

А. А. Ламберов, Е. В. Дементьева, О. В. Кузьмина,
Б. Р. Хазеев

ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ НАГРЕВЕ НА ВОЗДУХЕ

Ключевые слова: гематит, структурный анализ.

Методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализов, низкотемпературной адсорбции азота и сканирующей электронной микроскопии была изучена трансформация структуры оксида железа (III) при термическом нагреве на воздухе. Показано, что термическое поведение гематита сопровождается изменением его первичной и вторичной структуры. Установлено, что в интервале температур от 550 до 800 °C происходит направленная координация вторичных частиц гематита, совершенствуется его кристаллическая структура. Выше 800 °C интенсифицируются процессы спекания, сопровождающиеся увеличением размеров вторичных частиц, уменьшением удельной поверхности и пористости. Совершенствование кристаллической структуры гематита в процессе его прокаливания приводит к снижению его реакционной способности.

Keywords: hematite, structural analysis, reaction activity.

By the methods of X-ray and differential thermal analysis, the low-temperature nitrogen adsorption and scanning electron microscopy has been studied structure transformation of iron oxide (III) by thermal heating in air. It is shown that the thermal behavior of hematite accompanied by changes in its primary and secondary structure. It is found that in the temperature range from 550 to 800 °C, there are directed coordination of secondary particles of hematite and its crystal structure is improved. Above 800 °C, sintering process is intensified, accompanied by an increase in the size of the secondary particles, reduction in specific surface area and porosity. Perfection of the crystal structure of hematite in the process of annealing results in a decrease in the reaction activity.

Введение

Как известно, оксиды железа широко используются в лакокрасочной, строительной, металлургической промышленности, а также в производстве катализаторов. Содержание оксида железа в последних может варьироваться от 50 до 80 % масс, поэтому эксплуатационные свойства таких каталитических систем в значительной степени определяются фазовым составом, текстурными характеристиками, морфологией исходного оксида железа. Заключительной стадией получения железокаталитических катализаторов является термическая обработка при 600-900 °C в атмосфере воздуха [1]. На этом этапе происходит формирование физико-механических характеристик каталитических систем и активной фазы (ферриты калия), формирующейся в процессе твердофазного взаимодействия между оксидом железа и соединениями калия. Поэтому для производства высокоэффективных контактов необходимо найти оптимальный режим прокаливания, который будет определяться термическим поведением исходных компонентов. Целью наших исследований явилось изучение трансформаций структуры оксида железа (III) в условиях термического нагрева на воздухе.

Экспериментальная часть

В качестве образца оксида железа использовали красный пигмент с содержанием основного вещества более 97 % масс и 0,2 % масс углерода. По данным рентгенофазового анализа (РФА) он имеет кристаллографическую модификацию α -Fe₂O₃ (гематит) с межплоскостными расстояниями $d = 3,68, 2,70, 2,52, 2,21, 1,84, 1,69$ Å.

Термический анализ проводили на синхронном термоанализаторе STA-409 PC Luxx (Германия, фирма Netzsch) при непрерывном нагреве образцов на воздухе от 25 до 1100 °C при скорости нагрева 10 °C/мин. Съёмки термического анализа с инфракрасной спектроскопией газов проводили на базе STA-449 и ИК-Фурье спектрометра TENSOR™-27 Bruker Optics, позволяющий синхронизировать исследования, происходящие одновременно в твердой и газовой фазах, в соответствии с ASTM E2105-00(2010). Летучие компоненты, выделяющиеся во время программного нагревания, регистрируются при соответствующем изменении веса вплоть до 0,01 % веса пробы.

Рентгенофазовый анализ всех образцов проводился на автоматическом рентгеновском дифрактометре XRD-7000 с независимым вращением образца и счетчика с использованием излучения CuK α . На дифрагированном пучке использовался графитовый монохроматор. Диапазон записи углов 2θ составлял от 5 до 95° с шагом 0,5°. Режим записи дифрактограмм – 30 кВ, 15 мА. Время экспозиции 3 сек. Средний размер областей когерентного рассеяния определяли по уширению дифракционных линий. Идентификация фаз происходила, используя картотеку ASTM.

Распределение частиц по размерам и удельную поверхность определяли с помощью лазерного микроанализатора частиц Analysette -22 (фирма Fritzsche, Германия). Технология, применяемая в лазерном определителе частиц, основана на принципе анализа дифракционной картины и позволяет определять распределение размеров частиц от 0,1 мкм до 500 мкм.

