Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4 (2013 6) 419-430
~ ~ ~

УДК 662.61+546-72

Особенности состава индивидуальных ферросфер трех морфологических типов

М.А. Федорчак, О.М. Шаронова*,
Е.В. Мазурова, А.М. Жижаев
Институт химии и химической технологии, СО РАН,
Россия 660036, Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24

Received 21.09.2013, received in revised form 05.11.2013, accepted 25.11.2013

Изучены макрокомпонентный, фазовый составы фракции ферросфер -32+20 мкм, выделенной из высококальциевых зол, и составы индивидуальных глобул разных морфологических типов. Найдено, что основными фазами фракции являются (1) феррошпинель (31 мас. %) с параметром кристаллической решетки, близким параметру стехиометрического магнетита, (2) гематит (31 мас. %) с параметрами решетки, меньшими по сравнению с параметрами стехиометрического гематита и (3) рентгеноаморфная фаза с неидентифицированными кристаллическими фазами (37 мас. %). По данным SEM-EDS, на порошках и полированных срезах показано, что основными типами индивидуальных глобул являются блочные, скелетно-дендритные и пластинчатые. Для них наблюдается однотипная поверхностная и объемная кристаллизация железосодержащих фаз, а зависимости $CaO=f(Fe_2O_3)$ описываются линейными уравнениями регрессии с высокими коэффициентами корреляции. Определены отличия состава трех основных типов глобул.

Ключевые слова: ферросферы, микрозондовый анализ, состав, морфология.

Введение

Ферросферы образуются в промышленном процессе пылевидного сжигания угля при температурах 1100-1700 °C вследствие термохимических и фазовых превращений, включая стадию плавления железосодержащих минералов углей. Процесс сгорания угля длится в течение нескольких секунд, на выходе из топки пылегазовый поток имеет температуру ниже 1100 °C и поступает на установку золоулавливания при температуре 300-400 °C, в частности на электрофильтры, где зольные частицы улавливаются с эффективностью 98-99,5 % [1, 2]. Кратковременность процесса образования капель расплава, кристаллизация при быстром охлаждении, наличие градиента температур внутри глобул и различия в парциальном давлении кислоро-

© Siberian Federal University. All rights reserved
* Corresponding author E-mail address: shar@icct.ru

да, которое имеет определяющее влияние на формы существования железа в ферросферах, приводят к образованию ряда морфологических типов глобул, среди которых наиболее часто встречающиеся – массивные с различной структурой поверхности [1, 3-5], пористые глобулы с низким содержанием железа [3, 6] и плеросферы – глобулы с внешней оболочкой, объем которых заполнен сферами и кристаллитами меньшего размера [7, 8].

В работах [5, 6] установлено, что для фракций ферросфер с содержанием Fe_2O_3 ~30-50 мас. % преобладающим типом (~ 80 %) являются пористые глобулы, образованные из железоалюмосиликатных расплавов высокой вязкости и имеющие высокую открытую или закрытую пористость с изменяющимся размером пор в зависимости от диаметра ферросфер и более высокое содержание стекла по сравнению с глобулами других типов. При увеличении содержания Fe_2O_3 > 60 мас. % вклад пористых глобул снижается и возрастает вклад остеклованных глобул с тонкокристаллической и дендритной структурами. В составе дендритных ферросфер, по разным данным, содержится от 61 до 86 мас. % FeO [9, 10]. Глобулы со скелетно-дендритной и блочной структурами становятся преобладающими во фракциях ферросфер с содержанием Fe_2O_3 более 85 мас. % [5, 11]. В общем случае при увеличении содержания Fe_2O_3 от 30 до 92 мас. % основной морфологический тип глобул во фракциях ферросфер изменяется в ряду: пористые, стекловидные, дендритные, скелетно-дендритные, блочные [5].

Фракции ферросфер с максимальным содержанием железа (Fe_2O_3 83-92 %), получаемые из высококальциевых зол энергетики [11], наиболее перспективны в качестве катализаторов или высокотемпературного носителя катализаторов в процессах окислительной димеризации метана [12, 13], в термолизе тяжелой нефти и мазута [14], в разложении жидких радиоактивных отходов на основе трибутилфосфата с иммобилизацией радионуклидов в составе железофосфатной керамики [15].

С уменьшением размера капель расплавов они становятся более однородными по составу. В процессе их охлаждения и кристаллизации образуются глобулы с регулярными структурами, например блочной, дендритной, скелетной, зернистой [11]. Изучение состава и структуры индивидуальных глобул разных морфологических типов способствует пониманию процесса их образования и отличительных особенностей состава кристаллических фаз и аморфной составляющей.

Целью работы является получение тонких фракций высокожелезистых ферросфер (>89 мас. % Fe_2O_3), определение их химического, фазового состава и морфологических типов глобул, изучение особенностей состава индивидуальных ферросфер основных морфологических типов.

