

О. И. Ахмеров, М. А. Бочков, А. М. Губайдуллина,
Х. Э. Харлампи

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СОЕДИНЕНИЙ d-ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРЕМЕННОЙ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ

Ключевые слова: железо, ванадий, молибден, оксиды.

Исследованы особенности термического поведения индивидуальных и сложных железозоксидных систем, содержащих ванадий или молибден.

Keywords: iron, vanadium, molybdenum oxides.

The features of the thermal behavior of individual and complex iron oxide systems containing vanadium and molybdenum.

Соединения d-элементов переменной степени окисления, в частности, железа, ванадия, молибдена находят широкое применение в металлургии, в производстве конструкционных материалов различного целевого назначения, в химической промышленности в качестве катализаторов синтеза большого числа органических и неорганических веществ.

Разнообразие и многочисленность областей применения их индивидуальных и сложных соединений определяют актуальность создания новых и постоянного поиска путей улучшения и исследования состава и свойств существующих материалов.

Цель работы - исследование высокотемпературных фазовых превращений систем железо-ванадий и железо-молибден методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии.

Экспериментальная часть

Получение сложных оксидных систем проводилось путем смешения магнетита с раствором соли ванадия (IV) - сульфата ванадия или молибдена (VI) - молибдата аммония, с последующей сушкой образца.

Исследование термического поведения исходного магнетита и синтезированных систем на его основе осуществлялось методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ-ДТГ) на синхронном термоанализаторе STA 409 PC LUX (фирма NETZSCH, Германия). Нагрев осуществлялся в интервале температур 25-1000°C в атмосфере воздуха. Скорость нагрева составляла 10°C/мин. Термопара платино-родиевая, тигли корундовые со специальными перфорированными крышками.

Результаты и их обсуждение

Исследование термического поведения магнетита показало, что на кривых ДСК регистрируется несколько экзотермических эффектов.

Первый термический низкотемпературный эффект наблюдается в интервале температур 63-

408°C с максимумом при 237°C. Этот эффект соответствует окислению Fe(II) в составе магнетита, что подтверждается регистрацией увеличения массы (1,15% масс.) в этом интервале по термогравиметрической кривой.

Второй экзотермический эффект 408-662°C с максимумом эффекта при 622°C является характерным тепловым эффектом полиморфного превращения γ -Fe₂O₃ до более устойчивой формы оксида железа - α -Fe₂O₃.

Широкий экзотермический эффект с началом при 675°C протянутый вплоть до 900° - 1000°C свидетельствует о наличии процесса доокисления внутренней части частиц магнетита.

По результатам исследования термического поведения магнетита следует отметить, что по величине интенсивности преобладает низкотемпературный экзотермический эффект, интенсивность второго и третьего эффектов намного меньше. Таким образом, мы предполагаем, что преобладающая часть магнетита окисляется в интервале 60-410°C.

При исследовании термического поведения железованадиевой системы, содержащей минимальное количество соединения ванадия (1% в пересчете на V₂O₅), по кривым ДСК регистрируется 4 экзотермических эффекта (рис. 1а).

Первый эффект с максимумом при 198,9°C, соответствует частичному окислению основного компонента магнетита. Следующие в интервале 600-750°C друг за другом экзотермические эффекты разной интенсивности могут быть отнесены к полному окислению магнетита, полиморфному превращению до α -Fe₂O₃ и процессам твердофазного образования.

По ДТГ кривым для этой системы в интервале температур 30-350°C фиксируются три эндотермических эффекта, с максимумами 106,7°C, 261,7°C и 309,0°C, соответствующие поэтапному удалению кристаллизационной воды соли ванадия (IV). Явно выраженный эндотермический эффект в высокотемпературной области с максимумом при 650,6°C соответствует диссоциации соли ванадия (IV) до оксида ванадия (V). Последующий незначительный по интенсивности эндотермический эффект с максимумом при

715,3°C согласно литературным данным может быть отнесен к частичной диссоциации оксида ванадия(V) до оксида ванадия (IV) [1].

