

ЛИТЕРАТУРА

1. Суздаев И.П. Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. – М.: изд. Атомиздат, 1979.
2. А.с. № 1665798. Способ оценки качества глины // Эйриш М.В., Пермяков Е.Н., Гонюх В.М., Тарасевич Б.П.. Заявл. 12.01.89 г. Оpubл. 22.03.91 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ АСПЕКТОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ ИЗ ЖЕЛЕЗОКСИДНОГО ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

Губайдуллина А.М., Лыгина Т.З., Власов В.В., Халепи Л.В., Трофимова Ф.А.

ФГУП «ЦНИИГеолнеруд», г. Казань

Группа железооксидных соединений, окраска которых обусловлена наличием в их составе оксидов и гидроксидов железа, включает желтые, красные, черные пигменты, получаемые переработкой природных руд и синтетическим путем. Термин «пигмент» является правомерным, как для исходного необработанного сырья (руды), так и для полученных путем различной переработки продуктов, поэтому, как правило, термины «железооксидные соединения», «болотные железооксидные руды (БЖР)» и «пигменты» рассматриваются как синонимы. Синтетические железооксидные пигменты получают из солей осаждением или прокаливанием, а также путем окисления металлического железа.

В настоящее время в самостоятельном виде установлены и описаны следующие минеральные формы оксидов и гидроксидов железа: гетит, лепидокрокит, ферригидрит, ферроксицит, акагенеит, гематит, магнетит, маггемит.

Анализ рынка пигментов показывает, что в настоящее время в РФ отсутствуют крупные производители железооксидных пигментов, и практически вся лакокрасочная промышленность ориентирована на импортное сырье, приобретение которого оценивается во многие десятки миллионов долларов США. В тоже время, опыт работы в этой области показывает, что на основе природных минеральных образований могут быть получены высококачественные пигменты. Это делает технологии получения пигментов из минерального сырья перспективными и исследования в этой области актуальными.

На технологии переработки железооксидных соединений влияют малейшие тонкости фазового состава, наличие примесей, дефекты кристаллической структуры, степень дисперсности и аморфности всех входящих в природные соединения фаз. Так, повышенное содержание квазикристаллических (аморфных) фаз приводит к получению пигментов с более низкими техническими характеристиками (типа охра). С учетом того обстоятельства, что основной стадией переработки природных пигментов является обогатительный обжиг, немаловажным аспектом становится изучение температурного воздействия на структурные и фазовые характеристики. Выявление взаимосвязи температура – структура – состав позволяет осуществить прогнозную оценку сырья и предложить оптимальные способы их переработки.

Гидроксиды железа при нагревании до определенных температур претерпевают необратимые фазовые превращения. Внимание к изучению фазовых превращений водных оксидов железа обусловлено, во-первых, широким распространением гидроксидов в природе, во-вторых, многообразием физико-химических процессов и, в-третьих, с определенными трудностями их диагностики.

При изучении фазовых превращений гидроксидов железа, происходящих в результате поэтапного, с интервалом 100°C (выборочно – 50°C) обжига до 900°C нами применялись различные виды анализа: рентгенографический, термические методы, мессбауэровская спектроскопия и другие.

Материалом для экспериментальных исследований послужили образцы железооксидных руд месторождений Калининское, Такерманское, Байларское и Шабизбашское Республики Татарстан. Эти руды по минеральному составу могут быть подразделены на два основных типа. К первому относятся руды Калининского и Такерманского, ко второму – Байларского и Шабизбашского месторождений.

Руды первого типа состоят в основном из гетита (α -FeOOH), содержание которого не менее 60% масс. и органического вещества. Гетит является относительно хорошо окристаллизованным. В некоторых образцах присутствуют незначительные примеси силикатных и карбонатных минералов.

Руды второго типа отличаются различными вариациями содержания оксид-гидроксид железистых минералов, их структурным состоянием, присутствием органического вещества, карбонатов (кальцит, сидерит, кварца). Железистая составляющая сложена полуаморфным веществом, дифракционная картина которого характеризуется присутствием слабых размытых гало с максимумами ~ 0,42; 0,25; 0,22; 0,20; 0,17 и 0,15 нм, относящимися к слабо кристаллизованному тонкодисперсному гетиту и ферригидриту (рис. 2). Дифрактограммы получены на дифрактометре D8 ADVANCE .