Экспериментальная часть

Объекты и методы исследования

Тонкие фракции высокожелезистых ферросфер получали из ферросфер серии S1 фракции -50 мкм, описанной в [11], химический макрокомпонентный состав которой приведен в табл. 1, а распределение по размерам частиц – на рис. 1. Рассев осуществляли с помощью многочастотного ситового анализатора MSA W/D-200 (Kroosh Technologies, Израиль), основным рабочим элементом которого является вибрационная система, генерирующая многочастотные нелиней-

Таблица 1. Насыпная плотность – $\rho_{нас}$, (г/см^3) и химический состав ферросфер фракций <50 и -32-20 мкм

Фракция, мкм	$\rho_{нас}$	Ппп	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	Cr_2O_3	Сумма
<50	2,54	-	0,64	0,92	89,12	8,81	0,60	0,25	0,10	0,05	0,16	-	-	-	100,65
-32+20	2,64	-	1,21	-	90,90	4,82	0,84	1,34	1,00	0,14	-	-	-	0,15	100,38

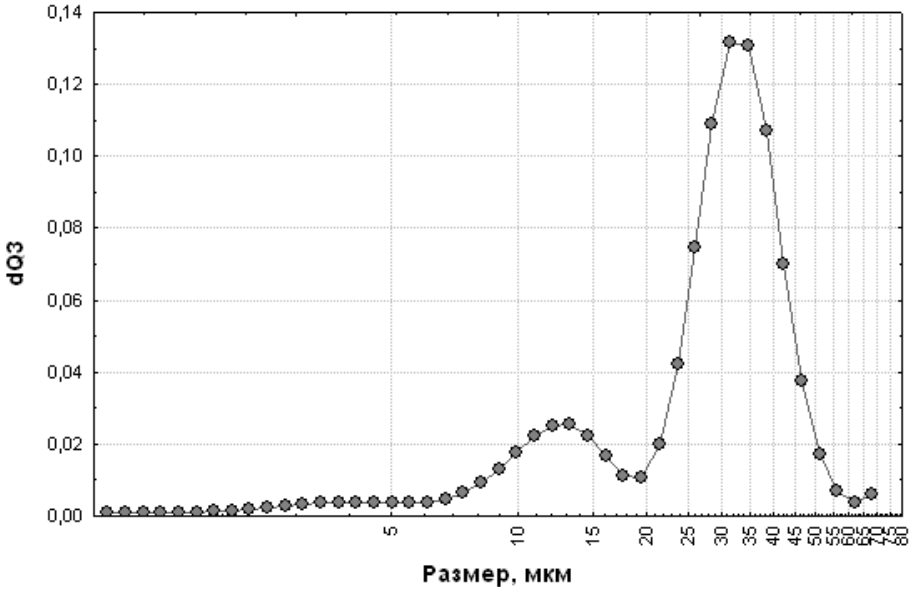

Рис. 1. Дифференциальное распределение по размерам ферросфер фракции -50 мкм (*Q*3 – объемная доля частиц)

ные колебания с регулируемым вертикальным размахом колебаний набора сит. Режим просеивания состоял из 5-6 стадий. Баланс продуктов рассева составлял 95±1.5 %. Получены фракции ферросфер -50+40; -40+32; -32+20 и -20 мкм.

Для подготовки к анализу использовали стандартную методику отбора проб [16]. Химический анализ фракций осуществляли по методам [17] с ошибкой повторяемости (S_n) для макрокомпонентов в зависимости от их содержания (%): SiO_2 от ±0.02 до ±0.10, Al_2O_3 ±0.05, Fe_2O_3 ±0.60, CaO ±0.15, MgO ±0.1, Cr_2O_3 ±0.02, K_2O ±0.06, MnO, SO_3, Na_2O и TiO_2 ±0.04, P_2O_5 ±0.03. Насыпная плотность определена методом мерных емкостей по трем параллельным измерениям согласно [18], по которому расхождение между определениями не должно превышать 1,5 % от среднего арифметического результата. Распределение по размерам изучали с помощью лазерного анализатора размеров частиц «Analysette 22» MicroTec (Fritsch, Германия) с использованием мокрой ячейки. Количественный фазовый состав ферросфер определен методом порошкового рентгенофазового анализа с применением полнопрофильного формализма Ритвельда и минимизации производной разности [19, 20].

Для изучения структуры поверхности и морфологии глобул использовали растровые электронные микроскопы TM-1000 Hitachi и TM-3000 Hitachi с EDS спектрометрами фирмы BRUKER на порошковых образцах ферросфер с разрешением 35 нм при ускоряющем напряжении 15 кВ и на полированных срезах, приготовленных путем фиксации ферросфер в эпоксидной смоле, шлифовке наждачной бумагой P2000, затем P200, полировке алмазными суспензиями Struers с размером частиц 9 и 3 мкм с финишной доводкой суспензией коллоидного кремнезема <1 мкм на шлифовально-полировальном станке TegraPol (STRUERS, Дания). Анализ осуществлялся в центре или в нескольких точках глобулы.

