

А. В. Корнилов, В. А. Гревцев, Е. Н. Пермяков

## СТРУКТУРНО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОГНЕУПОРНОГО ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

*Ключевые слова:* механоактивация, огнеупорная глина, метод, электронная микроскопия, электронный парамагнитный резонанс, структурно-минералогический, изменение.

*Методами электронной микроскопии и электронного парамагнитного резонанса установлено, что в результате переработки огнеупорного глинистого сырья в планетарной мельнице «Активатор -2 SL» происходят структурно-минералогические изменения: образуется новая фаза – магнетит  $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$ , уменьшается количество ионов агрегатного железа  $Fe^{3+}_{agr.}$ , возрастает концентрация ионов структурного железа  $Fe^{3+}_{стр.}$ , изменяется морфология частиц.*

*Keywords:* mechanical activation, refractory clay, method, electron microscopy, electron paramagnetic resonance, structural and mineralogical, change.

*By the methods of electron microscopy and electron paramagnetic resonance determined that as a result of processing of refractory clay raw materials in a planetary mill «Activator -2 SL» there is a structural and mineralogical changes, a new phase - magnetite  $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$ , decreases the amount of iron ions aggregate  $Fe^{3+}_{agr.}$ , increases the concentration of ions of structural iron  $Fe^{3+}_{strukt.}$  changes the morphology of the particles.*

Механоактивация твердых веществ с использованием различного вида помольного оборудования влияет на их реакцию способность. Вследствие этого вещества приобретают новые свойства и могут быть использованы для получения высоколиквидной продукции. Достаточно эффективно механоактивационное воздействие и на минерально-строительное сырье. Например, показано, что механическая активация легкоплавких полиминеральных глин в различных аппаратах (виброизмельчителе, шаровой мельнице и электромассклассификаторе) заметно улучшает их спекаемость и прочностные характеристики керамики могут увеличиваться более, чем в 2 раза [1, 2]. Применение цеолитсодержащего сырья (цеолитсодержащих глин и цеолитсодержащих кремнистых пород), механоактивированного в электромассклассификаторе, позволяет также получать конкурентоспособную продукцию (керамические и теплоизоляционные материалы) с улучшенными свойствами [3]. Установлено, что при переработке цеолитсодержащего сырья увеличивается содержание тонкодисперсной фракции, возрастает число пластичности, снижаются значения насыпной массы и истинной плотности, увеличивается объем пор и пористость, изменяется морфология микрочастиц и состояние точечных дефектов структуры, протекают окислительные процессы.

В производстве изделий строительной керамики (плиток для полов и внутренней облицовки, фасадно-облицовочных и кислотоупорных материалов) используются и огнеупорные глины. Их механическая переработка в энергонапряженном режиме с целью повышения эксплуатационных характеристик конечной продукции может быть также эффективной.

Целью данной работы было изучение структурно-минералогических изменений в огнеупорной глине, происходящих в результате механоактивационного воздействия.

Переработка огнеупорной глины осуществлялась в планетарной шаровой мельнице «Активатор -2 SL», которая позволяет получать порошок с размером частиц несколько нанометров, проводить механохимические реакции и активацию материалов. Продолжительность механоактивации составляла 5 минут, скорость вращения (n) вала мельницы - 500 и 800 об/мин.

Показатель огнеупорности исследуемого глинистого сырья равен 1610<sup>0</sup>С. Основными породообразующими минералами являются смектит и смешанослойный минерал, сложенный иллит-смектитовыми слоями с преобладанием неразбухающих иллитовых слоев (55%), кварц (31%), каолинит (11%). Присутствуют также хлорит (<1%) и полевые шпаты (<2%). Глина имеет следующий химический состав: SiO<sub>2</sub> – 66,22%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 21,55 %, TiO<sub>2</sub> – 1,13%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,67%, CaO – 0,37%, MgO – 0,46%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,05%, Na<sub>2</sub>O – 0,09%, K<sub>2</sub>O – 2,29%, SO<sub>3</sub> – < 0,05%, ппп – 5,97%.

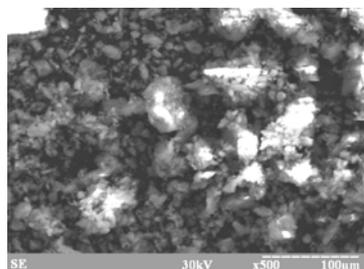
Для изучения процессов, протекающих в глинистом сырье при механоактивации, применялись методы растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Исследования проводились на приборах: микроскопе РЭМ-100У (аттестат № 16-ОАИ), микроскопе-микроанализаторе ЭММА-4 (аттестат № 15-ОАИ) и радиоспектрометре РЭ-1306 (свидетельство № 596178). Данными методами сопоставлены кристалломорфологические и спектроскопические характеристики исходной и активированной глины, что позволяет проследить изменения в сырье вследствие активации.

Методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии проведены съемки, отражающие особенности морфологии (микрорегии) частиц глин микронной и субмикронной размерностей. Снимки методом РЭМ проведены при увеличениях 45-500 крат, методом ПЭМ – от 1000 до 50000 крат. Снимки свидетельствуют как о структурно-текстуальных

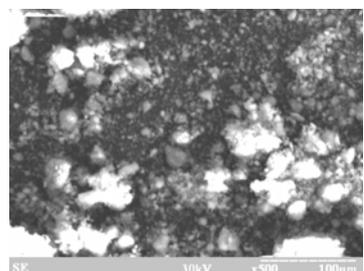
различиях проб (препаратов) в целом, так и о морфологических изменениях частиц, происходящих при активации глинистого сырья.

По результатам РЭМ исходная глина в основном представлена изометричными зернистыми частицами размерами  $2 \div 10$  мкм (рис. 1а). Характерно наличие микроагрегатов нечетких форм размером до 50 мкм.

При активации огнеупорной глины происходит изменение морфологии частиц (рис. 1б).



а

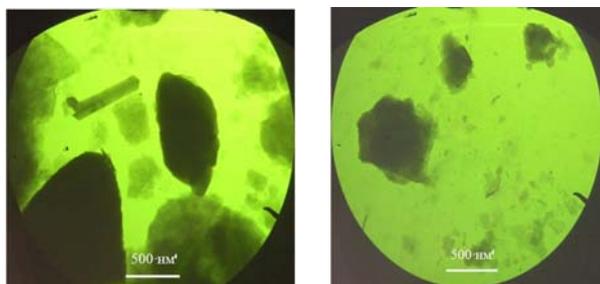


б

**Рис. 1 - Снимки РЭМ (увеличение 500\*) исходной (а) и активированной при  $n=800$  об/мин (б) огнеупорной глины**

Общая тенденция: с увеличением числа оборотов мельницы уменьшается размер мелких частиц и возрастает количество микроагрегатов (конгломератов), размерами до 100 мкм, т. е. происходит «слипание» тонкодисперсных частиц.

По данным ПЭМ (рис. 2) в исходной глине присутствует каолинит в виде прослеживаемо



а

б

**Рис. 2 - Снимки ПЭМ (увеличение 4000\*) исходной (а) и активированной при  $n=800$  об/мин (б) огнеупорной глины**

ограниченных чешуек размерами 500-700 нм в виде пакетов и отдельных чешуек. Отмечены частицы галлуазита длиной до 1000 нм и диаметром до 100 нм и темные непрозрачные кремнийсодержащие цементированные зерна. Наблюдаются массовые

скопления аморфных фаз диаметром 500 - 600 нм при размере составляющих около 100 нм.

В активированной глине ( $n=500$  об/мин) наряду с частицами каолинита, сохраняющего характерные контуры, имеются аморфные фазы размером до 700 нм. Непрозрачные глинистые формирования (пакеты) расслаиваются, приобретая отдельные текстурные фрагменты. Локально отмечаются крупные непрозрачные частицы окристаллизованного каолинита со следами выветрелости, размерами 2-3 мкм.

В глине, обработанной при повышенной скорости вращения вала (800 об/мин), частицы каолинита отличаются некоторой размытостью контуров. Размер в диапазоне  $200 \div 50$  мкм, пакеты разобщены, также отмечается расслаивание. Крупные глинистые частицы сохраняют пакетированную структуру, приобретая «изорванность» границ: они становятся нерезкими и волнистыми, с размером отдельного «зубца/бугорка» и «впадинки» в пределах 10 - 100 нм при размере частиц 500 - 700 нм.

Шестоватые/столбчатые кристаллы галлуазита сохраняют размер и морфологические параметры. Отмечаются скопления нанодисперсных частиц (до 100 нм) различной степени кристалличности, в т.ч. аморфные.

Таким образом, основной объем огнеупорного глинистого сырья составляют частицы размером  $>500$  нм. Больше всего измельчение заметно в глине при скорости вращения вала  $n=800$  об/мин. В этом случае значительно увеличивается содержание фракции 50 -200 нм.