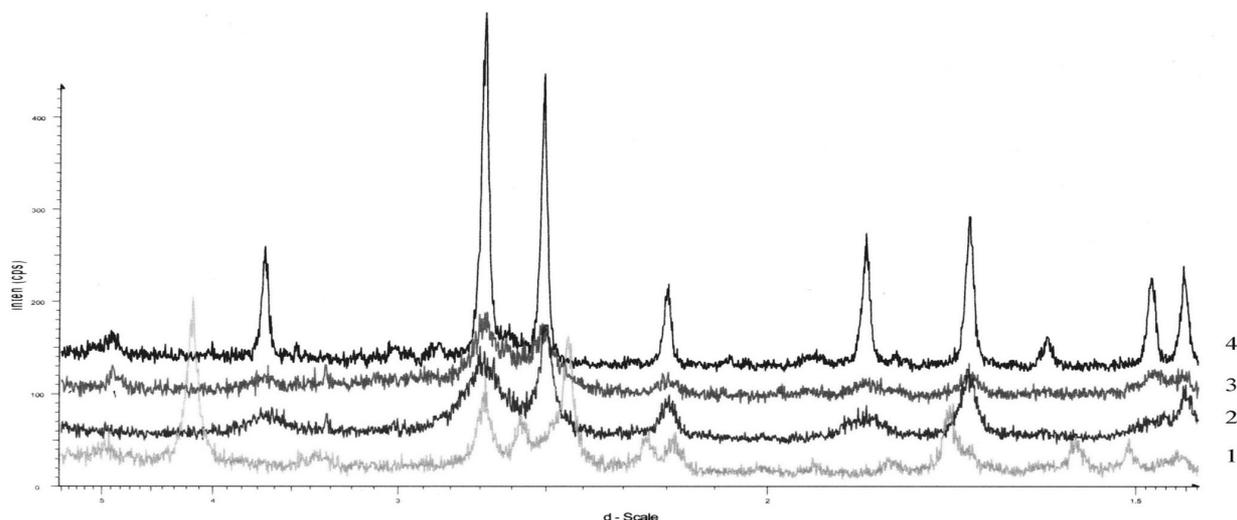


Рис. 1. Обзорная рентгенограмма образца Калининского месторождения при постадийном обжиге (I тип): 1 – исходный образец; после термической обработки: 2 – 400°C; 750°C; 4 – 900°C

Термическая обработка при 100°C и 200°C во всех типах железоксидных соединений не приводит к заметным фазовым изменениям. В результате обжига начиная с 300°C в рудах первого типа гетит трансформируется в разупорядоченный, плохо окристаллизованный гематит [1], сохраняющийся до температуры 750°C, после прокаливания при 900°C образуется хорошо окристаллизованный гематит (рис. 1). На рентгенограммах руд второго типа, прокаленных при 300°C исчезает рефлекс ~0,42 нм, относящийся к гетиту, рефлексы ферригидрита остаются неизменными до 600°C, а при 750°C образуется разупорядоченный гематит, переходящий при 900°C в хорошо окристаллизованный гематит (рис. 2).