Результаты и обсуждение

Из ферросфер фракции -50 мкм были получены фракции высокожелезистых ферросфер -50+40, -40+32, -32+20 и -20 мкм, выход которых составил 34.5, 46.9, 15.2, 3.4 % соответственно, и близок распределению по размерам ферросфер в исходной фракции (рис. 1). Для исследования была выбрана фракция -32+20 мкм.

В химическом составе фракций ферросфер (табл. 1) доминирует железо (89.12 и 90.90 мас. % Fe_2O_3). Вторым значимым компонентом по содержанию является CaO (8.81 и 4.82 мас. %). Содержание остальных компонентов (SiO_2, Al_2O_3, MgO, Na_2O, K_2O, TiO_2, SO_3 и Cr_2O_3) составляет от 0.0 до 1.34 мас. %. Поскольку сумма оксидов Fe_2O_3+CaO во фракции -32+20 мкм составила 95.72 мас. %, можно полагать, что фазовый состав и морфология глобул ферросфер будут определяться составом и свойствами расплавов двойной системы Fe_xO_y–CaO. Как показано в работе [21], для ряда фракций ферросфер в системе Fe_xO_y–CaO наблюдается линейная корреляция содержания CaO от содержания оксида железа [CaO] = 52.2 – 0.5·[Fe_2O_3] с коэффициентом корреляции r = -0.97, а фазовый состав ферросфер включает шпинель (Ca,Fe)Fe_2O_4 с параметром решетки, превышающим значение для стехиометрического магнетита, и дефектный гематит.

Из данных количественного фазового состава фракции ферросфер -32+20 мкм следует, что определяющими фазами являются феррошпинель (31.09 мас. %), гематит (30.75 мас. %) и существенную часть (37.03 мас. %) составляет рентгеноаморфная компонента с неидентифицированными кристаллическими и слабоокристаллизованными фазами.

Параметр кристаллической решетки шпинели в изучаемой фракции составил 8.3962(4) Å, близкий или немного превышающий параметр решетки стехиометрического магнетита 8.3960 Å [22]. Увеличение параметра ячейки свидетельствует об изоморфном замещении железа Fe^{2+} (r=0.76 Å) в структуре магнетита ионами кальция, имеющего больший ионный радиус Ca^{2+} (r=0.99 Å). По оценкам [23], количество $CaFe_2O_4$, образующего гомогенный твердый раствор с $FeFe_2O_4$ может достигать 14 мол. %. Насыщению магнетита ферритом кальция способствует как повышение потенциала кислорода, так и рост основности среды. Быстрое охлаждение капель расплава стабилизирует шпинель (Ca,Fe)Fe_2O_4 в составе ферросфер системы Fe_xO_y–CaO.

Окисление ферритовой шпинели в ферросферах приводит к образованию фазы α-Fe_2O_3. Параметры решетки гематита во фракции -32+20 мкм (*a*=5.0348(1) и *c*=13.7472(3) Å) меньше по сравнению с величинами *a* и *c* чистого гематита (*a*=5.0356, *c*=13.7489 Å) [24]. Уменьшение параметров решетки может быть связано с замещением Fe^{3+} (r=0.64 Å) катионами меньших ионных

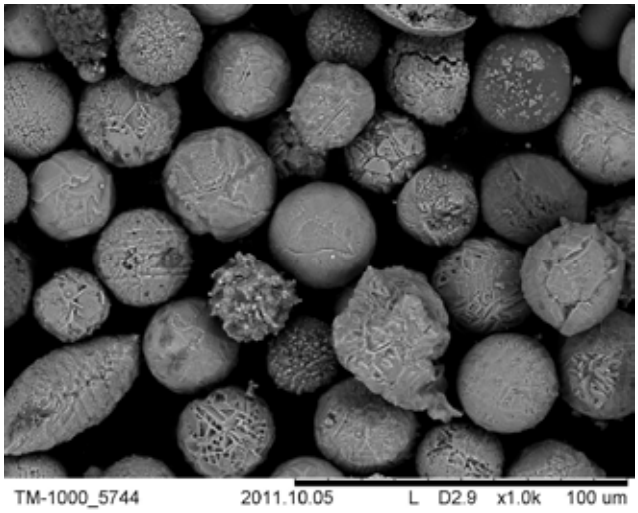

Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок ферросфер фракции -32+20 мкм

радиусов, например Al^{3+} (r=0.39 Å). Катион Ca^{2+} с большим ионным радиусом (r=0.99 Å) не входит в решетку α-Fe_2O_3 и, вероятно, образует отдельные мелкокристаллические фазы ферритов и силикоферритов кальция различного состава.

