

СНИЖЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА В ВЕРМИКУЛИТЕ

Кулинская Е.В.

Научный руководитель – профессор Власов О.А.

Сибирский Федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения

Вермикулит - материал из группы гидрослюды, образовавшийся из биотита или флогопита под влиянием гидротермальных процессов в коре выветривания.

Основным свойством вермикулита, определяющим его промышленную ценность, является способность резко увеличиваться в объеме - вспучиваться при обжиге в интервале температур 400-1000 °С, увеличивая первоначальный объем зерен в 15-20 и более раз. Материал обладает высокими тепло- и звукоизоляционными свойствами, не токсичен, не подвержен гниению и препятствует распространению плесени. Уникальные технические свойства его - высокая температуростойкость, огнестойкость, отражающая способность.

При нагреве у вермикулитов происходит изменение окраски и прозрачности пластин. Начальное изменение окраски, проявляющееся в частичном покраснении частичек вермикулита, наблюдается в интервале температур 250-270 °С. Наиболее устойчивая красновато-бурая окраска общей массы фиксируется при 550-580 °С. Однако индивидуальные частички сохраняют неоднородность в окраске за счет серебристо-серого цвета поверхности раскрывающихся пакетов и красного (красно-бурого) цвета, сохраняющегося на ребрах (гранях) смыкания этих пакетов. При дальнейшем повышении температур такая закономерность в окраске сохраняется. В процессе нагрева в открытом пламени при 900 °С вермикулит приобретает буровато-серый цвет.

В тонких пластинах вермикулит просвечивает, наибольшей прозрачностью отмечаются пластинки медового цвета. Блеск вермикулита жирный.

При 200 °С частички вермикулита становятся более чистыми, блестящими, прозрачность их значительно повышается, а при 270 °С прозрачность их заметно снижается и с повышением температуры совсем исчезает.

Форма вермикулита различная, округлая, угловатая, вытянутая или неправильной формы. Края ровные или зазубренные. Поверхность пластин от ровной гладкой до волнистой, трещиноватой, как бы смятой. На отдельных пластинах имеются сквозные отверстия, образовавшиеся от срастания с другими минералами или округлые или канавообразные углубления с ровными четкими краями. Помимо пластинчатой формы вермикулитовым частичкам присущи и кусковатые формы. Пластины вермикулита в преобладающем большинстве встречаются в мономинеральном виде, в меньшей степени они находятся в срастании с амфиболами, апатите и другими минералами.

Плотность вермикулита, измеренная пикнометрическим способом, равна 2,50 г/см³.

При нагревании происходит увеличение размеров вермикулита – так называемое вспучивание. Вспученный вермикулит используется в алюминиевом производстве.

Начальное увеличение размеров частиц вермикулита отмечается при температуре 270 °С. Количество раскрывающихся частиц составляет 1-2%. При температуре 370 °С число раскрывающихся частиц достигает 5-10%, а при 470 °С практически раскрыты все частицы. Максимальное увеличение размеров частиц происходит при 900 °С.

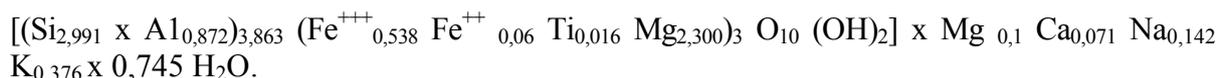
При низких температурах первыми начинают вскрываться крупные пластинки с преобладающими серебристо-белым цветом. Мелкие частички вспучиваются за температурным интервалом +370 °С.

Линейное увеличение пластин вермикулита составляет 11,5 (от 4,6 до 22,2).

Объемное расширение при обжиге в муфельной печи составляет 6-7, а при обжиге в открытом пламени 8-10.

Химический состав вермикулита непостоянный в зависимости от содержания молекулярной воды. Содержание основных компонентов MgO колеблется от 14 до 23 %; Fe₂O₃ - от 5 до 17 %; FeO - от 1 до 3 %; SiO₂ - от 37 до 42 %; Al₂O₃ - от 10 до 13 %; H₂O - от 8 до 18 %. Кроме того, присутствует K₂O до 5, иногда 8 %; TiO₂ до 1,6 %.

По результатам химического анализа рассчитана кристаллохимическая формула, отвечающая валовому составу средней пробы, которая, возможно, состоит из частиц разной степени гидратации, а, следовательно, и разного химического состава. Формула, рассчитанная на половину кристаллической ячейки, имеет следующий вид:



Вспученный вермикулит представляет собой сыпучий пористый материал в виде чешуйчатых частиц серебристого и золотистого цветов, получаемых ускоренным обжигом до вспучивания вермикулита - гидрослюды, содержащей между элементарными слоями связанную воду. Пар, образующийся из этой воды, действует перпендикулярно плоскостям спайности и раздвигает пластинки слюды.

