ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА ГЛУБОКОЙ МЕХАНОСОРБЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ НЕФЕЛИНА И МАГНЕЗИАЛЬНО-ЖЕЛЕЗИСТОГО ШЛАКА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОДОЙ

Калинкин А.М., Гуревич Б.И., Калинкина Е.В., Залкинд О.А., Серова Е.С.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

Введение

Измельчение минералов является важнейшей операцией, широко используемой как при подготовке проб для анализа, так и в крупномасштабных процессах переработки руд и рудных концентратов, а также в производстве различных строительных материалов. Интенсивное развитие потребностей в тонкодисперсных материалах повлекло необходимость создания высокоэнергонапряженных измельчительных аппаратов, среди которых наиболее эффективными являются центробежно-планетарные мельницы. Однако их использование приводит к настолько значительным изменениям в обрабатываемых веществах, что реализуется особый класс химических процессов – механохимических, которые при условии понимания механизмов протекающих реакций можно целенаправленно применять для повышения реакционной способности измельчаемых веществ и улучшения свойств получаемых на их основе материалов [3].

Известно, что газовая среда, в которой проводится механоактивация (МА), может значительно влиять на свойства получающихся порошков [4]. Ранее обнаружено, что при продолжительном истирании Са- и Mg-содержащих силикатов, таких как диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, волластонит CaSiO_3 и другие одновременно со структурными нарушениями происходит их глубокая карбонизация за счет взаимодействия с углекислым газом воздуха [7]. Эффект карбонизации усиливается при МА в атмосфере CO_2 [2]. Молекулы диоксида углерода поглощаются измельчаемыми минералами в виде карбонатных ионов, предположительно ассоциированных с катионами двух- и одновалентных металлов. Следует отметить, что обнаруженный эффект связан не с поверхностной хемосорбцией, а с ранее неизвестным явлением массивованного проникновения диоксида углерода в наружные аморфизированные слои минерала (содержание CO_2 в механически активированных образцах может достигать 20 мас. %). Этот эффект можно использовать для целенаправленной модификации наружных слоев частиц силикатов с целью повышения их реакционной способности, в том числе при твердении вяжущих. В данной работе рассмотрено влияние механохимической карбонизации алюмосиликата натрия и калия – нефелина и магнезиально-железистого шлака на их реакционную способность при взаимодействии с водой, что важно для прогнозирования процессов гидратации вяжущих материалов с участием этих компонентов.

Экспериментальная часть

В работе использовали гранулированный магнезиально-железистый шлак комбината «Печенганикель» Кольской ГМК и нефелиновый концентрат (НК) производства ОАО «Апатит». Химический состав шлака (мас. %): SiO_2 36.87, Al_2O_3 5.44, FeO 31.08, Fe_2O_3 2.47, CaO 2.11, MgO 11.92, Na_2O 1.18, S 0.76, Co 0.10, Ni 0.24, Cu 0.16. Химический состав НК (мас. %): SiO_2 43.37, Al_2O_3 29.48, Fe_2O_3 2.90, CaO 0.84, MgO 0.27, $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ 21.8, S 0.71, TiO_2 0.27, P_2O_5 0.03. Минеральный состав компонентов, мас. %: шлак – магнезиально-железистое стекло 95-98, кристаллическая фаза (скелетные кристаллы оливина) 2-5, рудные минералы 1-3; НК – нефелин 75-80, полевые шпаты 8-16, вторичные минералы по нефелину 1.5-10, эгирин 1.5-5, титаномagnetит 0.4-0.6, апатит 0.2-0.8, титанит 0.5-1.0.

МА шлака и НК проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2 и в виброистирателе 75Т-ДРМ в воздушной среде и в атмосфере углекислого газа. Образцы шлака и НК выщелачивали дистиллированной водой с перемешиванием на магнитной мешалке. Содержание CO_2 в механоактивированных образцах определяли с помощью анализатора ELTRA CS-2000. ИК спектры снимались на Фурье ИК спектрометре Nicolet 6700 FTIR в таблетках бромиды калия.

Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора Flow-Sorb II 2300 (Micromeritics).

Результаты и их обсуждение

При механосорбции углекислого газа минералами, а также при его растворении в силикатных расплавах чувствительным инструментом, характеризующим конфигурацию образующихся карбонатных ионов, зависящую от их окружения, является ИК спектроскопия. Характерной особенностью механохимически карбонизированных силикатов является появление в ИК спектрах двойного пика в области $1600\text{--}1350\text{ см}^{-1}$, отвечающего ν_3 валентным колебаниям CO_3^{2-} группы с пониженной симметрией (связи С-О неэквивалентны) [7].