По данным исследования методом ЭПР спектры содержат линии от ионов примесного ( $Fe^{3+}_{агр.}$ ) и структурного ( $Fe^{3+}_{стр.}$ ) железа, а также от центров типа [Al-O-Al]. Последние представляют электронно-дырочные центры с характерным для каолинита спектром в области g-фактора = 2-2,05. Пробы отличаются концентрацией указанных парамагнитных центров (ПЦ), особенно это заметно в неидентичных спектрах от ионов  $Fe^{3+}$ , что зависит от минерального и фракционного составов. Положение линий спектра определяется значением эффективного g-фактора (фактор спектроскопического расщепления). В общем случае, для слоистых и каркасных алюмосиликатов величина  $g_{эфф.}$  для изоморфных ионов  $Fe^{3+}_{стр.}$  ( $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ ) находится в пределах 4.5 - 3.7, с нейтральной линией  $g \sim 4,2$ . Широкие линии ( $\Delta H 0.1 \leq Tл$ ) принадлежат трехвалентному железу в составе железосодержащих механических примесей - так называемому «агрегатному или кластерному железу»; область размещения этих парамагнитных центров ( $Fe^{3+}_{агр.}$ ):  $g_{эфф.} \sim 3.0 \div 2.0$ . Магнетизм в исследованных пробах проявился в области  $g \geq 9,0$ . Изменение интенсивностей линий в результате механических и локальных термических воздействий на образец, вероятнее всего, является следствием процесса окисления двухвалентного железа ( $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ ).

Результаты ЭПР - исследований представлены в таблице 1.

**Таблица 1 - Содержание парамагнитных центров в глине**

Вид глины	Интенсивность линий, усл. ед.			
	g = 9.0 магне- тит	g = 4.2 Fe <sup>3+</sup> <sub>стр</sub>	g > 2.0. Fe <sup>3+</sup> <sub>агр</sub>	g = 2.05- Al-O <sup>-</sup> - Al
Исходная	н.о.	167	150	230
Активированная (n=500об/мин)	60	194	145	266
Активированная (n=800об/мин)	323	235	70	200

Примечание: н.о. – не обнаружено

Анализ спектров ЭПР глинистого сырья свидетельствует о следующих изменениях в его составе и структуре вследствие механоактивации. При обработке глины в мельнице в ряду «исходная глина → активированная глина (n= 500 об/мин) → активированная глина (n= 800 об/мин)» уменьшается количество (с 150 до 70 усл. ед.) агрегатного («примесного») железа Fe<sup>3+</sup><sub>агр.</sub>, с одновременным проявлением фазы магнетита (от н.о. до 323 усл. ед.). Концентрация ионов структурного железа Fe<sup>3+</sup><sub>стр.</sub> возрастает с 167 до 235 усл. ед. Поведение интенсивностей линий ПЦ типа Al-O<sup>-</sup>-Al в каолините неоднозначно: 230 → 266 → 200 усл. ед., но также свидетельствует о локальных изменениях структуры каолинита, входящего в состав глинистого сырья.

Результаты проведенных исследований механоактивированного огнеупорного глинистого

сырья методами электронной микроскопии и электронного парамагнитного резонанса показали, что в результате переработки в планетарной шаровой мельнице «Активатор -2 SL» происходят структурно-минералогические изменения. Образуется новая фаза – магнетит Fe<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub>, уменьшается количество ионов агрегатного железа Fe<sup>3+</sup><sub>агр.</sub>, возрастает концентрация ионов структурного железа Fe<sup>3+</sup><sub>стр.</sub>, изменяется морфология частиц. Применение активированной огнеупорной глины, имеющей лучшую спекаемость по сравнению с исходным сырьем, позволит получать керамические изделия с более высокими прочностными характеристиками и снизить температуру их обжига при сохранении эксплуатационных свойств.

### Литература

1. Механоактивация глинистого сырья – эффективный способ улучшения эксплуатационных характеристик керамических материалов/ Д.С. Цыплаков, А.В. Корнилов, Т.З. Лыгина, Е.Н. Пермяков, Вестник Казанского технологического университета, 16, 85-91 (2011).
2. Перспективные технологии переработки керамического сырья /А.В. Корнилов, Т.З. Лыгина, Ш.Х. Хайдаров и др., Стекло и керамика, 1, 23-25, (2009).
3. Влияние электромассклассификации цеолитсодержащего сырья на его свойства /А.В. Корнилов, В.А. Гревцев, К.Г. Николаев, Т.П. Конюхова, Е.Н. Пермяков, Вестник Казанского технологического университета, 6, 68-73 (2009).

© **А. В. Корнилов** – д-р техн. наук, проф. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ; «ЦНИИГеолнеруд», technology-geolnerud@yandex.ru; **В. А. Гревцев** – д-р геол.-менерал. наук, «ЦНИИГеолнеруд», atsic@geolnerud.net; **Е. Н. Пермяков** – канд техн. наук, рук-ль лаб. ЦНИИГеолнеруд».

© **A. V. Kornilov** - Doctor of Technical Sciences. Leading researcher at the Department of technological tests in Federal State Unitary Enterprise «Central Research Institute of Geology of Industrial Minerals» (FSUE «CNIIGeolnerud»), technology-geolnerud@yandex.ru; **V. A. Grevtsev** - Doctor of Geological and Mineralogical Sciences. Leading researcher at the Department of analytical tests in FSUE «CNIIGeolnerud», atsic@geolnerud.net; **E. N. Permjakov** Candidate of Technical Sciences. Head of the laboratory at the Department of technological tests in FSUE «CNIIGeolnerud».