Из снимков фракции ферросфер -32+20 мкм (рис. 2) следует, что в ней преобладают массивные сферические глобулы с разной микроструктурой. Анализ 254 глобул этой фракции показал, что наиболее характерными типами глобул являются блочные (63 %), скелетно-дендритные (13 %) и пластинчатые (13 %), вид которых представлен на рис. 3. Суммарный вклад этих трех типов составил 89 %, и, следовательно, они являются основными типами, характеризующими морфологический состав фракции.

Анализ полированных срезов ферросфер фракции -32+20 мкм показал, что для блочных, скелетно-дендритных и пластинчатых типов глобул наблюдается однотипная поверхностная и объемная кристаллизация железосодержащих фаз (рис. 3). Учитывая, что процесс кристаллизации при охлаждении капель расплава начинается с поверхности и приводит к однотипной и равномерной кристаллизации с образованием регулярной структуры, простирающейся на весь объем глобулы, можно сделать вывод об однородности состава капель расплавов, из которых образуются указанные морфологические типы.

Изучение парной зависимости CaO=*f*(Fe_2O_3) (рис. 4) показало, что содержание CaO в трех типах глобул находится в линейной зависимости от содержания Fe_2O_3. Составы блочных и скелетно-дендритных глобул находятся в интервале 84-99 мас. % Fe_2O_3, 0-7 мас. % CaO и описываются общим уравнением линейной регрессии [CaO]=46.9-0.4*[Fe_2O_3] с коэффициентом корреляции r=-0.92. Пластинчатые глобулы отличаются более широким интервалом содержания Fe_2O_3 (73-94 %) и CaO (2.5-19 мас. %). Их составы описываются уравнением регрессии [CaO]=78.4-0.8*[Fe_2O_3] с r=-0.98.

По мере увеличения содержания Fe_2O_3 для блочных и скелетно-дендритных ферросфер наблюдается уменьшение содержания Al_2O_3 от 2.1 до 0 % и от 2.8 до 0.3 % , а SiO_2 от 2.3 до 0 % и от 1.7 до 0.4 %, соответственно (рис. 5). В составе пластинчатых ферросфер содержание