На рисунках 1 а и 1 б приведены ИК спектры образцов НК и шлака до и после МА в атмосфере CO_2 . МА НК проводили в виброистирателе в течение 250 мин, а МА шлака – в мельнице АГО-2 в течение 30 мин. Содержание CO_2 в механоактивированных НК и шлаке составило 1.88 мас. % и 4.67 мас. % соответственно. Расщепление карбонатной полосы для нефелина $(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$ ($\sim 190\text{ см}^{-1}$) заметно больше, чем в случае шлака, основу которого составляет оливинное стекло $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ ($\sim 120\text{ см}^{-1}$). Это свидетельствует о значительно большем искажении CO_3^{2-} группы в аморфизированной алюмосиликатной матрице нефелина.

Рис. 1. ИК спектры НК (а) и шлака (б):

1 – исходные образцы; 2 – после МА в CO_2 ; 3 – после МА в CO_2 и обработки в воде при 75°C .

Ранее обнаружено, что наблюдается аналогия между механохимически карбонизированными силикатами и силикатными стеклами аналогичного состава, полученными быстрым охлаждением (закалкой) расплавов, содержащих растворенный CO_2 [7]. Так, согласно литературным данным в ИК спектрах нефелиновых стекол, содержащих растворенный при высоких температуре и давлении диоксид углерода, присутствует весьма близкий по форме и положению двойной пик CO_3^{2-} группы с максимумами $\sim 1375\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1600\text{ см}^{-1}$ [6] (ср. рис. 1 а, кривая 2). Этот пик заметно отличается по величине расщепления от соответствующего пика в спектрах оливин-мелилитовых стекол, который имеет максимумы в области $1530\text{--}1410\text{ см}^{-1}$ [5] (ср. рис. 1 б, кривая 2). Примечательно, что близкие состояния разупорядоченности кристаллической структуры силиката с внедренными карбонатными ионами достигаются столь разными путями: механической обработкой в энергонапряженных мельницах и за счет процессов, происходящих при высоких температурах и давлениях, соответствующих земной магме ($t\sim 1500^\circ\text{C}$, $P\sim 1\text{ ГПа}$).

Водную обработку указанных МА-образцов НК и шлака проводили при $75\pm 3^\circ\text{C}$ в течение 5 ч, т:ж=1:100. ИК спектры НК и шлака после обработки в H_2O (рис. 1а и 1б, кривые 3) свидетельствуют о том, что карбонатные группы весьма прочно связаны с минеральной матрицей. Для шлака ин-

тенсивность, форма и положения максимумов расщепленной полосы CO_3^{2-} группы в результате обработки водой при 75°C фактически не изменились. В случае НК после взаимодействия с водой плечо одного из максимумов двойной полосы при 1577 см^{-1} со стороны более коротких длин волн (рис. 1а, кривая 2) превратилось в пик при 1632 см^{-1} (рис. 1а, кривая 3). Это указывает, вероятно, на гидратацию нефелина при водной обработке, поскольку область $1640\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям ОН-групп.

Одним из наиболее важных факторов, влияющих на твердение вяжущих, является степень перехода в жидкую фазу кремния и других компонентов, участвующих в образовании цементного камня. В таблице приведены результаты экспериментов по выщелачиванию исходного шлака и шлака после МА в течение 10 мин в мельнице АГО-2 в воздушной среде и в углекислом газе. Содержание CO_2 в шлаке после МА в воздушной среде и в углекислом газе составило 0.12 мас. % и 0.81 мас. %, а удельная поверхность образцов – $1.94\text{ м}^2/\text{г}$ и $1.68\text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Выщелачивание проводили при $20\pm 2^\circ\text{C}$ в течение 3 ч, т.ж.=1:10. Полученную суспензию центрифугировали, содержание компонентов в жидкой фазе определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ELAN 9000 DRC-e.

Таблица. Состав и pH жидкой фазы после выщелачивания водой образцов исходного и механоактивированного шлака.

Образец	pH	MgO	SiO ₂	Fe	Al	Co	Ni	Cu
исходный	6.41	0.671	1.38	0.213	0.063	0.0013	0.028	0.025
МА в возд.	8.78	19.80	2.70	< 0.03	0.330	0.0020	0.030	0.003
МА в CO ₂	8.64	36.50	4.80	< 0.03	0.170	0.0010	0.045	0.014

Примечание: содержание компонентов приведено в мг/л.