При термическом взаимодействии вермикулита с восстановителями возможно в первую очередь восстановление железа

Существуют способы выделения металлов из минерального сырья путем гидрометаллургической переработки, например, патент (РФ №94040270). Сначала идут стадии вскрытия, экстракции ионов металлов, отделение экстракта от вскрывающего агента, а выделение металлов из экстракта проводят электролитически. Затем после разделения экстракта и вскрывающего агента экстракт подвергают ректификации. Минеральное сырье перед вскрытием подвергают окислительному или восстановительному обжигу. Однако вышеперечисленные операции делают этот процесс многостадийным и трудоемким.

В работах Дигонского описана возможность удаления железа из ряда керамик, используя для этих целей водород при температурах выше 900 °С. Предварительно проделан термодинамический анализ по программе «Астра-4». Расчет проводили на следующий исходный состав (масс.%): 18% -MgO; 17% -Fe₂O₃; 3% -FeO; 40% -SiO₂; 12% -Al₂O₃; 8% -H₂O; 5% -K₂O; 1,5% -TiO₂; 3,5% -C. Для получения водорода вводится смесь паров воды и углерода для прохождения реакции:



Полученный результат приведен на рис. 1, где указан выход наиболее вероятных компонентов. Одна из возможных форм нахождения железа в газовой фазе найденная программой Астра-4 - это гидрид железа FeH_(г). Двухатомные газообразные гидриды обнаружены спектроскопическими методами для пяти переходных металлов первого ряда: хрома, марганца, железа, кобальта и никеля. Вопрос образования гидридов железа и их точные стехеометрические составы (FeH, FeH₂, FeH₃, и FeH₆) нельзя считать окончательно решенным. Имеющиеся в литературе данные позволяют привести некоторые свойства этих гидридов: FeH - гранулы серого цвета, устойчив до 150°; FeH₂-темно-серое вещество, устойчиво под слоем эфира до 50 °С, при 53-55,6 °С переходит в FeH; FeH₃-гранулы черного цвета, выше 58-60 °С переходит в FeH. Газообразный гидрид железа FeH_(г), приведенным в литературе термодинамическим данным, устойчиво существует до высоких температур.

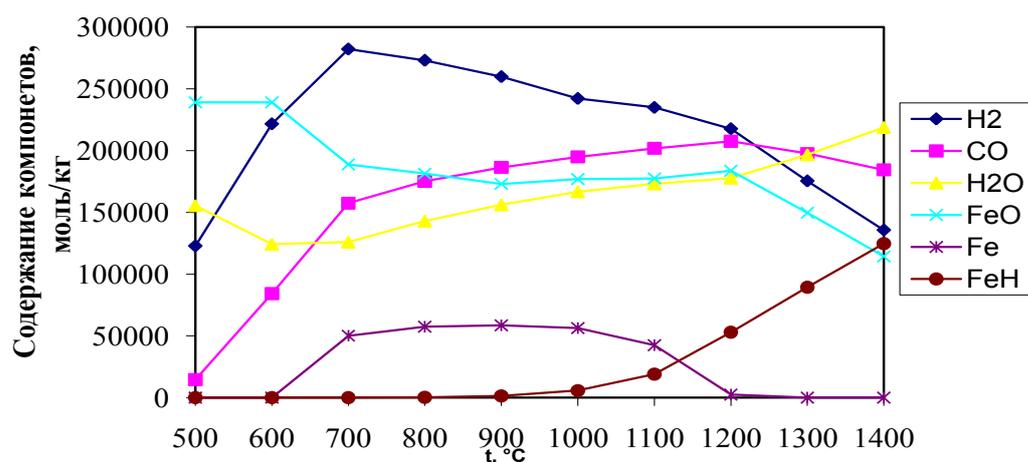


Рис. 1. Термодинамические данные взаимодействия фазового состава исходных продуктов близких к вермикулиту с парами воды и углерода.

Анализ термодинамических данных полученных по программе Астра-4 (рис.1) позволяет сделать следующие выводы. Водород в приведенной системе появляется при температурах свыше 500 °С. Одновременно с ним появляется оксид углерода CO. При этих же температурах появляется вюстит, что связано с разложением вермикулита и выделением из него железа в форме FeO. Далее с температур 700 °С начинается восстановление железа и с тех же температур образование газообразного гидроксида железа FeH_(г), причем с интенсивным выделением гидроксида железа содержание чистого железа падает до нуля. Наиболее интенсивно FeH_(г) начинает выделяться после 1100 °С.

В качестве источника водорода при высоких температурах являлся нефтяной кокс.

