 146–152.
9. Shauman T. Vnedrenie sulfat-ionov v kristallicheskuyu reshetku 11Å tobermorita // V kn.: 6 Mezhdunarodnyy kongress po khimii tsementa. M.: Stroyizdat, 1976. T. 2. Kn. 1. pp. 220–223

Рецензенты:

Везенцев А.И., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой общей химии Национального исследовательского университета «БелГУ», г. Белгород;

Немец И.И., д.т.н., профессор кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, г. Белгород.

Работа поступила в редакцию 03.06.2013.