Анализ на содержание углерода проводили на приборе «HORIBA (EMIA-510)» с детектором по теплопроводности по методике ASTM путем сжигания пробы катализатора массой 1 г при температуре 1450 °С в течение 60 секунд.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с микрозондовым рентгеноспектральным анализом осуществлялась на электронном микроскопе EVO 50 XVP совмещенным со спектрометром энергетической дисперсии INCA 350. Разрешение спектрометра 130 эВ. Анализ проводился при ускоряющем напряжении 20КэВ и рабочем отрезке 8 мм. Глубина зондирования составляет 1 мкм. Паспортное разрешение микроскопа 2 нм.

Текстульные характеристики образцов катализатора изучали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Autosorb-IQ-MP (Quantachrome, США). Величину $S_{уд}$ определяли методом термодесорбции азота. Расчет $S_{уд}$ проводили с учетом принятой площади поверхности молекулы азота 0,162 нм². Плотность азота в нормальном жидком состоянии – 0,808 г/см³. Точность измерения $S_{уд} \pm 3$ %. Изотермы адсорбции азота получали при T = 196°С после дегазации образца при T = 500°С до остаточного давления 0,013 Па. Точность измерения ± 13 %.

Проведение термопрограммируемых реакций восстановления в присутствии водорода осуществляли на анализаторе каталитических свойств с использованием автоматизированных динамических методов ChemBet Pulsar TPR/TPD (Quantachrome, США). Сушку образца массой 0,25 грамм проводили при 250 °С в течение 2 часов в присутствии N₂. Затем подготовленный образец нагревали до 900 °С со скоростью 10 °С/мин в постоянном потоке смеси 10 % H₂ / He (20 мл/мин). График записывали с использованием детектора.

Истинную плотность ($\rho_{ист}$, плотность по гелию) исходных компонентов и катализатора ЖКД определяли на автоматическом гелиевом пикнометре Ultracyc 1200 (Quantachrome, США). Объем пробы составляет 50 см³. Погрешность определения объема – 0,03 %.

Терромагнитные исследования (ДТМА) проводились по индуцированной намагниченности на авторегистрирующих крутильных весах, основанных на методе Фарадея. Чувствительность весов по магнитному моменту составляет 10⁻³ а/м, B=200 мТ, скорость нагрева образцов - 100 К/мин. Коэрцитивные спектры были получены на коэрцитивном спектрометре [2].

Насыпную плотность ($\rho_{нас}$) в г/см³ вычисляли по формуле:

$$\rho_{нас} = \frac{m}{50},$$

где m – масса оксида железа, г, 50 – вместимость цилиндра, см³.

Результаты отдельных наблюдений вычисляют с точностью до третьего десятичного знака. За результат испытания принимают среднее значение из двух параллельных наблюдений, расхождение между которыми не должно превышать 0,100 г/см³,

при доверительной вероятности P=0,95. Результат испытания округляют с точностью до второго десятичного знака. Суммарная погрешность результата измерения составляет 0,06 г/см³, при доверительной вероятности P=0,95.

Пористость ($V_{св}$) определяли по формуле [3]:

$$V_{св} = 1 - \frac{\rho_{нас}}{\rho_{ист}}, \%$$

Результаты и их обсуждение

Термическое поведение оксида железа исследовали с помощью дифференциально-сканирующей калориметрией (ДСК), совмещенной с ИК-спектроскопией в атмосфере воздуха. Полученные результаты представлены на рис.1.

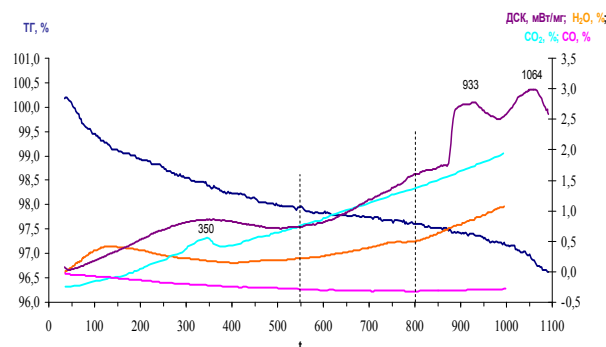


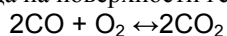
Рис. 1 - Кривые совмещенной съемки ТГ и ДСК с ИК-спектроскопией исходного оксида железа в атмосфере воздуха

При нагревании оксида железа (III) в атмосфере до 1100°С на кривых ДСК (рис. 1) появляются протяженные экзотермические эффекты, более выраженные при 930 и 1064°С, сопровождающиеся потерей массы $\Delta G = 3,39$ %. Термическое поведение гематита условно можно разделить на три этапа с диапазонами 20-550, 550-800 и свыше 800 °С.

