

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Бушуева Н.П., канд. техн. наук, доц.,

Панова О.А., ведущий инженер

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

px_2011@list.ru

Алюмо- и алюможелезистые силикаты, имеющие слоистую структуру, содержатся в отходах ГОКов и попутно добываемых породах железорудных месторождений КМА. Исследования термического воздействия на структурные изменения слоистых силикатов позволит оценить их реакционную способность в смеси с оксидом кальция и в дальнейшем определить области использования отходов. Детальное изучение строения мусковита и биотита позволило поэтапно установить температурные интервалы удаления различной структурно-связанной воды, потерю плоскостной формы частиц слюды и ее разрушение. Установлено, интенсивное выделение конституционной воды происходит от 650 до 800 °С, что совпадает с процессом декарбонизации CaCO_3 , который интенсифицируется присутствием ионов щелочных металлов R^+ , выделяемых из межслоевого пространства мусковита и биотита. Образующиеся продукты характеризуются высоко дисперсным состоянием, наличием различных кристаллических дефектов, что способствует повышению реакционной активности к взаимодействию в твердом состоянии с образованием новых фаз – силиката кальция $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, алюминатов, феррита и других.

Ключевые слова: слоистые алюможелезистые силикаты, слюда, биотит, мусковит, структура, двухкальциевый силикат, алюминаты и ферриты кальция.

Введение. Использование отходов флотации хвостов мокрой магнитной сепарации, попутно добываемых пород железорудных месторождений в производстве низкообжигового вяжущего известково-белитового состава [1–4] определяет необходимость исследования влияния отдельных минеральных составляющих в процессе обжига на синтез продукта. Основными фазами, присутствующих в отходах, попутно добываемых породах являются кварц, слоистые алюмо- и алюможелезистые силикаты, магнетит, гематит, пирит. Установлен механизм процессов минералообразования вяжущего в присутствии железосодержащих фаз (магнетита, гематита, пирита) [5, 6]. Слоистые силикаты (слюды) присутствуют в отходах флотации в количестве до 10 %, а в попутно добываемых породах от 35 до 50 %, поэтому необходимо изучить их поведение при термическом воздействии и их влияние на синтез вяжущего.

Методика. Исследования структуры слюды проводили, используя методы физико-химического анализа, а поведение при термическом воздействии с помощью микроскопического и дифференциально-термического методов.

Основная часть. Основой структуры слоистых силикатов являются сетки кремнекислородных тетраэдров. Они располагаются парал-

лельно друг другу и чередуются с плоскими сетками другого состава, образуя пакеты слоёв. Основной элемент структуры слюд – трехслойный пакет, в котором между двумя кремнекислородными $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ или алюмокремнекислородными $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]^{4-}$ тетраэдрами располагается слой октаэдров. В зависимости от того, какими катионами образованы октаэдры различают три- и диоктаэдрические слюды [7].

В минералах биотита и мусковита алюминий представлен как катион, и входит в анионный радикал, например, в мусковите $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. Размер тетраэдров $[\text{AlO}_4]^{5-}$ и его конфигурация иные, чем у групп $[\text{SiO}_4]^{4-}$, характер химических связей также отличен. Поэтому имеется предел замещения Si^{4+} на Al^{3+} .

За счет избыточного заряда пакетов между ними в структуру встраивается слой катионов-компенсаторов. Это могут быть ионы калия, магния. В слоистых алюмосиликатах (мусковита и биотита) роль катиона-компенсатора играет ион калия K^+ . Это двуоктаэдрическая слюда. Калий имеет координационное число 12, он плотно упакован между ионами кислорода, так как имеет равный с ним ионный радиус (по Гольдшмидту радиус иона калия равен $R_{\text{K}^+}=0,133$ нм, а радиус иона кислорода $R_{\text{O}^{2-}}=0,132$ нм; отношение $R_{\text{K}^+}/R_{\text{O}^{2-}}=1$, что идеально отвечает координаци-

онному числу 12). Структура мусковита и биотита представлена на рис. 1.

