

УДК 544.228

МЁССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРРОСФЕР ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОЛ**Осетров Е.И.,****научный руководитель доктор. физ.-мат. наук Баюков О. А.***Сибирский федеральный университет*

Ферросферы – это компоненты летучих зол – продуктов сжигания углей на тепловых электростанциях. Предварительные исследования Института химии и химических технологий СО РАН показали, что они могут являться перспективными объектами для разработки катализаторов реакции окислительной конденсации метана. Продуктом таких реакций является этилен, производство которого может быть эффективным способом утилизации природного газа. Для исследования были отобраны 19 фракций зол углей различных месторождений: Экибастузского (серия E, содержание 25.4-49.9 вес.% Fe), Новокузнецкого (серия P, 26.2-46.5 вес.% Fe), Тунгуйского (серия B, 53.4-55.4 вес.% Fe), Березовского (серия S, 59.6-64.8 вес.% Fe). Для выделения узких фракций ферросфер использовали технологическую схему, включающую первичную «сухую» магнитную сепарацию золы и последующую гранулометрическую классификацию концентрата. В результате такого разделения удалось получить и классифицировать по содержанию железа узкие фракции ферросфер.

Исследованию фазового состава ферросфер и состоянию железа с помощью мессбауэровской спектроскопии посвящена эта работа.

Измерения мессбауэровских параметров ферросфер проведены при комнатной температуре на спектрометре МС-1104Ем с источником $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$. В качестве примера на рис.1 показаны мессбауэровские спектры фракций для всех четырех серий.