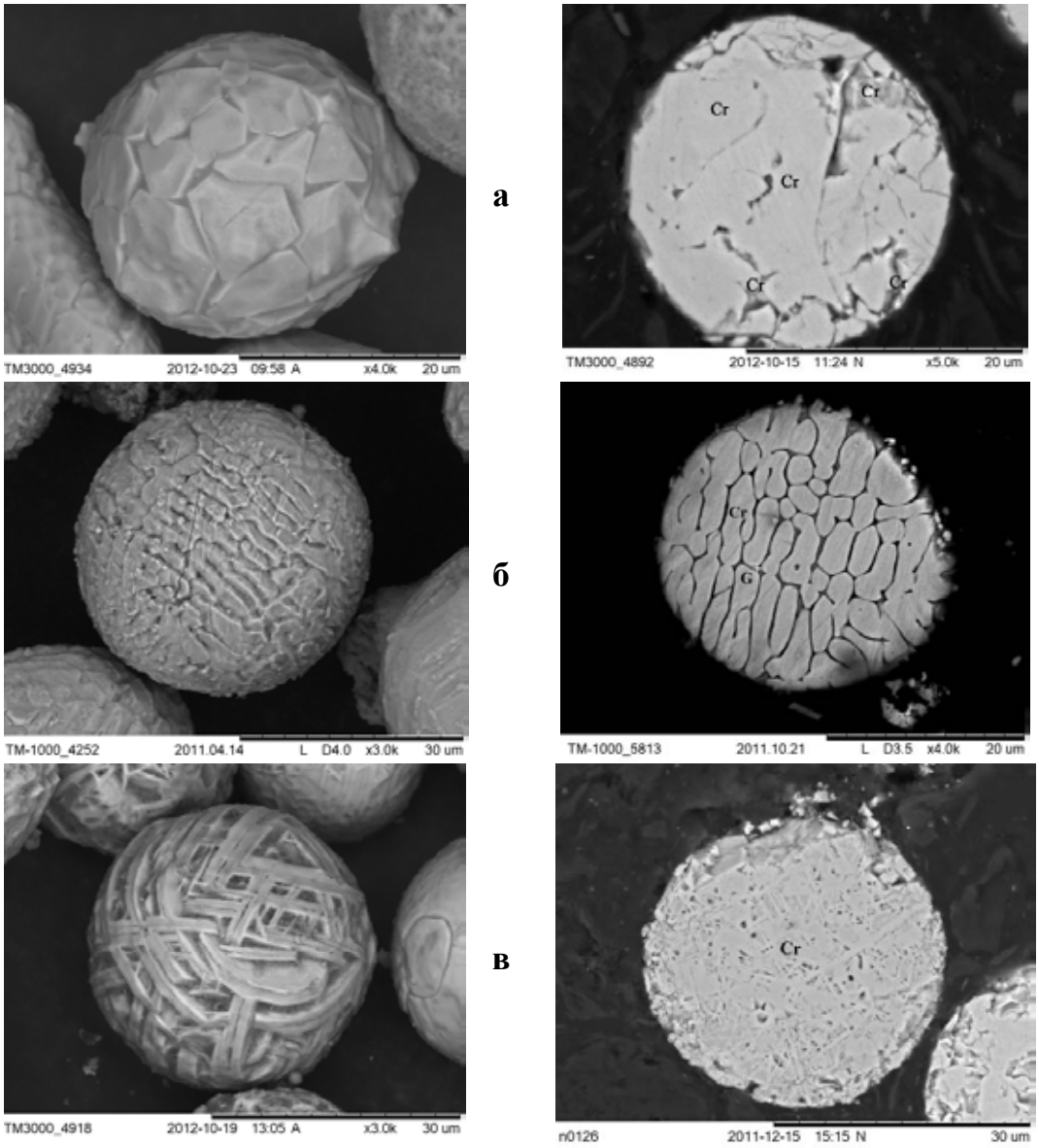

Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки трех морфологических типов ферросфер (слева) и полированных срезов (справа) с точками определения состава: а – блочный; б – скелетно-дендритный; в – пластинчатый

Al_2O_3 и SiO_2 не зависит от содержания Fe_2O_3 и находится в интервалах 0.5-1.7 и 0.3-3.0 % соответственно.

На полированных срезах глобул трех типов определены точки составов кристаллов (Cr) и стекла (G), которые приведены в табл. 2. Из данных микрозондового анализа выбраны результаты, в которых сумма элементов составила ≥ 98 мас. %, а сумма оксидов после пересчета составила ≥ 91 мас. %.

Блочные ферросферы представляют собой монолитные глобулы либо глобулы, состоящие из сросшихся между собой крупных блоков феррошпинели размерами от 5 до 12 мкм

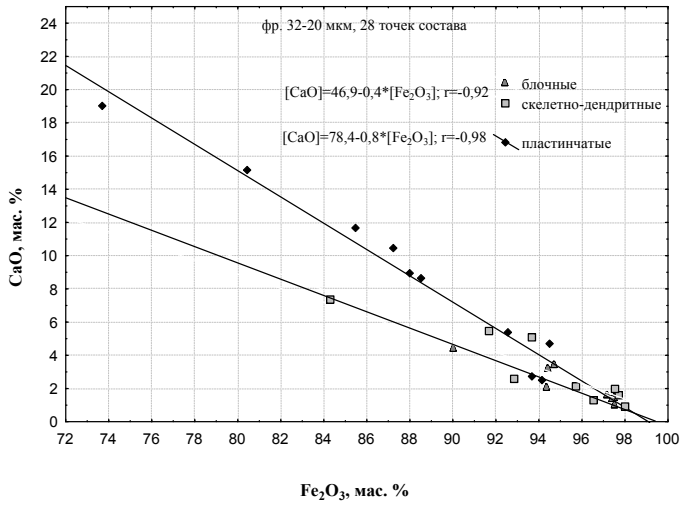

Рис. 4. Зависимость содержания CaO от общего содержания железа для ферросфер трех типов фракции -32+20 мкм

(рис. 3а). В составе кристаллов (Cr) блочных ферросфер (3 глобулы, 12 точек) доминирует Fe_2O_3 (90.3-110.8 мас. %) и практически отсутствуют примеси. Превышение содержания Fe_2O_3 >100 % свидетельствует о том, что в них больше железа находится в виде Fe^{2+}. На основе результатов микрозондового анализа можно сделать вывод, что блочные ферросферы состоят из феррошпинели с незначительными включениями в виде примесей CaO, Al_2O_3 и SiO_2.

В скелетно-дендритных глобулах рост кристаллических индивидов происходит в условиях преобладания скорости роста в одном из направлений с образованием ориентированных в пространстве скелетных, дендритных и скелетно-дендритных форм кристаллов феррошпинели, пространство между которыми заполнено железокальцийсиликатным стеклом (рис. 3б). В отличие от блочных все составы кристаллов скелетно-дендритных глобул (5 глобул, 10 точек) содержат меньше Fe_2O_3 (78.5-97.5 мас. %) и больше CaO (0.4-7.6 %), Al_2O_3 (0.7-3.4 %), SiO_2 (1.4-5.6 %), MgO (0-3.6 %). Шпинельная фаза на основе магнетита может содержать до 18.5 моль. % $MgFe_2O_4$. Изоморфное замещение железа катионами Mg^{2+}, Al^{3+} должно приводить к уменьшению параметров кристаллической решетки, а Ca^{2+} к увеличению, однако за счет того, что вклад скелетно-дендритных глобул во фракциях составляет не более 13 %, их влияние на параметры элементарной ячейки феррошпинели всей фракции мало. Составы стекол (G) отличаются пониженным содержанием Fe_2O_3 (23.6-39.7 %) и высоким содержанием CaO (9.2-28.9 %), SiO_2 (30.3-50.5 %).