Кристаллическая структура биотита $K(Mg, Fe)_3[Si_3AlO_{10}] \cdot [OH, F]_2$ состоит из отрицательно заряженных слоев 2:1, которые компенсированы и связаны положительно заряженными катионами (K^+ и Na^+). Слой 2:1 содержит два тетраэдри-

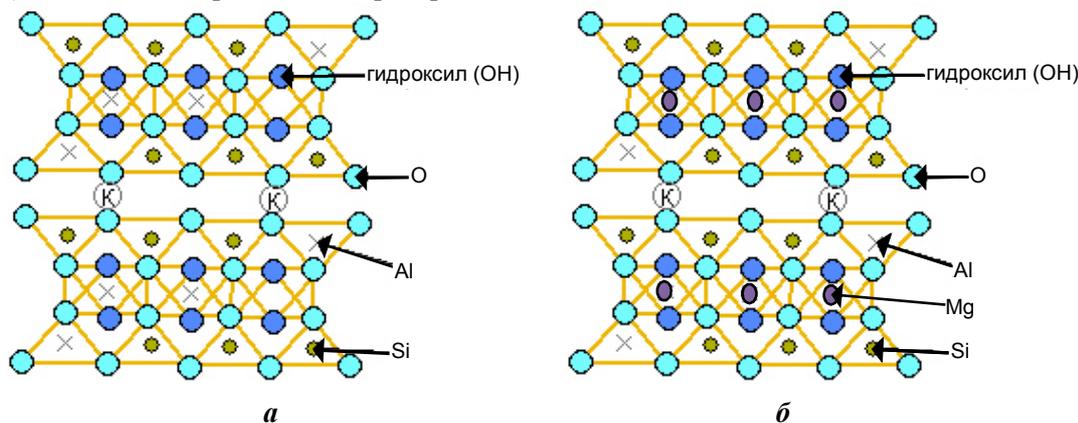


Рис. 1. Структуры слоистых минералов: а – мусковита; б – биотита

Мусковит и биотит обладают ярко выраженной анизотропией свойств (в плоскости спайности и перпендикулярно ей свойства различны). Это объясняется кристаллографическим строением слюдяного пакета.

Известные данные об изменении динамического и статического модуля упругости в направлении перпендикулярной плоскости спайности [8] свидетельствуют о значительных структурных изменениях слюд, образовании дефектов кристаллической решетки при термическом воздействии особенно при температуре выше $700\text{ }^\circ\text{C}$. Например, в кристаллографическом направлении изменение модуля упругости $E_{\text{дин.}}$ составляет от $17,2 \cdot 10^{10}$ до $8,6 \cdot 10^{10}$ н/м², а $E_{\text{сман.}}$ – от $20,0 \cdot 10^{10}$ до $13,9 \cdot 10^{10}$ н/м² [8].

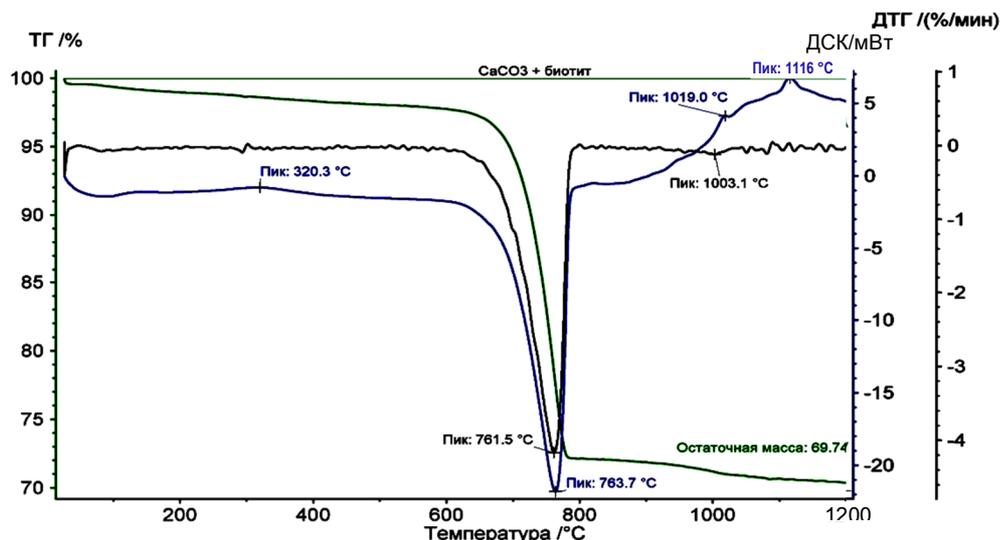
Известно [9], потеря конституционной воды в биотите происходит от 850 до $950\text{ }^\circ\text{C}$. Исследования термического воздействия на структурные изменения мусковита и биотита в интервале температур 760 – $840\text{ }^\circ\text{C}$ показали, происходит удаление гидроксильных (OH^-) групп. В результате интенсивного воздействия тепла образуется водяной пар, который раздвигает листочки слюды, что приводит к потере плоскостной формы частиц. В результате листочки слюды отрываются по большей части своей площади с сохранением связи на выпуклостях деформированных листочков. Внутренние изменения, происходящие в структурной решетке слюды вследствие удаления химически связанной воды, приводят к потере плоскостной формы частиц слюды.