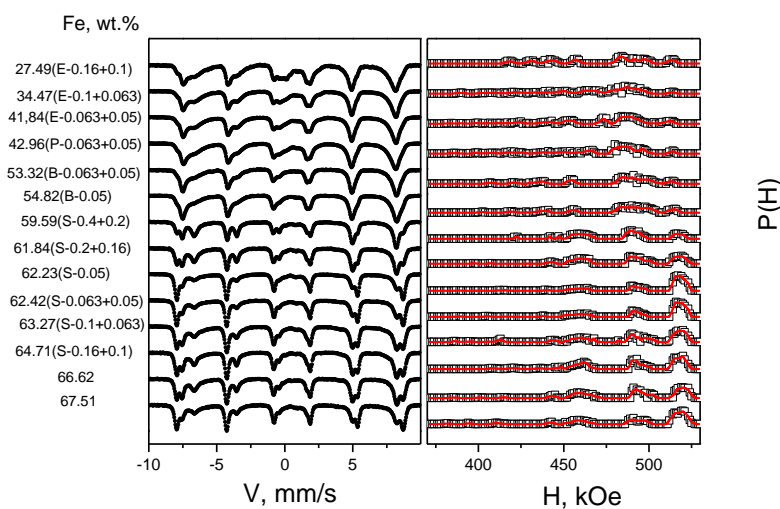


Рис.1. Мессбауэровские спектры фракций серий E, P, B и S ферросфер

| Фракция | IS | H | QS | W ₃₄₋₁₆ | A | Позиция |
|---|--|-----|-------|--------------------|--------------|----------------------------------|
| E _{-0.16+0.1} Fe=27. 49 | 0.303 | 514 | -0.40 | 0.25-0.19 | 0.035 | α-Fe ₂ O ₃ |
| | 0.244 | 489 | -0.08 | 0.29-0.43 | 0.232 | Fe ³⁺ (A+B) |
| | 0.201 | 472 | -0.06 | 0.23-0.62 | 0.150 | Fe ^{v3+} (B) |
| | 0.564 | 460 | 0 | 0.33-0.78 | 0.255 | Fe ^{2.5+} |
| | 0.573 | 426 | -0.08 | 0.47-0.74 | 0.123 | Fe ^{v2.5+} |
| | 0.489 | 382 | 0.22 | 0.46 | 0.035 | Fe ^{vv2.5+} |
| | 0.309 | - | 1.05 | 0.99 | 0.070 | PM(Fe ²⁺) |
| | 0.952 | - | 1.98 | 0.72 | 0.101 | PM(Fe ²⁺) |
| | $(\text{Fe}_{0.757}^{3+} \text{Fe}_{0.189}^{v3+} \text{Mg}_{0.045}^{2+} \text{Ca}_{0.009}^{2+})[\text{Fe}_{0.302}^{v3+} \text{Fe}_{0.833}^{2.5+} \text{Fe}_{0.402}^{v2.5+} \text{Fe}_{0.115}^{vv2.5+} \text{Al}_{0.156}^{3+} \text{Mg}_{0.133}^{2+} \text{Ti}_{0.009}^{4+} \square_{0.050}] \text{O}_4^{2-}$ | | | | | |
| P. 0.063+0.05 Fe=42. 96 | 0.314 | 514 | -0.40 | 0.12-0.18 | 0.024 | α-Fe ₂ O ₃ |
| | 0.239 | 492 | 0 | 0.17-0.43 | 0.207 | Fe ³⁺ (A+B) |
| | 0.248 | 474 | -0.10 | 0.48-0.60 | 0.341 | Fe ^{v3+} (B) |
| | 0.629 | 464 | -0.07 | 0.46 | 0.148 | Fe ^{2.5+} |
| | 0.591 | 435 | -0.01 | 0.62 | 0.141 | Fe ^{v2.5+} |
| | 0.546 | 398 | 0.01 | 0.46 | 0.038 | Fe ^{vv2.5+} |
| | 0.317 | - | 0.88 | 0.91 | 0.038 | PM(Fe ³⁺) |
| | 0.793 | - | 1.95 | 1.06 | 0.065 | PM(Fe ²⁺) |
| | $(\text{Fe}_{0.622}^{3+} \text{Fe}_{0.314}^{v3+} \text{Mg}_{0.055}^{2+} \text{Ca}_{0.009}^{2+})[\text{Fe}_{0.708}^{v3+} \text{Fe}_{0.443}^{2.5+} \text{Fe}_{0.423}^{v2.5+} \text{Fe}_{0.114}^{vv2.5+} \text{Mg}_{0.165}^{2+} \text{Al}_{0.053}^{3+} \square_{0.094}] \text{O}_4^{2-}$ | | | | | |
| B _{-0.05} Fe=54. 82 | 0.333 | 512 | -0.33 | 0.14-0.31 | 0.071 | α-Fe ₂ O ₃ |
| | 0.231 | 491 | 0 | 0.32-0.42 | 0.432 | Fe ³⁺ (A+B) |
| | 0.317 | 476 | -0.29 | 0.37-0.59 | 0.186 | Fe ^{v3+} (B) |
| | 0.646 | 463 | 0 | 0.38-0.64 | 0.185 | Fe ^{2.5+} (B) |
| | 0.610 | 433 | 0.10 | 0.33-0.37 | 0.049 | Fe ^{v2.5+} (B) |
| | 0.635 | 404 | 0 | 0.40 | 0.032 | Fe ^{vv2.5+} (B) |
| | 0.287 | - | 0.88 | 1.52 | 0.045 | PM(Fe ³⁺) |
| | $(\text{Fe}_{0.946}^{3+} \text{Mg}_{0.046}^{2+} \text{Ca}_{0.008}^{2+})[\text{Fe}_{0.317}^{3+} \text{Fe}_{0.544}^{v3+} \text{Fe}_{0.541}^{2.5+} \text{Fe}_{0.143}^{v2.5+} \text{Fe}_{0.094}^{vv2.5+} \text{Mg}_{0.138}^{2+} \text{Al}_{0.079}^{3+} \text{Ti}_{0.003}^{4+} \square_{0.141}] \text{O}_4^{2+}$ | | | | | |
| S. 0.063+0.05 220- 170 Fe=67. 51 | 0.318 | 519 | -0.30 | 0.22-0.29 | 0.362 | α-Fe ₂ O ₃ |
| | 0.226 | 491 | -0.05 | 0.23-0.49 | 0.239 | Fe ³⁺ (A+B) |
| | 0.612 | 461 | 0.06 | 0.25-0.61 | 0.225 | Fe ^{2.5+} (B) |
| | 0.576 | 417 | -0.02 | 0.42-0.63 | 0.044 | Fe ^{v2.5+} (B) |
| | 0.271 | 387 | 0.57 | 0.60 | 0.042 | Fe ^{vv3+} (B) |
| | 0.315 | - | 1.69 | 1.48 | 0.089 | PM(Fe ³⁺) |
| | $(\text{Fe}_{0.979}^{3+} \text{Ca}_{0.018}^{2+} \text{Mg}_{0.003}^{2+})[\text{Fe}_{0.273}^{3+} \text{Fe}_{1.178}^{2.5+} \text{Fe}_{0.230}^{v2.5+} \text{Fe}_{0.220}^{vv3+} \text{Mg}_{0.010}^{2+} \square_{0.089}] \text{O}_4^{2+}$ | | | | | |

Таблица 1. Мессбауэровские параметры для всех четырех серий микросфер

Расшифровка спектров проведена в два этапа. На первом этапе определены распределения вероятности сверхтонких полей (H) для секстетов и квадрупольных расщеплений (QS) для дублетов для трех валентных состояний железа, Fe³⁺, Fe^{2.5+} и Fe²⁺. На основе этой информации формировался модельный спектр. На втором этапе модельный спектр подгонялся к экспериментальному спектру при варьировании всего набора параметров сверхтонкой структуры. Как пример, в таблицу 1 сведены результаты расшифровки для фракций четырех серий ферросфер.