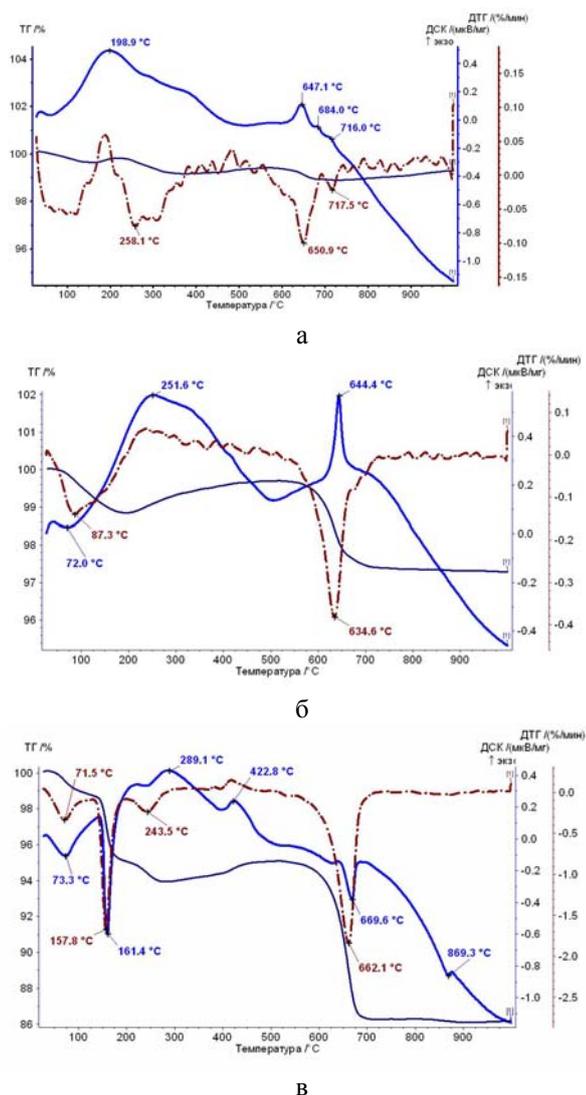


Рис. 1 - ТГ-ДТГ-ДСК кривые железованадиевой системы. Содержание V_2O_5 : а) 1%, б) 3%, в) 15%

При небольшом увеличении в системе содержания ванадия (в пересчете на V_2O_5 - до 3%) характер термического поведения сохраняется и конфигурация кривых во многом совпадает (рис. 1б).

На рисунке 1в представлены термические кривые для железованадиевой системы, содержащей повышенное содержание ванадия (15% в пересчете на V_2O_5).

Увеличение содержания соединения ванадия в данной системе приводит к усложнению конфигурации кривых. Наложение разнонаправленных по интенсивности эффектов удаления кристаллизационной воды соединения ванадия с одной стороны, и окисления магнетита с другой, приводит к появлению на кривой ДСК в интервале температур 30-350°C трех эндотермических эффектов, сглаженности экзо-

термического эффекта, характерного для чистого магнетита и уменьшению его интенсивности.

Кроме того, в высокотемпературной области (600-800°C) наличие эндотермического эффекта диссоциации сульфата ванадила не позволяет идентифицировать теоретически возможные в этом же интервале температур твердофазные взаимодействия.

Наличие для данной системы (в отличие от двух вышеописанных систем) в высокотемпературной области дополнительного эндотермического эффекта с максимумом при 869,3°C может быть отнесено к процессу плавления продукта твердофазного взаимодействия оксидов железа и ванадия - ванадата железа, температура плавления которого согласно литературным данным равна 870°C [1].

Для образцов железомолибденовой системы на ДСК-кривых (рис.2) регистрируется три экзотермических эффекта. Два из них - в низкотемпературной области до 400°C и в интервале температур 600-700°C можно отнести к структурно-фазовым превращениям магнетита - окисление железа (II) и полиморфное превращение γ -оксида железа (III) в α -форму.

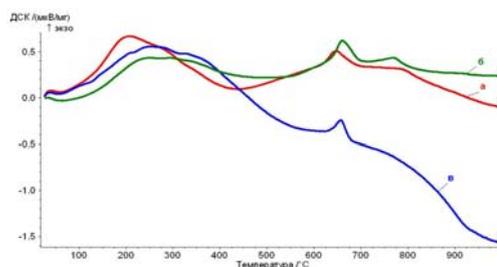


Рис. 2 - Термоаналитические ДСК кривые железомолибденовой системы. Содержание MoO_3 : а) 1%; б) 2%; в) 8,5%

На ТГ-кривых при температурах больше 500°C фиксируется процесс разложения соли молибдена (VI).

Третий экзотермический эффект на ДСК-кривых малой интенсивности в интервале температур 700-800°C с явно выраженным максимумом фиксируется для малых концентраций соединений молибдена. Он может быть отнесен к твердофазным процессам в системе, в частности, взаимодействию оксидов железа (III) и молибдена (VI).

Для образца с увеличенным содержанием молибдена регистрируется протяженное поднятие фона. Видимо, это связано с одновременным протеканием нескольких процессов - доокисление магнетита, полиморфное превращение оксидов железа (III), разложение соли молибдена до оксида молибдена (VI) и взаимодействие оксидов.

Продуктами твердофазного взаимодействия наряду со сложными оксидными системами видимо могут быть соответствующие твердые растворы о чем говорит близость ионных

радиусов $r_{\text{Fe(III)}} = 0,060$ нм, $r_{\text{V(V)}} = 0,059$ нм,
 $r_{\text{Mo(VI)}} = 0,062$ нм [2, 3, 4].

Литература

1. Р.Рипан, И.Четяну, Неорганическая химия. Т.2, Мир, Москва, 1972. 871 с.

2. Ю.Ю.Лурье. Справочник по аналитической химии. Химия, Москва, 1979. 480 с.
3. О.И.Ахмеров, А.Х.Хузина. Вестник Казанского технологического университета. 4, С.395-397 (2010)
4. О.И.Ахмеров О.И.. Вестник Казанского технологического университета. 14. 17. С.269-271 (2011)

© **О. И. Ахмеров** – канд. хим. наук, доц. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ; **М. А. Бочков** – инж. каф. общей химической технологии КНИТУ; **А. М. Губайдуллина** – канд. техн. наук, рук. отдела аналитических исследований ФГУП «ЦНИИГеолнеруд»; **Х. Э. Харлампиди** – д-р хим. наук, зав. каф. общей химической технологии КНИТУ, kharlampidi@kstu.ru.