

Процессы восстановления наноразмерного гематита водородом

О. А. Теплов, Л. В. Коваленко, Г. Э. Фолманис,
М. А. Федотов, Ю. Г. Фолманис

Исследованы процессы, протекающие при водородном восстановлении нанодисперсных образцов сухого гематита, полученных из гидроксида железа. Заметная скорость восстановления образца достигается при температурах 550 – 600 °С. Начиная с этих температур и вплоть до ~ 850 °С, происходит превращение гематита в магнетит с общей массовой потерей около 3%. Выше 850 °С развивается реакция с образованием FeO из магнетита. Общие массовые потери на этой стадии восстановления составляют ~ 7%. Суммарные потери массы при нагреве до 1000 °С составляют 17%, что означает, что в условиях эксперимента при конечной температуре нагрева 1000 °С в образце содержится около 33 масс.% железа в металлическом состоянии, а остальное — 67 масс. % вюстит (FeO). Полученные результаты позволяют синтезировать наноразмерные фазы железа с заданными химическим составом и свойствами.

Ключевые слова: восстановление, гидроксид железа, нанодисперсный гематит, скорость восстановления, магнетит, вюстит, железо, наноразмерные фазы железа.

Введение

Для физикохимии современного материаловедения значительный интерес представляют исследование процессов синтеза и возможность получения наноматериалов с заданными свойствами. Наноматериалы позволяют принципиально изменить качество известных функциональных материалов. Исследования в области получения и изучения свойств наноматериалов относятся к числу наиболее актуальных и перспективных [1 – 3].

Цель работы — исследование процессов, протекающую при водородном восстановлении нанодисперсных образцов сухого гематита, полученных из искусственно приготовленного методом осаждения наноразмерного гидроксида железа.

Образцы, аппаратура, методика эксперимента, расчеты

В данной работе исследовали образцы сухого гематита, полученные из искусственно приготовленного методом осаждения наноразмерного гидроксида железа.

Изучение процессов восстановления железа в образцах наноразмерного гематита проводили методом термогравиметрического анализа на установке (ТАГ 24 “Сетарам”) со скоростью 300 °С/ч в среде гелия и водорода. Печь термоанализатора выполнена на основе графитового нагревателя с внутренним диаметром ~20 мм. Образец массой около 140 – 200 мг помещали в корундовый тигель с внутренним диаметром 6 мм и толщиной стенки ~0,5 мм. Тигель, подвешенный на проволоке к весам чувствительностью около 0,02 мг, размещался внутри цилиндрического нагревателя. Установку герметизировали, откачивали и напускали рабочий газ до давления 100 кПа (1 атм.). Далее образец выдерживали в печи в течение ~10 ч для удаления избыточной гигроскопической влаги (обычно менее 1 масс. %). Затем в линейном режиме нагревали образец до температуры 1000 °С. Измерительную термопару Pt – Pt – Rh (10%) располагали непосредственно под образцом. Показания термопары и изменение массы образца записывали на ПК.

Для корректной оценки побочных процессов, протекающих в образце гематита, несколько специальных экспериментов выполнены в смеси

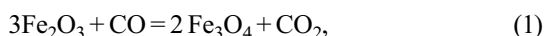
газов (67% H_2 + 33% CO) на установке GTDT 24 AV “Сетарам”.

Все расчеты скорости дегидратации и газового восстановления выполнены по методике, изложенной в [4 – 6], но с поправкой на экспериментальные условия термогравиметрической установки.

Результаты экспериментов

Наиболее простая кривая дифференциальной термической гравиметрии (ДТГ) (рис. 1) получена в гелии для хорошо высушенного образца гидроксида железа, то есть фактически для нанодисперсного гематита Fe_2O_3 с удельной поверхностью ~ 200 м²/г. На кривой практически не наблюдается никаких процессов вплоть до ~ 500 °С.

В виду специфической особенности методики экспериментов (из-за того, что тигель с образцом располагается непосредственно в цилиндре графитового нагревателя), ДТГ кривая в гелии выше 750 °С имеет более сложный вид, не характерный для нейтральной среды. В интервале температур 750 – 1000 °С происходят значительные потери массы, о чем свидетельствует незавершенный пик на ДТГ кривой. Потери массы в этом интервале более 15% означают, что в образце развиваются реакции восстановления оксидов железа за счет реакции с углеродом нагревателя. При полном восстановлении оксида железа до металла массовые потери должны быть около 30%, следовательно, процесс восстановления образца до железа не завершен. В этом температурном интервале ни что не препятствует развитию газовых транспортных реакций



восстановления оксидов железа оксидом углерода (CO) в изначально нейтральной гелиевой среде.

На первой стадии развиваются реакции



газификации углерода нагревателя за счет паров воды, которые всегда присутствуют в изначально холодной установке в конденсированном и сорбированном состояниях.