В ферросферах обнаруживаются три основные железосодержащие фазы: гематит, магнетит и алюмосиликатное стекло. Гематит идентифицируется по характерным для секстета параметрам ($IS \sim 0.38 \text{ мм/с}$, $H \sim 515 \text{ кЭ}$ и $QS \sim -0.38 \text{ мм/с}$). Магнетит идентифицируется по наличию железа смешанной валентности ($\text{Fe}^{2.5+}$). Парамагнитные части спектра приписываем железу, находящемуся в алюмосиликатах, $\text{PM}(\text{Fe}^{3+})$ и $\text{PM}(\text{Fe}^{2+})$.

В исследованных микросферах обнаруживаются дополнительные позиции, которые обозначаем как Fe^{v3+} , $\text{Fe}^{v2.5+}$, Fe^{v2+} и Fe^{vv3+} . Позиции Fe^{v2+} и Fe^{v3+} возникают при локализации электрона быстрого обмена на одном из этих катионов при появлении катионной вакансии среди ближайших соседей. Параметры этих позиций $IS=0.68-0.72 \text{ мм/с}$, $H=420-440 \text{ кЭ}$ и $IS=0.38-0.55 \text{ мм/с}$, $H=460-480 \text{ кЭ}$, соответственно.

Позиция $\text{Fe}^{vv2.5+}$ с параметрами $IS=0.64 \text{ мм/с}$ и $H=410 \text{ кЭ}$ имеет среди соседей диамагнитный тетраэдрический катион типа Mg и октаэдрическую катионную вакансию. Быстрый электронный обмен не разрушается.

Позиция Fe^{vv3+} с параметрами $IS=0.36-0.50 \text{ мм/с}$ и $H=370-420 \text{ кЭ}$ имеет среди соседей диамагнитный тетраэдрический катион большого радиуса типа Ca и октаэдрическую катионную вакансию. Электрон быстрого обмена локализован на кислороде.

Ясно, что дополнительные позиции Fe^{v3+} , $\text{Fe}^{v2.5+}$, Fe^{v2+} и Fe^{vv3+} возникают из-за дефектности магнетита. Дефектность может возникать за счет замещения катионов железа иными катионами, катионными и анионными вакансиями и сопутствующими искажениями решетки шпинели. Заселенность различных позиций железа в зависимости от общего содержания железа в ферросферах показана на рис.2. Заселенности вычислены в предположении одинаковой вероятности эффекта Мессбауэра для всех позиций.

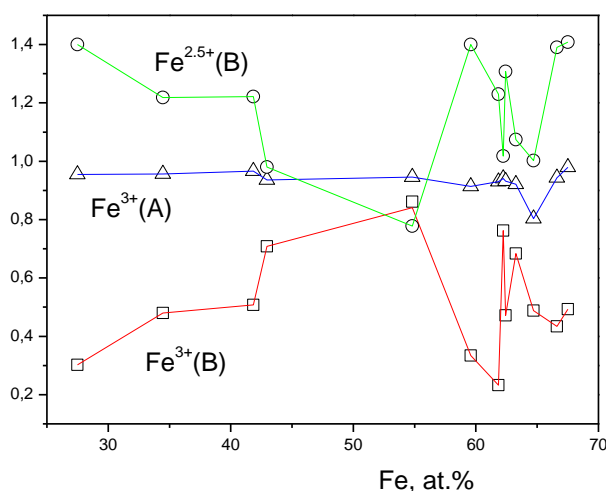
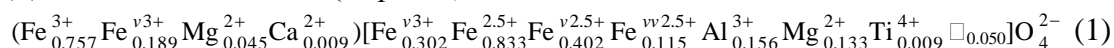


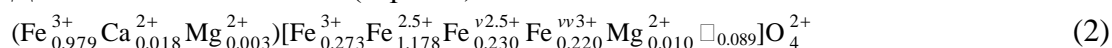
Рис.2. Зависимость заселенностей различных позиций шпинельной фазы от общего содержания железа в ферросферах.

Мессбауэровские результаты позволяют оценить формулы шпинели.

Для низко-железистых (серия E):



Для высоко-железистых (серия S):



Позиции Fe^{vv3+} обнаруживаются только в высоко-железистых ферросферах серии S. В этой серии, в отличие от остальных, согласно данным химического анализа, присутствует заметное количество Ca, порядка 9%. В решетке он занимает тетраэдрические позиции. Наличие катионной вакансии и Ca, имеющего большой ионный радиус, может приводить к дефициту электрона на кислороде. Такой кислорода $[\text{O}^1]$, связанный с решеткой, способен отрывать водород от молекулы метана. Следовательно, наличие Ca и катионной вакансии можно считать спутниками активных центров.