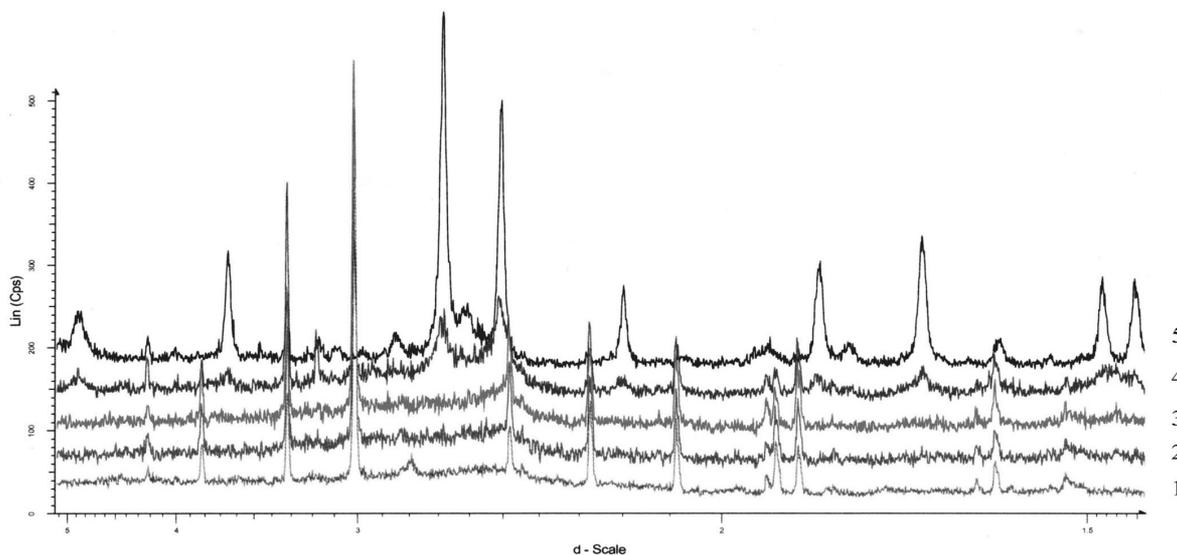


Рис. 2. Обзорная рентгенограмма образца железоксидных руд Байларского месторождения при постадийном обжиге (II тип). 1 – исходный образец; после термической обработки: 2 – 300°C; 3 – 500°C; 4 – 750°C; 5 – 900°C

Наличие в составе гидроксидов железа связанной воды относится к числу их характерных особенностей. При этом необходимо учитывать присутствие в их составе не только адсорбированной воды, но и капиллярной воды, механически захваченной мицеллами в ходе роста кристаллов FeOОН. Наконец, одним из важнейших компонентов структуры кристаллических гидроксидов является так называемая конституционная вода, входящая в состав кристаллической решетки. Поэтому принципиально важным для получения гематита является вопрос об оптимальных режимах обезвоживания. На рисунках 3–4 представлены термические кривые (ТГ, ДТГ, ДСК) для образцов руд первого и второго типов при скорости нагрева 10К/мин. Исследование термического поведения проводилось на синхронном термоанализаторе СТА-409 PC Luxh (Германия, фирма Netzsch).

По результатам исследований методами динамической термogrавиметрии, дифференциального термogrавиметрического метода и сканирующей калориметрии были выделены следующие термические эффекты: удаление адсорбционной и слабосвязанной воды (80–200°C), накладывающиеся эффекты: эндотермический эффект дегидратации гидроксида железа и экзотермический эффект, соответствующий выгоранию органического вещества (180–610°C).

