

К. ф.-м. н. **А. К. Кайракбаев**¹ (✉), д. т. н. **В. З. Абдрахимов**²,
К. т. н. **Е. С. Абдрахимова**³

¹ ТОО «Технопарк Zerek» учреждения «Актюбинский университет имени С. Баишева», г. Актюбе, Казахстан

² ФГБОУ ВО «Самарский государственный экономический университет», г. Самара, Россия

³ ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королёва», г. Самара, Россия

УДК 666.774.017:543.429.3

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ЯГР-СПЕКТРОСКОПИИ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В КИСЛОТОУПОРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

С применением эффекта Мессбауэра установлено распределение ионов железа при обжиге кислотоупорных керамических материалов на основе отходов производства. Выявлено, что в образцах, содержащих повышенное количество оксида железа (17–18 %), показатели прочности и морозостойкости более высокие, чем у образцов, содержащих 6–7 % Fe_2O_3 . Расчет площадей дублетов спектра показал, что железистые соединения на поверхности исследуемых образцов (где преобладает окислительная среда) представлены в основном гематитом, а в центральной их части (восстановительная среда) — магнетитом, но при этом кислотостойкость образцов снижается.

Ключевые слова: ЯГР-спектроскопия, оксиды железа, глинистая часть хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ), пиритные огарки, кислотоупорные керамические материалы.

ВВЕДЕНИЕ

Спекание практически всех видов керамики (за исключением технической) идет с участием жидкой фазы, от свойств которой во многом зависит процесс формирования структуры материала [1–3]. Именно повышение реакционной способности жидкой фазы по отношению к тугоплавким кристаллическим составляющим позволяет интенсифицировать процесс спекания и уменьшить расход топлива. Снижение температуры образования и увеличение количества подвижной жидкой фазы можно достичь введением в состав керамической массы железосодержащих добавок.

Оксиды железа (Fe_2O_3 и FeO) интенсифицируют растворение кварца в расплаве и повышают механическую прочность изделий [1]. Показано [1, 2], что при восстановлении Fe_2O_3 до FeO молекулярная концентрация оксида железа

увеличивается, что приводит к существенному снижению температуры плавления системы с одновременным образованием газообразных продуктов реакции. Эти факторы существенно влияют на процесс формирования прочности и пористости керамики. В связи с этим целесообразно изучить структурные превращения соединений железа в керамических материалах с повышенным содержанием оксидов железа ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 5\%$) методом ЯГР-спектроскопии по методике, приведенной в статьях [4–7]. Исследования проводили на керамическом кислотоупорном изделии, которое получали из отходов цветной металлургии Восточного Казахстана с повышенным содержанием оксида железа.

Таким образом, цели настоящей работы:

- получение на основе отходов цветной металлургии — глинистой части хвостов гравитации циркон-ильменитовых (ГЦИ) руд и пиритных огарков — кислотоупорного материала с улучшенными технологическими показателями;
- установление с применением эффекта Мессбауэра распределения ионов железа при обжиге кислотоупорного материала;
- исследование фазового состава образцов с помощью рентгенофазового анализа.



А. К. Кайракбаев
E-mail: kairak@mail.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырьевые материалы

ГЦИ. Для получения кислотоупорного материала в качестве глинистого компонента (связующего) использовали ГЦИ [8, 9], а в качестве железосодержащего компонента — пиритные огарки. Химический состав отходов производства приведены в табл. 1. Ниже представлены технологические свойства и гранулометрический состав ГЦИ:

Число пластичности.....	20–25
Огнеупорность, °С.....	1520–1550
Содержание, %, фракции, 10 ⁻³ м:	
0,1–0,05.....	0,8
0,05–0,01.....	12,1
0,01–0,005.....	16,1
0,005–0,001.....	23,0
<0,001.....	48
Группа сырья по дисперсности (ГОСТ 9169–75)....	Среднедисперсное

Как видно, в ГЦИ полностью отсутствуют частицы размерами более 0,5·10⁻³ м, а содержание частиц размерами 0,1·10⁻³–0,05·10⁻³ м не превышает 1 %. Таким образом, используемый в цветной металлургии мокрогогравитационный способ обогащения руды позволяет в значительной степени придать ГЦИ однородность. Минеральный состав ГЦИ, мас. %: каолинит (43–48), гидрослюда + монтмориллонит (8–12), кварц (13–16), полевой шпат (18–20), кальцит (2), циркон (2), ильменит (3), оксиды железа (3); содержание органических примесей 0,8–0,98 %.