Для пластинчатых ферросфер (рис. 3в), сформированных пластинами гематита с толщиной 0.2-5 мкм, не удалось четко разделить кристаллическую фазу и стеклофазу. В изученных точках составов (3 глобулы, 4 точки), согласно табл. 2, в отличие от блочных и скелетно-дендритных, содержится меньше Fe_2O_3 (69.1-83.3 мас. %) и значительно больше CaO (11.8-28.4 мас. %). В отличие от скелетно-дендритных ферросфер в пластинчатых содержится меньше SiO_2 (до 1.4 мас. %) и сравнимое количество Al_2O_3 (до 3.0 мас. %). Кальций, входящий в состав пластинчатых глобул, присутствует, вероятно, в виде различного состава ферритов и силикоферритов

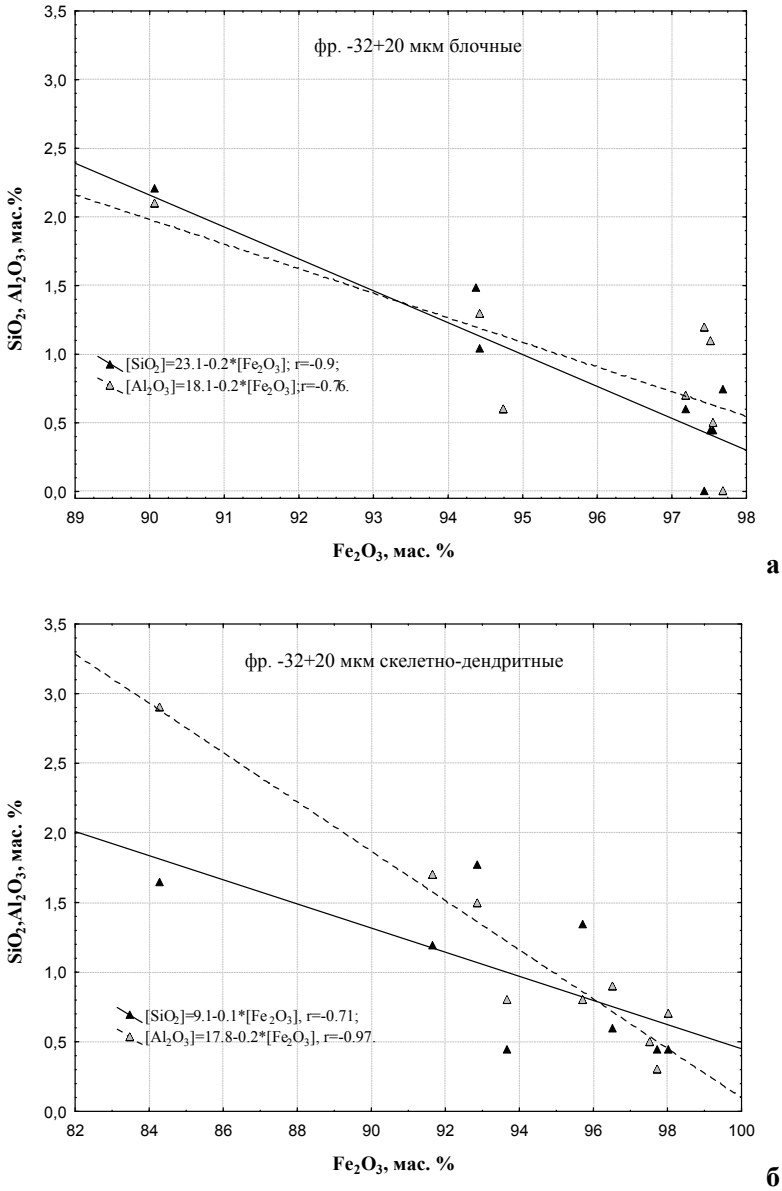

Рис. 5. Зависимости содержания SiO_2 и Al_2O_3 от общего содержания железа в блочных (а) и скелетно-дендритных (б) ферросферах фракции -32+20 мкм

[3], которые из-за невысокого вклада пластинчатых глобул во фракциях в виде отдельной фазы на рентгенограмме не идентифицированы.