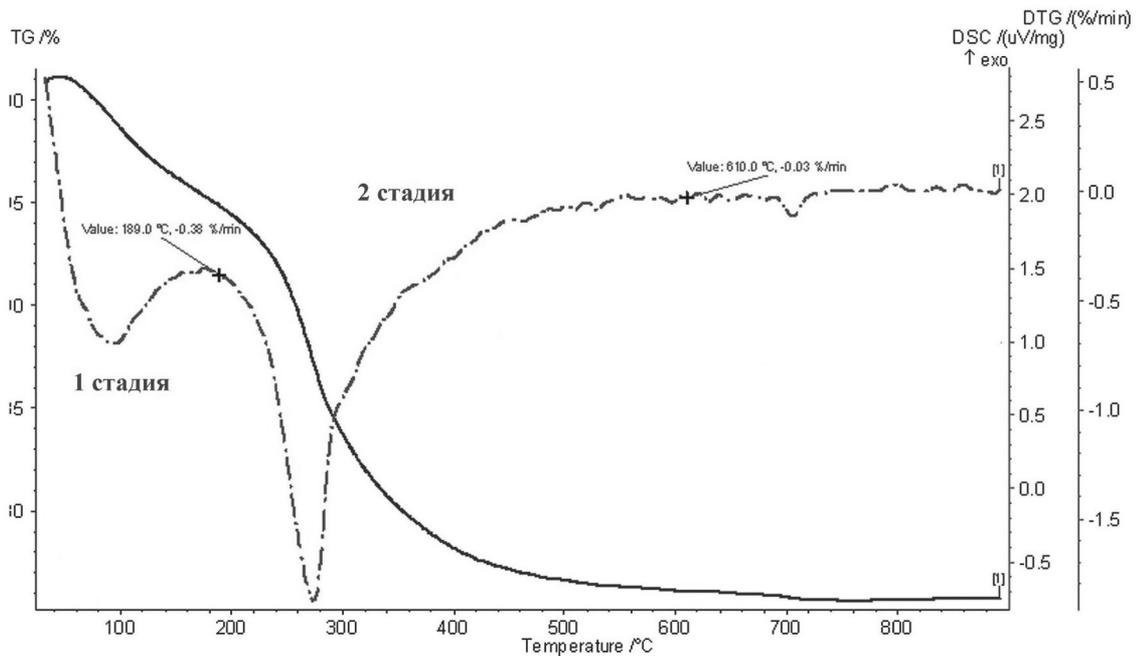


Рис. 3. Термические (ТГ, ДТГ, ДСК) кривые образца железоксидной руды I типа (скорость нагрева 10 град/мин)

На рисунке 4 представлены термические кривые для образца руды Байларского месторождения. Для этого типа кроме перечисленных выше термических