Дифференциально-термический метод исследования свидетельствует о совпадении температурного интервала процесса декарбониза-

ционных и один октаэдрический лист. Три кислорода вершин тетраэдра идет на образование колец, четвертая вершина, направленная по нормали к слою, участвует в образовании смежного октаэдрического листа. В биотите имеет место изоморфизм: $3(Fe, Mg)^{2+} \leftrightarrow 2Al^{3+}$ и $4Al^{3+} \leftrightarrow 3Si^{4+}$.

ции $CaCO_3$ (у мела) 860 – $973\text{ }^\circ\text{C}$ ($-955\text{ }^\circ\text{C}$) и дегидратации слоистых силикатов мусковита и биотита (у биотита 723 – $1010\text{ }^\circ\text{C}$) ($-900\text{ }^\circ\text{C}$). Продукты, образовавшиеся в результате этих процессов, характеризуются наличием несовершенной кристаллической структуры, чрезвычайно малыми размерами зерен (несколько нм), большим количеством дефектов, а следовательно, высокой активностью – способностью к взаимодействию друг с другом в твердом состоянии с образованием новых кальциевых соединений. Подтверждением этого являются результаты дифференциально-термического анализа смеси $CaCO_3$ – биотит (рис. 2).

Установлено, присутствие биотита в смеси значительно ускоряет процесс декарбонизации, эндотермический эффект удаления CO_2 смещается с $(-890\text{ }^\circ\text{C})$ до $(-763,7\text{ }^\circ\text{C})$. Причина этого является присутствие в биотите межслоевых ионов K^+ , которые выносятся из межслоевого пространства вместе с ионами (OH^-). Известно [9], щелочные примеси интенсифицируют процесс декарбонизации. Небольшой экзотермический эффект $(+320,3\text{ }^\circ\text{C})$ свидетельствует об окислении железа $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, что в дальнейшем обеспечивает образование феррита кальция $2CaO \cdot Fe_2O_3$. Разрушение структуры биотита при термическом воздействии, появление активных продуктов разложения и одновременное образование оксида кальция способствует протеканию твердофазовых экзотермических реакций при относительно низких температурах 900 – $1150\text{ }^\circ\text{C}$, появлению алюминатов кальция и α' -модификации $2CaO \cdot SiO_2$.