Таблица 2. Составы кристаллитов (Cr) и стекла (G) ферросфер трех основных морфологических типов на полированных срезах

Глобула	Фаза	Содержание, мас. %					
		Fe_2O_3	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	сумма
Блочные							
1	Cr	104,6	0	0	2,3	0	106,9
	Cr	96,3	0	0	0	0	96,3
	Cr	98,3	0	0	1,4	0	99,7
2	Cr	110,8	0	0	0	0	110,8
	Cr	90,3	2,3	0	0	0	92,6
	Cr	91,4	0	0	0	0	91,4
	Cr	93,8	0	0	0	0	93,8
	Cr	97,1	0	0	0	0	97,1
	G	87,6	7,1	3,0	6,7	0	104,2
3	Cr	101,2	0	0	0	0	101,2
	Cr	107,0	0	0	0	0	107,0
	Cr	92,1	0	0	0	0	92,1
Скелетно-дендритные							
1	Cr	97,5	4,2	0,7	1,4	1,0	104,8
	Cr	93,8	7,1	1,6	5,6	0,1	108,0
2	Cr	86,6	4,3	1,5	2,3	1,1	97,6
3	Cr	85,2	6,1	2,1	1,4	3,6	98,4
	Cr	78,5	7,6	1,7	3,3	0,9	92,2
4	Cr	96,5	0,4	3,4	1,7	0,2	102,5
	Cr	94,4	0,5	2,5	1,9	0	99,3
	G	39,7	9,21	4,4	50,5	0	103,8
5	G	23,6	28,9	2,8	35,6	0	91,0
	G	30,2	28,8	1,5	30,3	0	92,5
Пластинчатые							
1	Cr	82,7	15,4	3,0	0	0	101,1
2	Cr	83,3	11,8	1,3	1,2	0	98,0
	Cr	69,1	28,4	2,1	1,4	0	101
3	Cr	78,6	15,3	0	0	0	94,0

Заключение

Изучены макрокомпонентный, фазовый составы фракции ферросфер -32+20 мкм, выделенной из высококальциевых зол, и составы индивидуальных глобул разных морфологических типов. Содержание общего железа во фракции составляет 90.9 мас. % Fe_2O_3, а сумма Fe_2O_3+CaO – 95.7 мас. %. Найдено, что основными фазами фракции являются феррошпинель (31 мас. %) с параметром кристаллической решетки, близким параметру стехиометрического магнетита, гематит (31 мас. %) с параметрами решетки, меньшими по сравнению с параметрами стехиометрического гематита, и рентгеноаморфная фаза с неидентифицированными кристаллическими и слабоокристаллизованными фазами (37 мас. %).

По данным SEM-EDS, на порошках и полированных срезах показано, что основными типами глобул являются блочные, скелетно-дендритные и пластинчатые, сумма которых составляет 89 %. Для них наблюдается однотипная поверхностная и объемная кристаллизация железосодержащих фаз, а зависимости $CaO=f(Fe_2O_3)$ описываются линейными уравнениями регрессии с высокими коэффициентами корреляции. Для блочных глобул характерно самое высокое содержание железа и низкое содержание примесей. В скелетно-дендритных глобулах выше содержание CaO, Al_2O_3, SiO_2, MgO. Состав пластинчатых глобул находится в широком интервале содержания Fe_2O_3 (69-94 мас. %) и CaO (2-28 мас. %); в отличие от блочных и скелетно-дендритных, при сравнимых содержаниях железа, в них существенно больше кальция.

Работа выполнена при частичной поддержке Сибирского отделения Российской академии наук (интеграционные проекты № 52, 139). Авторы выражают благодарность Л.А. Соловьеву за проведение количественного рентгенофазового анализа фракций и А.Г. Аншицу за обсуждение результатов.

Список литературы

1. Кизильштейн Л.Я., Дубов И.В., Шпицглуз А.Л., Парада С.П. Компоненты зол и шлаков ТЭС. М.: Энергоатомиздат, 1995. 176 с.
2. Резников М.И., Липов Ю.М. Паровые котлы тепловых электростанций. М.: Энергоиздат, 1978. С. 240.
3. Сокол Э.В., Максимова Н.В., Нигматулина Е.Н., Френкель А.Э. Природа, химический и фазовый состав энергетических зол челябинских углей. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 107 с.
4. Vassilev S., Menendez R., Borrego A. et al. Phase mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 3. Characterization of magnetic and char concentrates // Fuel. 2004. V. 83. P. 1563-1583.
5. Шаронова О.М., Аншиц Н.Н., Аншиц А.Г. Состав и морфология ферросфер узких фракций, выделенных из разных типов летучих зол // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 6. С. 1-10.
6. Шаронова О.М., Аншиц Н.Н., Оружейников А.И., Акимочкина Г.В., Саланов А.Н., Низовский А.И., Семенова О.Н., Аншиц А.Г. Состав и морфология магнитных микросфер энергетической золы каменных углей Экибастузского и Кузнецкого бассейнов // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. № 11. С. 673-682.
7. Kukier U., Ishak C.F., Sumner M.E., Miller W.P. Composition and element solubility of magnetic and non–magnetic fly ash fractions // Environment. Pollution. 2003. V. 123. P. 255-266.
8. Fisher G.L., Chang D.P.Y., Brumer M. Fly ash collected from electrostatic precipitators: microcrystalline structure and the mistery of the spheres // Science. 1976. V. 192. P. 553-555.
9. Vassilev S.V. Phase mineralogy studies of solid waste products from coal burning at some Bulgarian thermoelectric power plant // Fuel. 1992. V. 71. P. 625-33.
10. Sokol E.V., Kalugin V.M., Nigmatulina E.N., Volkova N.I., Frenkel A.E., Maksimova N.V. Ferrosperes from fly ashes of Chelyabinsk coals: chemical composition, morphology and formation conditions // Fuel. 2002. V. 81. P. 867-876.