Взаимодействие вермикулита с нефтяным коксом проводили в муфельной печи в области температур 20 – 1300 °С в алундовых тиглях емкостью 50 мл, которые моделировали куполообразные устройства с герметичным сводом, обеспечивающим выход газообразных продуктов реакции снизу реакционной зоны.

В тигель загружался сначала вермикулит вспученный, а затем восстановитель (нефтяной кокс, фракция – 0,2 мм) отделенный от вермикулита картонной перегородкой. После загрузки тигель накрывался пластиной из алунда и переворачивался вверх дном, так что вермикулит оказывался сверху восстановителя позволяющим выходить газообразным продуктам реакции снизу реакционной зоны.

Затем тигель помещался в муфельную печь, нагревался со скоростью 10 град/мин до заданной температуры и выдерживались при этой температуре 30 мин. После охлаждения тигля с печью и выгрузки шихты из тигля, шихта делилась на три части – верхнюю подкупольную, среднюю и нижнюю.

Полученные продукты исходный и обожженный вермикулиты в обоих приемах измельчали до одинаковой фракции и анализировали на рентгеноспектральном приборе химического анализа VRA-30 на содержание в них железа. Результаты анализов представлены в таблице 1.

Табл. 1. Химический анализ исходных и обожженных проб вермикулитов

Условия опыта	$T_{кон.} \text{ } ^\circ\text{C}$	Скорость нагрева град /мин	Время отжига образца прибывающего в печи (ч)	$Fe_{общ.} \text{ масс \%}$	
				Исходный	Обожженный
Обжиг вермикулита совместно с нефтекоксом	1100	10	0,5	15,5	5,8
	1200	10	0,5	15,5	8,5
	1300	10	0,5	15,5	9,3

Полученный таким способом вермикулит исследовался на оптическом микроскопе Axio Observer A1. Результаты представлены на рисунке 2 исходный вспученный вермикулит и вермикулит вспученный обожженный совместно с нефтяным коксом при одинаковом увеличении. Наблюдается значительное увеличение объема вермикулита вспученного обожженного совместно с нефтекоксом по сравнению с исходным вспученным вермикулитом. На основании этого можно сделать вывод, что увеличение объема обожженного вермикулита по сравнению с исходным вспученным приведет к снижению теплопроводности, а, следовательно, к улучшению теплоизоляционных свойств вермикулита.

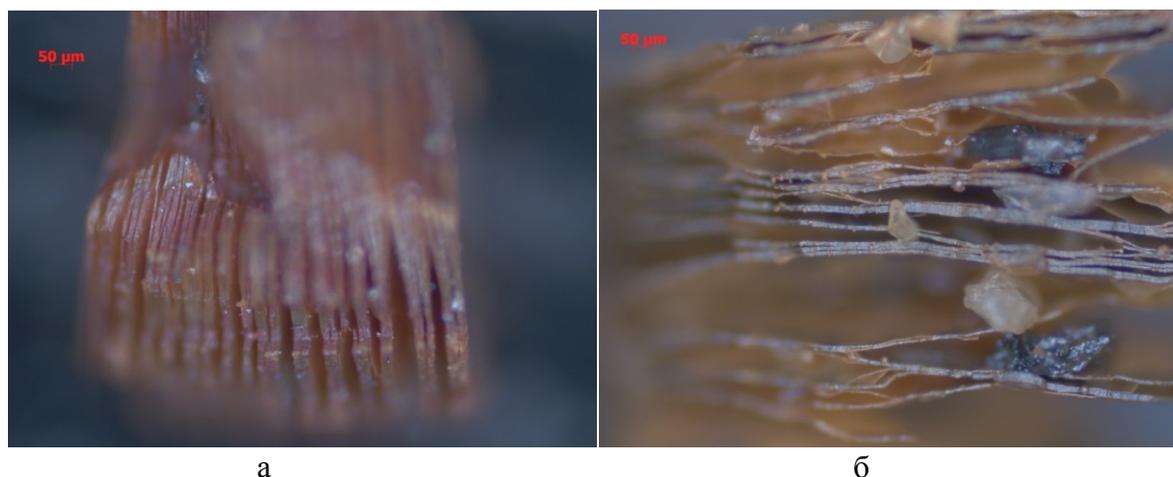


Рис. 2. а - вспученный вермикулит; б - вспученный вермикулит после его обжига совместно с нефтяным коксом

Заключение

Взаимодействие вспученного вермикулита с водородом в области температур 1100 – 1200 °С приводит к образованию летучих соединений типа $FeH_{(г)}$. Удаление железа из вермикулита способствует дополнительному расщеплению его слоев, что в свою очередь должно привести к увеличению объема, а, следовательно, к улучшению теплоизоляционных свойств вермикулита.