Пиритные огарки. Пиритные огарки, являющиеся отходом сернокислотного производства, получают после окислительного обжига пирита для перевода серы в газообразное состояние. Образующийся при этом сернистый газ SO₂ подвергается окислению с помощью оксидов азота в присутствии водяного пара до H₂SO₄. Использование пиритных огарков в производстве строительных материалов достаточно хорошо изучено [10, 11]. Химический состав пиритных огарков приведен в табл. 1.

Получение образцов

Керамическую массу готовили пластическим способом при влажности 18–22 %. Из массы формовали плитки размерами 100×100×10 мм. Высушенные плитки до остаточной влажности не более 3 % обжигали при 1250 °С (конечная температура обжига плиток всех составов), выдержка при конечной температуре составляла 60 мин. Исследовали плитки двух составов, мас. %: 1 — ГЦИ 100; 2 — ГЦИ 70, пиритные огарки 30.

Количество образующихся кристаллических железосодержащих фаз, фазовое и кристаллохимическое строение ионов Fe, их валентное и кристаллохимическое расположение в структуре образцов, полученных в традиционных окислительных условиях обжига, определяли с помощью прецизионного и избирательного к железосодержащим фазам метода ЯГР-спектроскопии [12, 13] (табл. 2, рис. 1). Мессбауэровские спектры снимали по стандартной методике [3, 12]. Источником γ-излучения служили ⁵⁷Co(Rh). Изомерный сдвиг определяли относительно нитропрусида натрия. Физико-механические показатели образцов приведены в табл. 3.

Расчетами на ЭВМ приведенных спектров были определены параметры их компонентов: химсдвиг δ, мм/с; квадрупольное расщепление ΔE_Q, мм/с; ширина линии спектра Γ, мм/с; напряженность магнитного поля H_{эф}, кЭ. На основе этих параметров идентифицированы кристаллографическая позиция ионов Fe, их доля, %, и фазовый состав исследуемой керамики. Как видно из табл. 3, в образцах состава 2 с повышенным содержанием оксида железа (17,64 %) наблюдаются более высокие прочность и морозостойкость (одни из основных показателей стандарта), чем в образцах состава 1 (6,55 %), что подтверждают данные [4–7]. Фазовый состав керамических образцов составов 1 и 2 по данным рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-6 (Со K_α-излучение, скорость вращения столика с образцом 1 град/мин) показан на рис. 2.

Таблица 1. Химический состав отходов производства, мас. %

Отходы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	Δm _{прк}
ГЦИ	58,70	23,39	6,55	1,8	1,22	1,62	7,1
Пиритные огарки	24,3	7,9	58,8	2,4	1,71	2,42	–

Таблица 2. Параметры ЯГР-спектроскопии и показатели образцов

Содержание Fe ₂ O ₃ , %	Спектр	Δ, мм/с	ΔE _Q , мм/с	Γ, мм/с	H _{эф} , кЭ	Позиция Fe ³⁺	Доля Fe ³⁺ , %
<i>Образцы состава 1</i>							
6,55	Секстет 1	0,363	0,217	0,708	484,2	[Fe ³⁺ O ₆]	28,88
	Дуплет 1	0,253	0,668	0,784	–	[Fe ³⁺ O ₄]	38,99
	Дуплет 2	0,332	0,787	0,787	–	[Fe ³⁺ O ₆]	6,87
<i>Образцы состава 2</i>							
17,64	Секстет 1	0,381	0,225	0,558	504,2	[Fe ³⁺ O ₆]	72,68
	Дуплет 1	9,278	0,612	0,592	–	[Fe ³⁺ O ₄] ⁵	89,32
						[Fe ³⁺ O ₆]	–

Таблица 3. Физико-механические показатели кислотоупорных плиток*

Показатели	Плитки состава		По ГОСТ 961–89 «Плитки кислотоупорные и термокислотоупорные»
	1	2	
Водопоглощение, %	3,8	3,0	Менее 5,0
Кислотостойкость, %	98,5	98,2	Не менее 98,0
Предел прочности, МПа:			
при сжатии	79	98	Не менее 50
при статическом изгибе	28	42	Не менее 25
Морозостойкость, циклы	89	101	Не менее 20
Термостойкость, теплосмены	8	6	Не менее 5

* Марки КШ (кислотоупорные шамотные).