эффектов регистрируется эндотермический эффект в интервале температур 680–820°C, свидетельствующий о наличии карбонатов и соответствующий процессу их диссоциации.

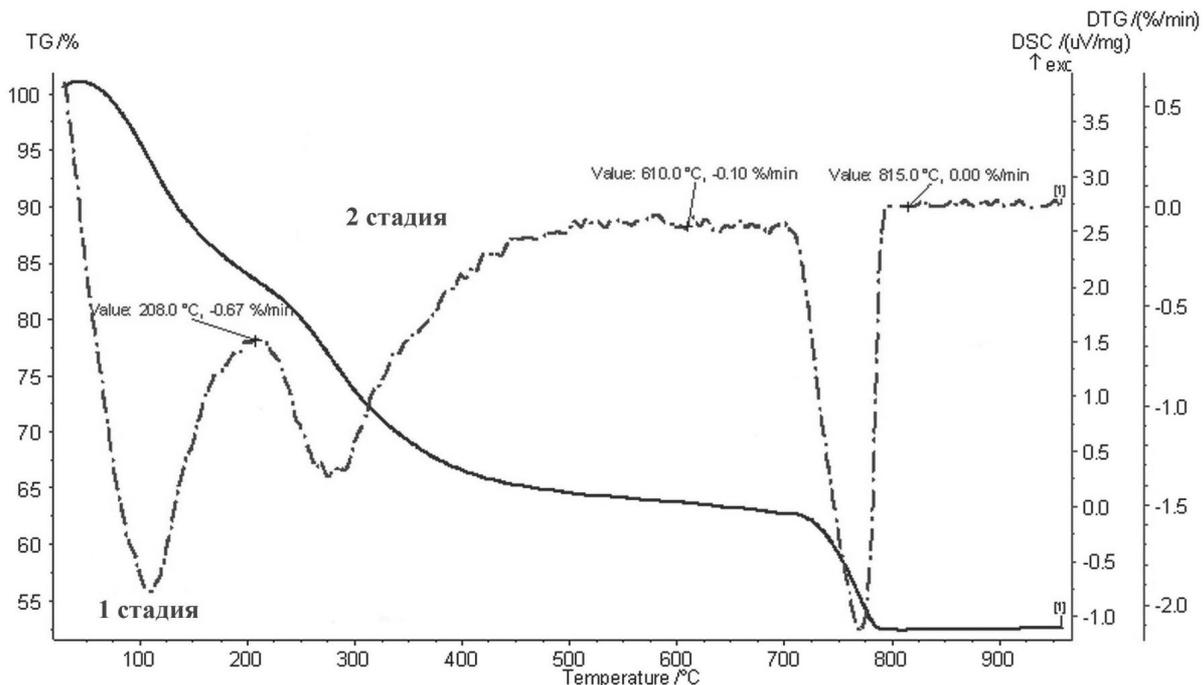
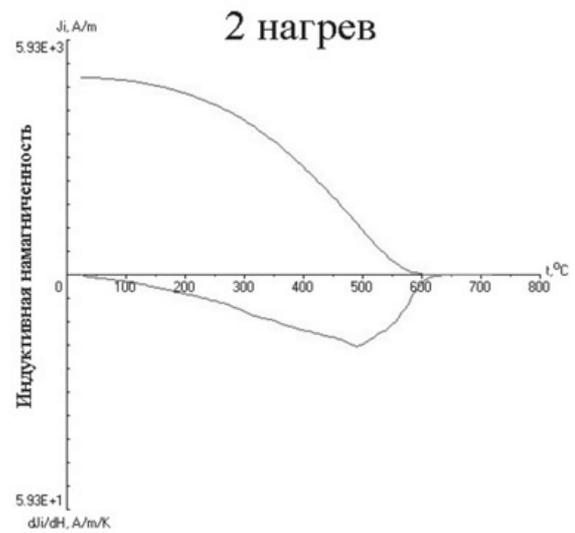
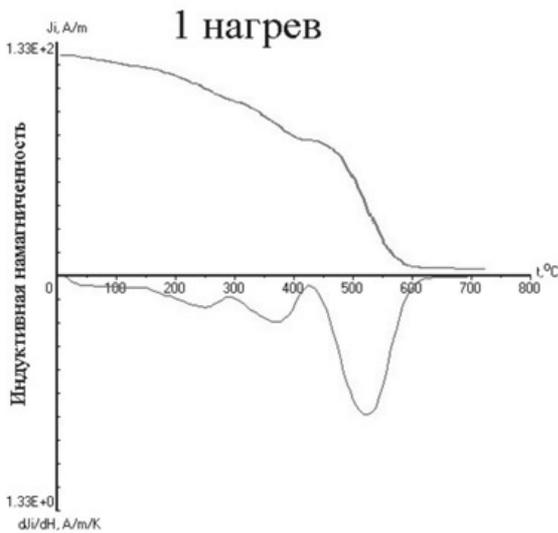


