УДК 622.366.12.004.12

В.К. КОКУНЬКО
Белгородский государственный технологический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ПИРИТА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛАНЦЕВ ЛЕБЕДИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ЕГО ВЛИЯНИЯ НА ПРОЦЕССЫ ТВЕРДЕНИЯ ВЯЖУЩЕГО

Кристаллические сланцы железорудных месторождений КМА отличаются от традиционно используемых в промышленности производства строительных материалов горных пород не только структурно-текстурными особенностями, но и наличием сульфидов железа в варьируемых содержаниях. Изучены физико-химические процессы окисления пирита в зависимости от технологических факторов и возможных процессов взаимодействия продуктов окисления с гидроксидом кальция.

The schists of iron-ore deposits of KMA differ from rocks used in the industry of building materials production by their structural-textured peculiarities and by the presence of iron sulphide in varied contents. The author studied physicochemical processes of iron sulphide oxidation depending on technological factors and possible processes of interaction between oxidation products and hydrate of lime.

С целью прогнозирования влияния сульфидов железа как одного из минералов сланцев дана оценка их растворимости, окисляемости и возможности участия в реакциях силикатообразования.

Установлено, что стойкость сульфидсодержащих систем к окислению уменьшается с увеличением дисперсности зерен сульфидов. Порошок равномерно распределенного пирита в количестве 6,76 % повышает прочность цементного камня. Исследовано одновременное присутствие крупных зерен и порошка пирита. Оптимальное соотношение крупных зерен и порошка 1 : 1,5÷2,0; а общее содержание его не должно превышать 15 %. Наличие только крупных зерен пирита вредно влияет на прочность и долговечность цементного камня.

Исследование устойчивости пирита FeS_2 – сульфида двухвалентного железа – проводили в различных условиях: при комнатной и повышенной температуре и атмосферном давлении и при гидротермальной обработке в среде насыщенного водяного пара при температуре 443-473 К. Мелкодисперсный пирит (частицы размером менее 0,08 мм) и зерна пирита размером 1-3 мм сначала помещали в воду, а затем с целью ускоренного окисления в 10-процентный раствор перекиси водорода. Кинетика окисления пирита изучалась по изменению содержания сульфидной серы, pH жидкой фазы и количества иона SO_4^{-2} в растворе.

При температуре 293 К после 7-суточного пребывания в воде изменения pH жидкой фазы не наблюдалось, 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 до 373 К при атмосферном давлении зафиксировано слабое окисление пирита на поверхности зерен: исследование жидкой фазы тонко измельченного пирита показало, что 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 473 К и давлении насыщенного пара 1,6 МПа процесс окисления пирита ускоря-

ется, 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 несколько снижается (до 4,490), количество SO_4^{-2} в жидкой фазе увеличивается до 16,3 % в пересчете на SO_3, а количество Fe^{+3} достигает 5,07 % от содержания железа в исходном пирите.

Концентрированный раствор перекиси водорода интенсивно взаимодействовал с FeS_2, что сопровождалось интенсивным выделением тепла. Процесс окисления протекал по реакции

$$FeS_2 + 12H_2O + 6O_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow Fe(OH)_4^- + 2SO_4^{2-} + 12\,OH^- .$$

С увеличением степени несовершенства структуры и дисперсности пирита интенсивность и степень окисления растут. ЯГР – спектроскопия исходного и автоклавированного пирита позволила получить суперпозицию линий всех железосодержащих фаз. Программа разложения спектров на составляющие минимизирует сумму квадратов отклонений экспериментальных точек от суммы расчетных линий лоренцевой формы. Параметрами минимизации служили интенсивности пиков на половине высоты, принимавшейся одинаковой для всех пиков. Разложение проводили, варьируя число пиков. Достоверность разложения составляла не менее 99 %.

Основу структуры пирита составляет кубическая решетка; каждый ион двухвалентного железа окружен шестью спаренными ионами $[S_2]^{2-}$. Спектр пирита представляет собой одинарный симметричный квадрупольный дублет. Мессбауэровские спектры пирита, прошедшего гидротермальную обработку при 373 и 473 К, обнаруживают асимметрию, обусловленную заметным уширением левого компонента в верхней части. Кроме того, наблюдалась и интегральная асимметрия: отношение интенсивностей левого и правого компонентов $0{,}11 \pm 0{,}05$. Математическая обработка спектров показала, что эти спектры можно представить в виде суперпозиции двух дублетов, параметры одного из которых соответствуют ионам Fe^{2+}, параметры другого – ионам Fe^{3+}.

Содержание Fe^{3+}, определенное по данным ЯГР-спектроскопии и расчетом, хорошо согласуется между собой: в среднем различие не превышает 0,3 %. Заметим, что химический анализ дает содержание Fe^{3+}, завышенное примерно на 1,5 %. Неточность химического анализа связана с трудностями определения трехвалентного железа в присутствии Fe^{2+}.

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 предположили, что продуктами взаимодействия будут сульфат кальция или гидросульфоферрит кальция. При молекулярном соотношении $CaO : FeS_2 \leq 2$ после 12 ч выдержки образуются ангидрит, гематит, гидроксид железа. Однако степень окисления мелкодисперсного пирита мала – около 27 %.

С целью ускорения процессов окисления и взаимодействия, а также выявления возможных продуктов реакции в смесь вводили в качестве интенсификатора перекись водорода. Образующиеся при окислении пирита гидроксокомплексы железа и сульфат-ионы принимают участие в нескольких вторичных параллельных реакциях с гидроксидом кальция. После 24 ч гидротермального твердения по результатам рентгенофазового анализа, проведенного при использовании Fe-антикатода и дифференциально-термического анализа обнаружены кальциевые гидраты C_3FH_6. Дифракционные максимумы 2,98 и 2,26 Å 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 температуре 423-473 К является неустойчивым соединением. Об образовании гидроферрита кальция $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$ можно судить

по появлению дифракционных отражений с межплоскостными расстояниями 4,50; 2,85 и 2,07 Å.

На термограмме смеси $CaO\text{-}FeS_2\text{-}H_2O_2$, подвергнутой гидротермальной обработке, наряду с эффектами, характерными для FeS_2 и $Ca(OH)_2$, появляются эндотермические эффекты, что свидетельствует о ступенчатой дегидратации гидроферрита и гидросульфоферрита кальция.

Данные физико-химического анализа новообразований в указанной смеси согласуются с результатами химического анализа. Исходя из расчета по количеству прореагировавших исходных компонентов, новообразования $x\text{CaO} \cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot z\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ близки к высокосульфатной форме гидросульфоферрита кальция.

Таким образом, можно утверждать, что пирит является довольно устойчивым соединением в смеси с известью в гидротермальных условиях. Окисление его идет только по поверхности зерна, сначала образуется оксид и гидроксид железа, а затем идет взаимодействие с гидроксидом кальция с образованием гидроферрита и гидросульфоферрита кальция, который разлагается, образуя полуводный сульфат кальция.