Потеря массы образца в области 20-550 °С составляет ~ 2 % и обусловлена протеканием следующих процессов:

- удаление физически- и хемосорбированной воды в области 20-250 °С, о чем свидетельствуют результаты ИК-спектроскопии;
- окисление СО до СО₂ с десорбцией последней с поверхности гематита;
- окисление органических примесей с максимумом при 350 °С и десорбцией продуктов поверхности гематита по данным ДСК и ИК-спектроскопии.

Отсутствие эндотермического эффекта для первого процесса, вероятно, обусловлено протеканием экзотермической реакции окисления атмосферного оксида углерода на поверхности гематита [4]:



Из результатов, представленных на рис. 1 следует, что СО₂ десорбируется с поверхности гематита во всем температурном диапазоне, но особенно интенсивно при температуре свыше 400 °С, и вызывает потерю массы 0,72 % (21 %) в области температур 400-850 °С. Процессы дегидроксилиро-

вания поверхности гематита по данным ИК-спектроскопии интенсифицируются лишь при температурах свыше 800 °С. По данным СЭМ прокаливанию пигмента до 550 °С приводит к укрупнению его вторичных частиц с 100 нм до 200 нм, что обуславливает увеличение плотности по гелию с 4,9 до 5,5 г/см³ (табл. 1). Агломерация протекает при 420-480 °С и не приводит к изменению величины его удельной поверхности, из чего следует, что эти частицы не являются структурообразующими элементами мезопористой системы. Значения насыпной плотности практически не меняются (табл. 1). О неизменности первичной кристаллической структуры свидетельствуют и данные РФА (табл. 1). Отклонение ОКР от исходных значений находится в пределах погрешности измерений (табл. 1).

Таблица 1 – Зависимость физических свойств и структуры гематита от температуры прокаливания

Температура прокаливания, °С	Истинная плотность, г/см ³	Насыпной вес, г/см ³	ОКР, Å
0	4,91	1,24	538
200	5,21	-	496
400	5,48	-	-
450	-	-	499
500	5,44	-	504
550	5,43	1,28	545
600	5,36	1,17	-
650	-	1,26	565
700	5,39	-	-
750	-	1,43	589
800	5,73	-	574
850	5,52	1,55	643
900	5,70	1,79	509
950	-	-	415
1000	2,68	2,68	-
1100	-	-	-

Незначительная потеря массы (0,34 %) в области 550-800 °С согласно данных ИК-спектроскопии (рис. 1) и обусловлена протеканием дегидроксилирования гематита и десорбции образующегося диоксида углерода с его поверхности. По данным СЭМ при температуре свыше 600 °С начинается направленная агломерация вторичных частиц гематита с формированием ветвистых фрагментов; исходный оксид железа имеет частицы полиэдрической формы с размерами 50-200 нм. Термообработка при 600°С способствует формированию игольчатой структуры толщиной 40-70 нм и длиной около 400-1000 нм. При этом насыпная плотность оксида железа монотонно возрастает с 1,3 до 1,6 г/см³ (табл. 1).

Можно предположить, что наблюдаемая ориентационная координация обусловлена изменением магнитного состояния гематита при температуре свыше 600 °С. Об этом свидетельствуют результаты термоманитного анализа, где на кривой ДТМА наблюдается пик при 675 °С, соответствующий точке Кюри гематита при переходе в парамаг-

нитное состояние. При температурах более 700 °С наблюдается увеличение размеров первичного микрорекристаллита (ОКР), что вызывает рост плотности по гелию с 5,4 до 5,8 г/см³ при 800 °С, что соответствует максимальному значению ОКР (табл. 1). Можно предположить, что в процессе рекристаллизации гематита происходит «залечивание» дефектов его кристаллической структуры. Согласно [6] термическая подвижность дефектов в оксидах становится заметной при температуре, примерно равной 0,5 от температуры плавления (так называемой температуре Таммана), что для α-Fe₂O₃ составляет ~ 800-900 °С. На данном этапе происходит рост зерен вследствие перехода частиц тела от искаженных к неискаженным кристаллам [5]. Таким образом, образуются более стабильные и совершенные кристаллиты.