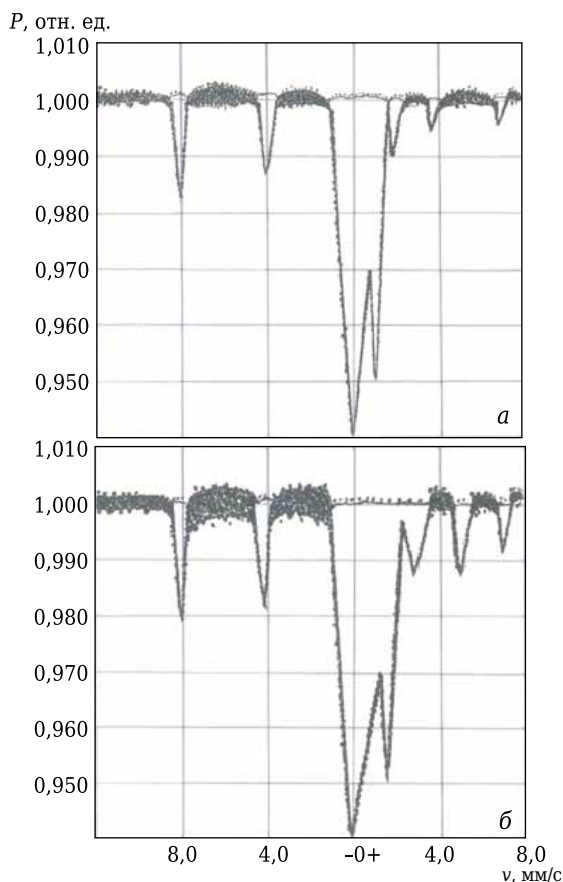


Рис. 1. ЯГР-спектры образцов составов 1 (а) и 2 (б): v — скорость источника; P — интенсивность ионов железа

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из табл. 3, введение в составы керамических масс пиритных огарков значительно увеличивает прочность при сжатии и изгибе, морозостойкость, снижает водопоглощение, однако при этом снижаются кислотостойкость и термостойкость образцов.

Мессбауэровские спектры образцов составов 1 и 2, обожженных при 1250 °С, показаны на рис. 1. Глубина резонансной линии, ее расположение относительно шкалы скоростей и сверхтонкая структура свидетельствуют о повышенном содержании Fe_2O_3 в исследуемых составах, особенно в составе 2 (см. рис. 1, б). По значениям изомерного сдвига и квадрупольного расщепления мессбауэровского спектра образцов

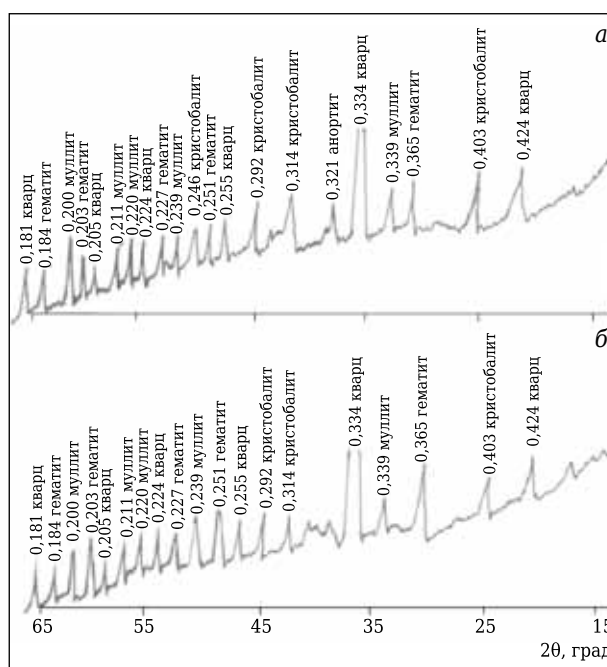
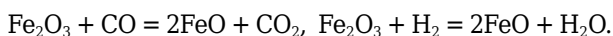


Рис. 2. Рентгенограммы образцов составов 1 (а) и 2 (б)

состава 2 состояние ионов железа в нем можно отнести к Fe^{2+} и Fe^{3+} в структуре железистого соединения типа нонтронита [4–7, 12, 13].