Рис. 4. Термические (ТГ, ДТГ, ДСК) кривые образца железоксидной руды II типа (скорость нагрева 10 град/мин)

Применение метода дифференциального терромагнитного анализа (ДТМА) позволило детализировать как минеральный состав исходных руд, так и процессы фазовых переходов железосодержащих минералов. Особенно это касается микросодержаний железосодержащих фаз, поскольку чувствительность метода позволяет обнаруживать содержание вещества при концентрации последнего менее 1% [2]. Исследования проводились по индуцированной намагниченности на авторегистрирующих крутильных весах, основанных на методе Фарадея. По данным ДТМА, изученные железокислые руды, кроме гематита и ферригидрита, содержат такие минеральные фазы как лепидокрокит ($\gamma\text{-FeOOH}$), сидерит, которые в процессе диссоциации через промежуточный маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) окисляются до гематита (рис. 5).

а) I тип



б) II тип

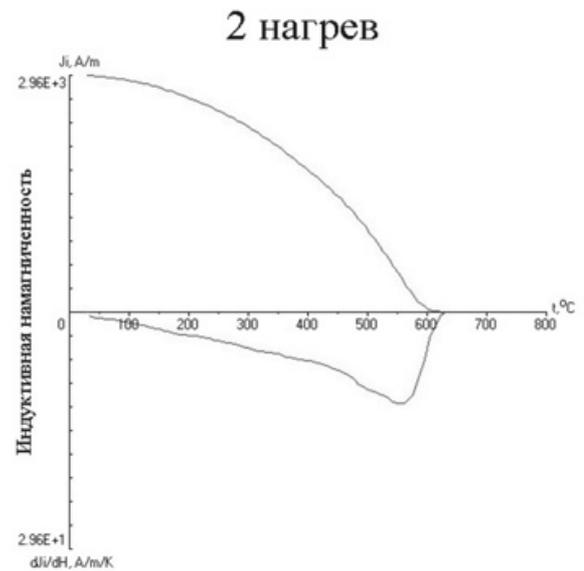
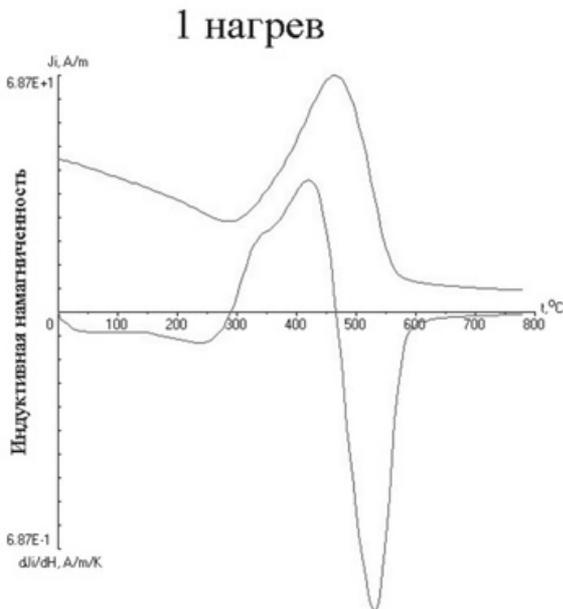


Рис. 5. Кривые ДТМА болотных железных руд. а – I тип; б – II тип

Проведенные нами мессбауэровские исследования на мессбауэровском спектрометре NP-255, показали (рис.6), что исходная руда Калининского месторождения (I тип) представляет собой смесь гидроксидов железа, находящихся в тонкодисперсном суперпарамагнитном состоянии [3]. Выделяются две компоненты, одна из которых соответствует кристаллическому гетиту, а вторая – аморфной фазе состава $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, где $n > 1$. Нагревание при $400^\circ C$ приводит к увеличению нестехиометричности. Величина квадрупольного расщепления центрального парамагнитного дублета возрастает. Это свидетельствует о том, что образование частиц гематита происходит через промежуточную фазу маггемита $\gamma-Fe_2O_3$. Зарождающиеся частицы маггемита и гематита имеют нанокристаллические размеры. При $750^\circ C$ количество гематита возрастает от 60% до 84%, при $900^\circ C$ все гидроксидные формы железа переходят в гематит. Руды II типа по данным мессбауэровского метода сложены аморфным веществом нестехиометрического состава. В отличие от руд I типа, образование крупных агрегатов гематита происходит лишь на стадии нагрева при $750^\circ C$. Процесс перехода гетита в гематит также происходит через промежуточную фазу маггемита.