11. Шаронова О.М., Аншиц А.Г., Соловьев Л.А., Саланов А.Н. Промпродукты селективного отбора высококальциевых зол и получение на их основе специальных бетонов и магнитных микросфер // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. № 18. С. 405-416.

12. Anshits A.G., Kondratenko E.V., Fomenko E.V., Kovalev A.M., Anshits N.N., Baykov O.A., Sokol E.V., Salanov A.N. Novel glass crystal catalysts for process of methane oxidation // Catalysis Today. 2001. V. 64. P. 59-67.

13. Fomenko E.V., Kondratenko E.V., Sharonova O.M., Plekhanov V.P., Koshcheev S.V., Boronin A.I., Salanov A.N., Baykov O.A., Anshits A.G. Novel microdesign of oxidation catalyst. Part. 2. Influence of fluorination on the catalytic properties of glass crystal microspheres // Catalysis Today. 1998. V. 42. P. 273-277.

14. Патент РФ 2375410 // Головко А.К., Аншиц А.Г., Шаронова О.М., Дмитриев Д.Е., Копытов М.А. Способ увеличения выхода дистиллятных фракций из тяжелых нефтей, 2009.

15. Шаронова О.М., Акимочкина Г.В., Рабчевский Е.В., Крючек Д.М., Аншиц А.Г. Термическое разложение имитаторов ТБФ-содержащих радиоактивных отходов с использованием магнитных микросфер энергетических зол // Материалы VII Международной конференции «Безопасность ядерных технологий. Обращение с РАО», С.-Петербург, 27 сентября – 1 октября 2004. С. 467-474.

16. ГОСТ 23148-98. Порошки, применяемые в порошковой металлургии. Отбор проб. – М.: Изд-во стандартов, 1998. 5 с.

17. ГОСТ 5382–91. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа. М.: Изд-во стандартов, 1991. 57 с.

18. ГОСТ 16190–70. Сорбенты. Метод определения насыпной плотности. М.: Изд-во стандартов, 1970. 4 с.

19. Rietveld M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // J. Appl. Crystallogr. 1969. Vol. 2. P. 65-71.

20. Solovyov L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization // J. Appl. Crystallogr. 2004. Vol. 37. P. 743-749.

21. Anshits A.G., Sharonova O.M., Anshits N.N. et al. Ferrospheres from fly ashes: composition and catalytic properties in high_temperature oxidation of methane // Proc. Conf. ”World of Coal Ash”. USA, Denver, 2011. Paper 40. P. 21. http:/www.flyash.info.

22. International Center for Diffraction Data. ICDD PDF 19−629.www.icdd.com (accessed May 13, 2012).

23. Эйтель В.Н. Физическая химия силикатов. М.: Изд-во Иностранной литературы, 1962, 1056 с.

24. International Center for Diffraction Data. ICDD PDF 33−664.www.icdd.com (accessed May 13, 2012).

The Peculiarities of the Composition for Individual Ferrospheres of Three Morphological Types

Marina A. Fedorchak, Olga M. Sharonova, Elena V. Mazurova and Anatoliy M. Zhizhaev
Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia

The major component and phase compositions of the -32+20 μm ferrosphere fraction, extracted from high-calcium fly ashes, and the compositions of individual globules of different morphological type were studied. It was found that the main phases of the fraction are (1) ferrospinel (31 wt.%) with the lattice parameter close to stoichiometric magnetite parameters, (2) hematite (31 wt.%) with lattice parameters smaller than the stoichiometric hematite parameters and (3) X-ray amorphous phase with unidentified crystalline phases (37 wt.%). According to the SEM-EDS data on powders and polished sections, it was shown that the base types of individual globules are block, skeletal-dendritic and plate types. They show the same surface and bulk crystallization for iron oxide phases and the CaO = f (Fe_2O_3) dependence is described by linear regression equations with high correlation coefficients. The differences of composition for the three main types of globules, were identified.

Keywords: ferrospheres, microprobe analysis, composition, morphology.