МА шлака в воздушной среде и в CO_2 резко увеличивает выщелачивание магния – его концентрация в растворе возрастает более чем на порядок (табл.). При этом МА в CO_2 по сравнению с МА в воздушной среде в отношении извлечения Mg эффективнее почти в два раза. Ионы CO_3^{2-} , образующихся при механосорбции шлаком диоксида углерода, предположительно ассоциируются с магнием, что, вероятно, облегчает его переход в раствор в карбонатной форме. Степень извлечения компонентов зависит как от реакционной способности поверхности твердого вещества, так и от величины этой поверхности. После МА в воздушной среде удельная поверхность шлака несколько больше, чем после МА в CO_2 . Следовательно, механохимическая обработка в углекислом газе существенно повышает реакционную способность поверхности шлака.

МА в обеих средах также увеличивает в несколько раз выщелачивание кремния и алюминия, но извлечение железа после МА значительно снижается (табл.). С экологической точки зрения важно отметить, что МА не оказывает ощутимого влияния на выщелачивание Cu, Ni и Co, присутствующих в шлаке в сульфидной форме. Жидкая фаза после контакта с образцами МА-шлака, в отличие от исходного шлака, имеет щелочную реакцию (табл.), что обусловлено повышенным ионным обменом между катионами в составе механоактивированного шлака (прежде всего, магния) и протонами водной фазы. Очевидно, что кислотность среды является одним из определяющих факторов, влияющих на обнаруженные тенденции выщелачивания железа и цветных металлов из исходного и МА-шлака.

Результаты опытов по выщелачиванию НК, механоактивированного в течение 270 с в мельнице АГО-2 в воздушной среде и CO_2 , представлены на рис. 2. Содержание CO_2 в НК после МА в воздушной среде и в углекислом газе равнялось 0.15 мас. % и 0.38 мас. %, а удельная поверхность образцов – $6.7\text{ м}^2/\text{г}$ и $7.6\text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Условия выщелачивания: температура $20\pm 2^\circ\text{C}$, продолжительность 6 ч. В целом, даже с учетом несколько большей удельной поверхности НК после МА в CO_2 по сравнению с МА в воздушной среде, полученные данные свидетельствуют о том, что МА в углекислом газе ускоряет выщелачивание основных компонентов нефелина в расчете на единицу поверхности, при этом извлечение кремния в водную фазу возрастает фактически на порядок (рис. 2).

Рис. 2. Состав жидкой фазы после выщелачивания водой образцов НК, механоактивированного в воздушной среде и в CO₂.

Таким образом, МА шлака и НК в атмосфере CO₂, по данным ИК спектроскопии приводит к поглощению ими углекислого газа в виде карбонатных групп, конфигурация которых очень близка к конфигурации CO₃²⁻ групп, образующихся при растворении диоксида углерода в силикатных расплавах аналогичного состава при высоких температурах и давлениях. Карбонатные группы в составе механоактивированных силикатов достаточно устойчивы к водной обработке даже при повышенной температуре (75 °C). Вместе с тем, в сравнении с МА в воздушной среде, механохимическая карбонизация шлака и НК при МА в CO₂ ощутимо интенсифицирует переход в жидкую фазу Si, Mg, Na и K, что должно положительно влиять на протекание

гидратационных процессов при использовании этих компонентов в составе вяжущих. Как показано в работе [1], МА смеси НК и магнезиально-железистого шлака в атмосфере CO₂ в сравнении с МА на воздухе способствует заметному увеличению прочности образцов, полученных с применением в качестве затворителя воды.

Литература

1. Гуревич Б.И., Калинкин А.М., Калинкина Е.В., Мазухина С.И., Тюкавкина В.В. Геополимерное вяжущее на основе механоактивированных композиций магнезиально-железистого шлака и нефелина // Перспективные материалы. 2015. № 3. С. 63-71.
2. Калинкин А.М., Политов А.А. Болдырев В.В., Калинкина Е.В., Макаров В.Н., Калинин В.Т. Эффект глубокой карбонизации диопсида при механической активации в среде CO₂ // Докл. РАН. Геохимия. 2001. Т. 378. № 2. С. 233-237.
3. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск. Наука. 1986. 305 с.
4. Ходаков Г.С. Сорбционная механохимия твердых неорганических материалов // Коллоидный журн. 1994. Т. 56. № 1. С. 113-128.
5. Brey G. CO₂ solubility and solubility mechanisms in silicate melts at high pressures // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1976. V. 57. P. 215-221.
6. Brooker R.A., Kohn S.C., Holloway J.R., P.F. McMillan, M.R. Carroll. Solubility, speciation and dissolution mechanisms for CO₂ in melts on the NaAlO₂-SiO₂ join // Geochimica et Cosmochimica Acta 1999. V. 63. P. 3549-3565.
7. Kalinkina E.V., Kalinkin A.M., Forsling W., Makarov V.N. Sorption of atmospheric carbon dioxide and structural changes of Ca and Mg silicate minerals during grinding: I. Diopside // International Journal of Mineral. Processing. 2001. V. 61. P. 273-288.