Рис. 2. Термограмма смеси CaCO_3 – биотит

Выводы. Структурные нарушения при термическом воздействии у слоистых алюмоалюможелезистых силикатов происходят преимущественно в температурном интервале 620–800 °С, который совпадает температурным интервалом процесса декарбонизации CaCO_3 . Образовавшиеся продукты характеризуются высокой реакционной активностью, взаимодействуют в твердом состоянии с образованием новых фаз алюминатов, феррита и силиката кальция.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лесовик В.С. Использование промышленных отходов КМА в производстве строительных материалов // Использование отходов, промышленных продуктов в производстве строительных материалов и изделий. М., 1987. Вып. 3. 62 с.
2. Шаповалов Н.А., Бушуева Н.П., Панова О.А. Отходы флотации хвостов мокрой магнитной сепарации – активный компонент для получения низкообжигового вяжущего автоклавного твердения // *Фундаментальные исследования*. 2014. №.8. Ч. 7. С. 1565–1570.
3. Шаповалов Н.А., Бушуева Н.П., Панова О.А. Известково-белитовое вяжущее на основе отходов ГОКов // *Фундаментальные исследования*. 2013. №. 8. С. 1368–1372.
4. Sharovalov N. A., Bushueva N. P., Panova O. A. Low roasting cementitious matter of limebelite components using flotation waste of residual dumps of wet magnetic separation at the mining and processing complex *World Applied Sciences Journal*. 2013. 25 (12). Pp. 1758–1762.
5. Шаповалов Н.А., Бушуева Н.П., Панова О.А. Влияние железосодержащих минералов на процесс образования двухкальциевого силиката // *Технические науки – от теории к практике: материалы XXI международной заочной научно-практической конференции*. (15 мая 2013г.). Новосибирск: Изд. «СибАК», 2013. С. 146–152.
6. Бушуева Н.П., Шаповалов Н.А., Панова О.А., Бушуев Д.А. Активность слоистых алюможелезистых силикатов в гидротермальных условиях // *Научно-практический журнал «Приволжский вестник»*. 2014. № 5 (33). С. 18–20.
7. Годовщиков А.Я. *Минералогия*. 2-изд., перераб. и доп. М., 1983. 647 с.
8. Орехов А.В., Кондратьев А.И. Влияние термической обработки на упругие свойства кристаллов мусковита // *Вестник ТОГУ*. 2007. № 1(1). С. 23–30.
9. Маслова М.Д. Влияние ионного состава почвенного раствора на изменение коллоидно-химических свойств почв: дис. ...канд. техн. наук. М., 2015. 184 с.
10. Лифшиц И.М. О тепловых свойствах цепных и слоистых структур при низких температурах // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1952. Т. 22. Вып. 4. С. 475–486.
11. Hemingway B.S., Robie R.A. Heat capacities and thermodynamic properties of annite (aluminous iron biotite) // *Amer. Mineralogist*. 1990. V. 75. P. 183–187.
12. *Минералы. Справочник* под ред. Ф. В. Чухлова. Т.4. Вып. 1. М.: Наука, 1992. 598 с.
13. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высшая школа, 1981. С. 249–250.
14. Гусейнов А.А. Исследование электропроводности минералов класса слоистых силикатов и горных пород в зависимости от температурного и кристаллохимического факторов: ав-

ториф. дис.... д-ра физико-матем. наук. М., 2012. 40 с.

15. Котельникова Е.Н., Филатов С.К., Трофимов В.Б. Термические деформации и фазовые

превращения в слоистых силикатах по данным терморентгенографии их типичных представителей // Записки всероссийского минералогического общества. Ч. СХХIV. № 6. 1995. С. 54–66.

Bushueva N.P., Panova O.A.

STRUCTURE AND MORPHOLOGY LAYERED ALUMINOSILICATE ON THERMAL ACTION

Aluminosilicate and aluminoglandular silicate, have a layered structure, contained in the waste GOK and passing extracted rocks of iron ore deposits KMA. Research on the effects of thermal structural changes of layered silicates will assess their reactivity in admixture with calcium oxide to further define the field of waste. A detailed study of the structure of muscovite and biotite gradually allowed to set different temperature ranges removal of structurally bound water, the loss of the planar shape of mica particles, and its destruction. It was established, intense selection constitutional water is from 650 to 800 °C, which coincides with CaCO₃ decarbonization process, which is enhanced by the presence of alkali metal ions R⁺, in the inter-layer space allocated muscovite and biotite. The resulting products are characterized by a high state of dispersed, the presence of various crystal defects, thereby increasing the reactivity of the interaction in the solid state to form new phases – 2СаО·SiO₂ calcium silicate, aluminate, ferrite, and others.

Key words: layered aluminoglandular silicates, mica, biotite, muscovite, structure, double-calcium silicate, calcium aluminates and ferrites.

Бушueva Наталья Петровна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики. Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: px_2011@list.ru

Панова Ольга Александровна, ведущий инженер кафедры технологии стекла и керамики. Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: px_2011@list.ru