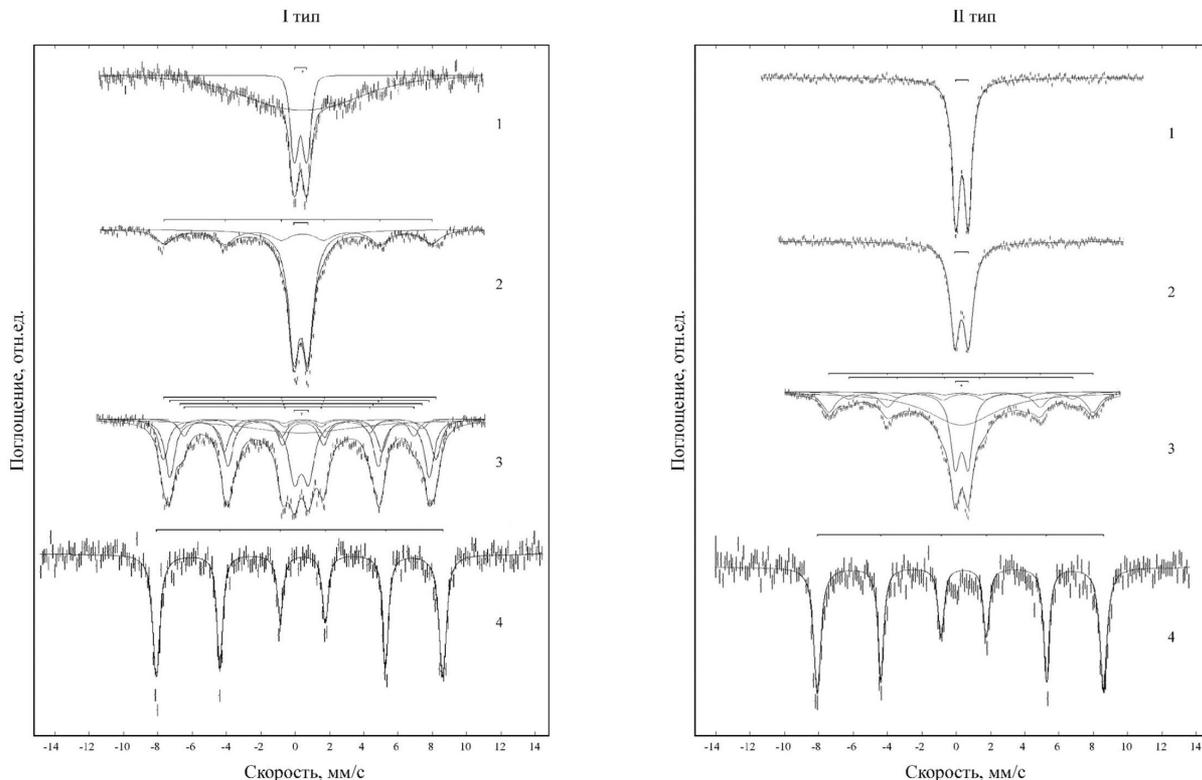


Рис. 6. Мессбауэровские спектры железокислой руды I и II типа. 1 – исходный образец; после температурной обработки: 2 – $400^\circ C$; 3 – $750^\circ C$; 4 – $900^\circ C$

При термической обработке в рудах происходят не только фазовые и структурные превращения, но меняется также гранулометрический состав (рис. 7). Распределение частиц по размерам и удельную поверхность определяли с помощью лазерного микроанализатора частиц «Analizette-22».

Так, в результате обжига для первого технологического типа при $400^\circ C$ увеличивается содержание тонких фракций (0,05–0,02 и 0,02–0,01 мм) и увеличивается удельная поверхность. Учитывая результаты рентгенографического анализа этот процесс можно объяснить выгоранием и удалением примесей при термической обработке руд и появлением зародышей кристаллического гематита. Значительное увеличение удельной поверхности также подтверждает увеличение дисперсности материала всех изученных образцов. Последующий обжиг при $750^\circ C$ в течение 1 ч приводит к некоторому снижению удельной поверхности, что в свою очередь можно объяснить дальнейшей кристаллизацией гематита и укрупнением его частиц.

Таким образом, проведено исследование особенностей состава, структуры и морфологии железокислых природных соединений. Выявлено, что в интервале температур $100\text{--}900^\circ C$ в результате термического воздействия происходят сложные фазовые и структурные превращения стабильных и лабильных гидроксидов железа в устойчивые оксидные формы; при этом указанные превращения характеризуются строго индивидуальной спецификой, предопределяющей выбор оптимальных путей технологической переработки этого вида сырья. Анализ результатов данного исследования и предыдущих наших работ позволили предложить принципиальную технологическую схему обжига железокислых природных соединений. Согласно этой схеме сырье первого типа следует обжигать при температуре $730 \pm 20^\circ C$, а второго – при температуре $910 \pm 20^\circ C$.