Таблица 2 – Параметры пористой структуры оксида железа в зависимости от температуры прокаливания

Температура прокаливания, °С	Параметры пористой структуры по данным низкотемпературной адсорбции азота (по методу БЭТ)		Пористость (V _{св}), %
	S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	
0	10,4	0,06	83
550	10,1	0,05	80
850	3,5	0,01	76
900	2,2	0,00	69
1000	-	-	51
1100	0,2	0,00	38

Примечание: по данным дисперсионного анализа удельная поверхность исходного оксида железа составляет 5,19 м²/г, а прокаленного при 1100 °С – 0,04 м²/г.

Полученные результаты подтверждаются и данными азотной порометрии (рис. 2 и табл. 2). Так, сравнение величин удельной поверхности, рассчитанных из дисперсионного анализа и азотной порометрии (табл. 2) позволяет констатировать наличие внутренней пористости в гематите в области диаметров 20-150 Å (рис. 2). Вероятнее всего, эти поры являются дефектами (микротрещинами) в пределах первичной частицы гематита размером 550 Å. Это предположение подтверждает тот факт, что при увеличении температуры прокаливания до 850 °С величина удельной поверхности по БЭТ уменьшается с 10,4 до 3,5 м²/г. Смещения максимумов распределения пор не происходит, новые поры не образуются. Все изменения текстуры осуществляются в пределах существующей пористой системы – происходит «залечивание» дефектов, определяющих мезопористую структуру гематита, что сопровождается усилением дегидроксилирования поверхности при температуре более 750°С (рис. 1).

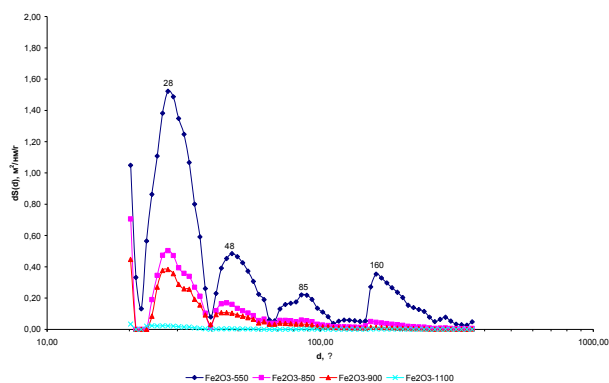


Рис. 2 – Дифференциальные кривые распределения удельной поверхности пор по диаметрам оксида железа, прокаленных при 550 °С, 850, 900 и 1100 °С

Потеря массы на температурах более 800 °С (1,0 %) обусловлена (по результатам ИК-спектроскопии), преимущественно, интенсификацией дегидроксилирования поверхности гематита вследствие «залечивания» структурных дефектов микрокристаллита и спекания, о чем свидетельствуют экзотэффекты при 930 и 1064 °С (рис. 1). При нагреве свыше 800 °С наблюдается резкое снижение размеров микрокристаллитов и увеличение плотности по гелию оксида железа до 6,14 г/см³, что обусловлено спеканием кристаллических тел, осуществляющееся за счет их «вязкого течения» [7]. Процесс сопровождается резким уменьшением размеров микрокристаллита с 650 до 400 Å (1000 °С) с дальнейшим его увеличением до 500 Å (1200 °С) (табл. 1).

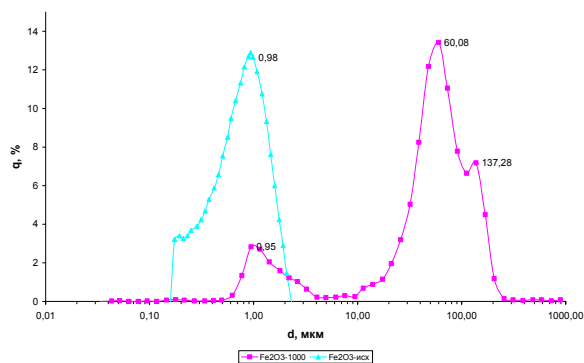


Рис. 3 - Распределение вторичных частиц по диаметрам

Характер координации вторичных частиц гематита практически не меняется, но в процессе спекания происходит существенное увеличение их размеров (рис. 3) с 0,98 до 60 и 130 мкм (1000 °С). Система из мономодальной трансформируется в бимодальную с небольшим содержанием частиц исходного диаметра. Следствием этого является значительное увеличение насыпного веса до 3,3 г/см³ (табл. 1) и снижение пористости до 51 % на фоне снижения величины удельной поверхности (табл. 2).