Обожженные керамические образцы имеют зональность: их поверхность состава 1 более светлая, чем центральная часть; поверхность образцов состава 2 вишневого цвета, центральная часть темнее, как при использовании традиционных природных материалов с повышенным содержанием оксида железа [4–7]. Расчет площадей дублетов спектра показал, что железистые соединения на поверхности (окислительная среда) исследуемых образцов в основном представлены гематитом, а в центральной части (восстановительная среда) — магнетитом. В восстановительной среде с CO и H_2 происходит частичное восстановление Fe_2O_3 до FeO по реакциям



Авторы статьи [13] считают, что рентгенофазовый анализ не дает достоверной информации не только о кристаллохимическом состоянии

ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в рентгеноаморфных фазах, но и о содержании кристаллических фаз при ограниченном количестве железа в образцах. Например, FeO , взаимодействуя с Fe_2O_3 и SiO_2 , образует феррошпинель $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ — магнетит (Fe_2O_3), а также фаялит $\text{Fe}_2^{2+}\text{SiO}_4$, которого не показал рентгенофазовый анализ (см. рис. 2, б). Присутствие в керамических образцах магнетита в комплексе с гематитом и фаялитом придает им темные цвета. Уменьшение относительной концентрации оставшегося в свободном состоянии $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из-за образования новых железосодержащих фаз приводит к уменьшению количества каждой кристаллической фазы в отдельности, что делает невозможным их идентификацию с применением рентгенофазового анализа.

В образцах состава 1 (секстет 1, дуплет 2) и состава 2 (секстет 1, дуплет 1), по данным [4–7, 12, 13], валентные колебания связей Fe^{3+} в тетраэдрических единицах Fe^{3+}O_4 находятся в диапазоне $550\text{--}650\text{ см}^{-1}$, в октаэдрических единицах $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_6]$ и в более сложных соединениях — в диапазоне $300\text{--}400\text{ см}^{-1}$ [4–7, 12, 13]. Оставшаяся часть Fe^{3+} в образце состава 2 входит в структуру стекла в виде аниона $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]^{5-}$ (дуплет 1, см. табл. 2).

В центральных частях керамических образцов, как и в традиционных природных материалах с повышенным содержанием оксида железа, протекают противоположные процессы. При этом наблюдаются тенденции к уменьшению содержания гематита и увеличению количества магнетита за счет восстановления оксидов железа оксидами углерода и к раннему появлению жидкой фазы, способствующей протеканию реакций образования муллита. К числу таких реакций относится образование шпинели (герцинита и муллита) [4–7, 12, 13].

Механизм кристаллизации муллита в керамических материалах включает две стадии: образование центров кристаллизации (зародышей) и рост кристаллов в них [14, 15]. Видимо, при обжиге кислотоупорной плитки с использованием в составах керамических масс железосодержащих отходов будет происходить гетерогенная кристаллизация муллита, что подтверждается предыдущими исследованиями [4–7]. Присутствие в образце состава 2 муллита и железосодержащего стекла, которое, по данным [1–4], уменьшает пористость кисло-

тоупорной плитки, способствует повышению ее прочности и морозостойкости, но снижает кислотостойкость и термостойкость (см. табл. 3).

Гематит и магнетит обуславливают возникновение твердых растворов и образование жидкой фазы на ранних стадиях обжига, которая инициирует появление муллита [1–4, 14, 15]. С возникновением твердых растворов при частичном замещении Fe^{3+} на Al^{3+} образуется муллит различного химического состава, что способствует упрочнению структуры керамического материала [14, 15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена кислотоупорная керамическая плитка на основе отходов цветной металлургии без применения традиционного природного сырья:

- расчет площадей дублетов спектра показал, что железистые соединения на поверхности (где преобладает окислительная среда) исследуемых образцов в основном представлены гематитом, а в центральной части (восстановительная среда) — магнетитом;

- выявлено, что образцы с повышенным количеством оксида железа (17–18 %) имеют более высокие прочность и морозостойкость, чем образцы, содержащие 6–7 % Fe_2O_3 ;

- обожженные керамические образцы имеют зональность: поверхность образцов, содержащих менее 6 % Fe_2O_3 , более светлая, чем центральная часть, поверхность образцов, содержащих Fe_2O_3 более 8 %, — вишневого цвета, центральная часть — темнее;

- установлено, что в центральных частях керамических образцов протекают противоположные процессы — наблюдается тенденция к уменьшению содержания гематита и увеличению количества магнетита за счет восстановления оксидов железа оксидами углерода.