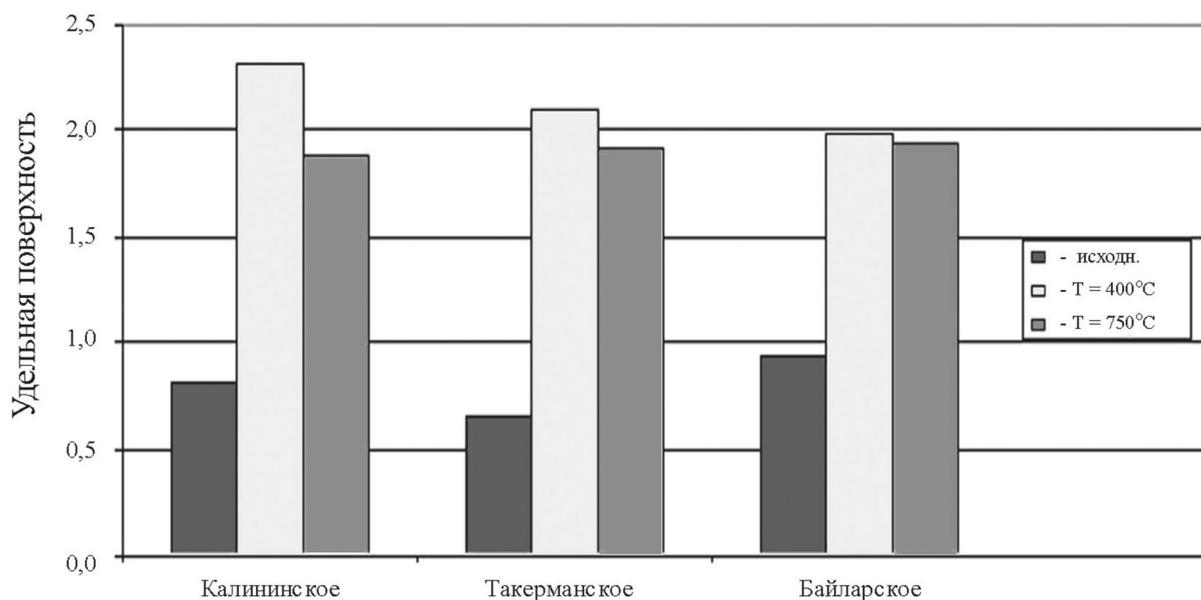


Рис. 7. Гистограммы изменения удельной поверхности в зависимости от температурного воздействия для образцов железоксидных пигментов различных месторождений

Продукт, полученный из сырья Калининского и Такерманского типа – пигмент типа сурик – характеризуется следующими показателями: маслосмолность 15–28 г/100 г, укрывистость –20–35 г/м. Продукт, полученный из сырья Байларского и Шабизбашского типа – пигмент типа охра – характеризуется показателями: 25-43/100г; 80–100 г/м² соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification / edit.by G.W. Brindley, G.Brown. Min.Soc., London, 1980. P. 362–376.
2. Буров Б.В., Ясонов П.Г. Терромагнитный анализ горных пород. Казань: Изд-во Казан. гос. ун-та, 1979. 160 с.
3. Карпачевский Л.О., Бабанин В.Ф., Гендлер Т.С., Опаленко А.А., Кузьмин Р.Н. Диагностика железистых минералов при помощи мессбауэровской спектроскопии // Почвоведение. 1972. № 10. С. 110–120.

АНАЛЬЦИМСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОДЫ ТИМАНА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ИСТОЧНИК ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СЫРЬЯ

Котова О.Б., Шушков Д.А.

ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

К одной из важных задач развития минерально-сырьевого сектора Республики Коми относится формирование базы для алюминиевой промышленности. Основным сырьем для алюминиевой промышленности являются бокситы республики. Вследствие конечности запасов бокситов (подсчитано, что бокситового сырья Средне-Тиманского рудника хватит примерно на 36 лет) в сферу научного исследования и промышленного применения вовлекается небокситовое глиноземсодержащее сырье – нефелины, алуниты, глины (каолины) и цеолиты.

То, что кислотная обработка цеолитов приводит к их деалюминированию, нам представляется весьма интересным.

Вопрос о получении алюминиевого сырья из цеолитов неоднократно поднимался в отечественной и зарубежной литературе. В.И. Будников и др. [1, 2, 3], отмечали, что проблему получения алюминия можно решить с использованием лейцита $K(AlSi_2O_6)$. Этот минерал такого же структурного типа (ANA), как и анальцим. Имеются сведения о том, что в Италии в 30-е годы на лейцитах работал завод, дававший 10 тыс. т глинозема в год. Причем рентабельным оказывалось производство, использующее породы с содержанием лейцита 20–30%.