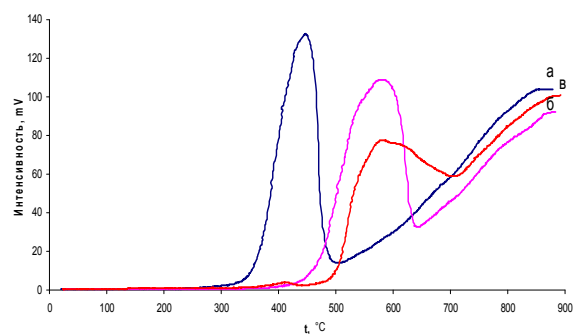


Рис. 4 – Кривые ТПВ исходного гематита (а) и прокаленного при 850 (б) и 1000 °С (в)

Такая трансформация структуры гематита неизбежно должна сказаться на его реакционной способности, которую мы исследовали методом ТПД водородом (рис. 4). Исходный гематит начинает восстанавливаться при температурах свыше 350 °С и заканчиваться при 480 °С. На рентгенограммах продукта восстановления фиксируются дифракционные линии, относящиеся к фазам магнетита (60 % масс), вюститита (18 % масс) и железа (22 % масс). Кривые восстановления гематита, прокаленного при 850 и 1000 °С лежат в более высокотемпературной области 480-720 °С с большей шириной температурного фронта восстановления. В качестве продуктов восстановления методом РФА зафиксированы фазы магнетита, вюститита и α-Fe.

Из представленных материалов следует, что совершенствование кристаллической структуры гематита приводит к существенному снижению его реакционной способности (особенно при температурах более 800 °С).

Заключение

Таким образом, поведение гематита при прокаливании на воздухе наблюдаются следующие трансформации его первичной и вторичной структуры:

- до 550 °С. Потеря массы составляет 2 % вследствие окисления органических примесей и монооксида углерода с десорбцией продуктов окисления и воды с поверхности гематита. Отмечается агломерация вторичных частиц без существенного изменения пористой структуры и насыпной плотности. Следствием этого является увеличение плотности по гелию (до 400 °С). Первичная кристаллическая структура не меняется.

- от 550 до 800 °С. Потеря массы обусловлена, преимущественно, дегидроксилированием гематита и десорбцией диоксида углерода с его поверхности. Происходит направленная координация вторичных частиц гематита вследствие перехода его в парамагнитное состояние. Совершенствуется кристаллическая структура гематита путем «залечивания» структурных дефектов, представляющих собой микротрещины в его первичных частицах.

- от 800 °С и выше. Спекание гематита. На микроуровне отмечается резкий рост истинной плотности, уменьшение размеров микрокристаллитов и удельной поверхности. На макроуровне про-

исходит существенное увеличение размеров вторичных частиц, насыпной плотности и уменьшение пористости.

Совершенствование кристаллической структуры гематита в процессе его прокаливания приводит к снижению его реакционной способности.

Работа выполнена при поддержке Министерства Российской Федерации (Минобрнауки).

Литература

1. Г.Р. Котельников [и др.] Катализаторы дегидрирования низших олефиновых, парафиновых и алкилароматических углеводородов. ЦНИИТЭнефтехим, Москва, 1978. 81 с.
2. Авт.свид. СССР 851293 (1981).
3. А.П. Карнаухов, Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Наука. Сиб. Предприятие РАН, Новосибирск, 1999. 470 с.
4. Под ред. В.А. Ройтера. Каталитические свойства веществ. Справочник. Наукова Думка, Киев, 1968. С. 751.
5. П.П. Будников, А.М. Гинстлинг. Реакции в смесях твердых веществ. Стройиздат, Москва, 1971. 488 с.
6. А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, В.А. Кецко, Д.Е. Скловский. Конденсированные среды и межфазные границы. 7, 3, 278-284 (2005).
7. В.А. Ивенсен. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории. Metallurgia, Москва, 1985. 247 с.
8. А.А. Ламберов, Х.Х. Гильманов, Е.В. Дементьева, Е.В. Шатохина и др. Катализ в промышленности, 2, 42-49 (2008).

© **А. А. Ламберов** – д-р хим. наук, проф. каф. физической химии К(П)ФУ, lamberov@list.ru; **Е. В. Дементьева** – канд. техн. наук, вед. инж. той же кафедры; **О. В. Кузьмина** – соиск. той же кафедры; **Б. Р. Хазеев** – асп. той же кафедры.