Работа выполнена в рамках реализации научно-технического проекта, одобренного к грантовому финансированию на 2018–2020 годы Национальным научным советом Республики Казахстан по направлению науки «Рациональное использование природных ресурсов, в том числе водных ресурсов, геология, переработка, новые материалы и технологии, безопасные изделия и конструкции». Договор на грантовое финансирование № 177 от 15 марта 2018 года, ИРН 05131501.

Библиографический список

1. Павлов, В. Ф. Роль оксида железа в формировании структуры кислотоупорного фарфора / В. Ф. Павлов, И. В. Мецержкова // Тр. ин-та НИИстройкерамики. Научные исследования в области механизации технологических процессов, разработки новых составов масс и глазурей. — 1982. — С. 48–56.
2. Виноградов, Б. И. Петрография искусственных пористых заполнителей / Б. И. Виноградов. — М.: Изд-во лит-ры по стр-ву, 1972. — 135 с.

3. Сулейменов, С. Т. Физико-химические процессы структурообразования в строительных материалах и минеральных отходах промышленности / С. Т. Сулейменов. — М.: МОНУСКОП, 1996. — 298 с.

4. Кайракбаев, А. К. Исследование методом ЯГР-спектроскопии оксидов железа, фазового состава и структуры пористости керамического кирпича на основе межсланцевой глины и шлака от сжигания бурого

угля / А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Стекло и керамика. — 2019. — № 2. — С. 15–22.

5. **Абдрахимов, В. З.** Исследование методом ЯГР-спектроскопии распределения оксидов железа в пористом заполнителе на основе межсланцевой глины и нефтяного шлама / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Химическая технология. — 2018. — № 1. — С. 41–46.

6. **Абдрахимов, В. З.** Исследования методом ЯГР-спектроскопии оксидов железа в керамическом кирпиче на основе межсланцевой глины и железосодержащего шлака ТЭЦ / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Перспективные материалы. — 2017. — № 10. — С. 69–76.

7. **Абдрахимов, В. З.** Исследование методом ЯГР-спектроскопии оксидов железа в керамическом кирпиче на основе межсланцевой глины и отходов обогащения бурого угля / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Вестник СПбГУ. Физика и химия. — 2017. — Т. 4 (62), вып. 2. — С. 117–125.

8. **Абдрахимова, Е. С.** Физико-химические методы исследования минерального состава и структуры пористости глинистой части хвостов гравитации цирконильменитовых руд / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2011. — № 1. — С. 25–29.

9. **Абдрахимова, Е. С.** Процессы, происходящие при обжиге глинистой части хвостов гравитации цирконильменитовых руд / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2009. — № 3. — С. 13–19.

10. **Абдрахимов, В. З.** Анализ влияния пиритных огарков на технические свойства и структуру пористости керамических материалов / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Изв. Самар. науч. центра РАН. — 2010. — Т. 12, № 4. — С. 130–134.

11. **Хлыстов, А. И.** Экологические аспекты использования пиритных огарков в производстве безобжиговых огнеупорных композитов / А. И. Хлыстов, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова [и др.] // Башкирский химический журнал. — 2009. — Т. 16, № 2. — С. 81–83.

12. **Яценко, Н. Д.** Исследования методом ЯГР-спектроскопии фазового и кристаллохимического состояния оксидов железа в керамическом кирпиче / Н. Д. Яценко, К. А. Вережкин, А. П. Зубехин // Стекло и керамика. — 2010. — № 6. — С. 13–15.

13. **Яценко, Н. Д.** Фазовый состав и свойства строительной керамики в зависимости от содержания карбоната кальция и оксидов железа / Н. Д. Яценко, Е. А. Яценко, С. Г. Закарлюк // Стекло и керамика. — 2016. — № 9. — С. 7–10.

14. **Пашенко, А. А.** Физическая химия силикатов / А. А. Пашенко. — Киев : Высшая школа, 1977. — 383 с.

15. **Куколев, Г. В.** Химия кремния и физхимия силикатов / Г. В. Куколев. — М. : Высшая школа, 1966. — 250 с. ■

Получено 28.08.19

© А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов,
Е. С. Абдрахимова, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

 Coalesce Research Group

3rd European Congress on Material Science & Nanotechnology

24–25 сентября, 2020 | Париж, Франция



<https://coalesceresearchgroup.com/conferences/materialresearch>