Пары воды начинают реагировать с углеродом нагревателя по реакции (4) при температурах выше 600 °С [7], образуя водород и оксид углерода. При восстановлении оксидов железа оксидом углерода CO по реакциям (1) – (3) образуется диоксид углерода CO_2 , который затем диффундирует от образца к

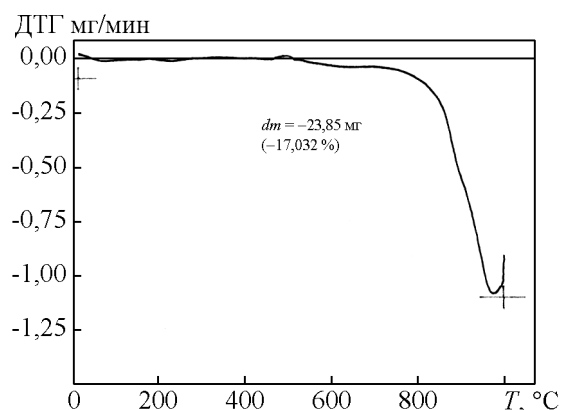


Рис. 1. Температурная зависимость скорости изменения массы образца сухого нанодисперсного гематита в гелии.

нагревателю и образует новые молекулы CO по реакции (5), возобновляя и увеличивая количество восстановителя CO в газе.

Реакция (5) зависит от давления $P_{общ} = P_{CO} + P_{CO_2}$ и при 100 кПа (1 атм.) и температуре ~ 750 °С в газе примерно равное давление P_{CO} и P_{CO_2} . Однако, как показывают расчеты, в условиях эксперимента из-за ограниченного количества оксида железа (образца) давление $P_{общ}$ не может превышать 6 кПа и при температурах выше 600 °С парциальное давление CO становится больше парциального давления CO_2 . По этим причинам заметная скорость восстановления образца также достигается при температурах 550–600 °С (рис. 1). Начиная с этих температур вплоть до ~ 850 °С, происходит превращение гематита в магнетит по реакции (1) с общей массовой потерей около 3%. Выше 850 °С развивается реакция (2) с образованием FeO из магнетита, общие массовые потери на этой стадии восстановления составляют $\sim 7\%$. Как видно на термограмме, суммарные потери массы при нагреве до 1000 °С составляют 17%. Следовательно, оставшиеся 7% потерь ($17 - 3 - 7 = 7$) можно отнести на реакцию (3). Это означает, что в условиях эксперимента при конечной температуре нагрева 1000 °С в образце содержится около 33 % железа в металлическом состоянии, остальное — вюстит (FeO).

На рис. 2 приведены экспериментально наблюдаемые температурные зависимости массы и скорости уменьшения массы образца нанодисперсного гематита Fe_2O_3 , полученные при линейном нагреве до 1000 °С в водороде.

Можно видеть, что в водороде термогравитометрия значительно сложнее, чем в гелии. Здесь мы наблюдаем, как минимум три, а при внимательном анализе четыре процесса, связанные с потерей массы

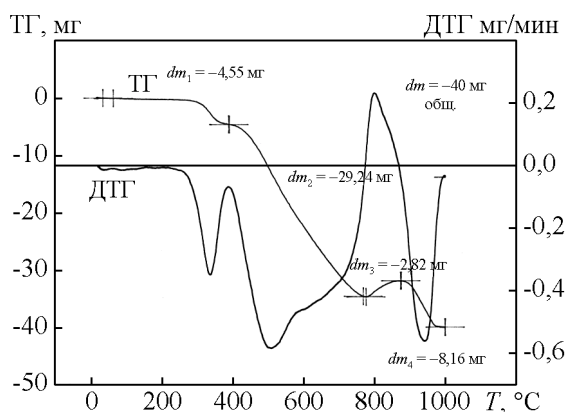


Рис. 2. Температурные зависимости изменения массы (ТГ) и скорости изменения массы (ДТГ) образца сухого нанодисперсного гематита в водороде.

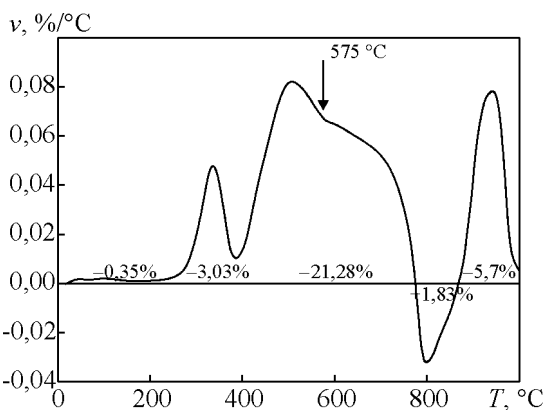
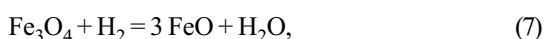
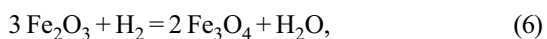


Рис. 3. Температурная зависимость скорости уменьшения массы образца сухого нано дисперсного гематита в водороде. Цифры на интервалах соответствуют убыли или приросту массы в % от ее исходного значения.

образцом. Кроме того, в интервале 700 – 900 °С отчетливо проявляется необычный для восстановительных условий эксперимента обратный процесс — возрастание массы образца. Общее уменьшение массы образца при конечной температуре нагрева 1000 °С составляет 40 мг (рис. 2) или 28,6%. На рис. 3 представлена перевернутая ДТГ кривая, то есть температурная зависимость скорости потерь массы образцом.

Взаимодействие водорода с оксидами железа выше 570 °С происходит последовательно по реакциям



аналогичным реакциям (1) – (3).

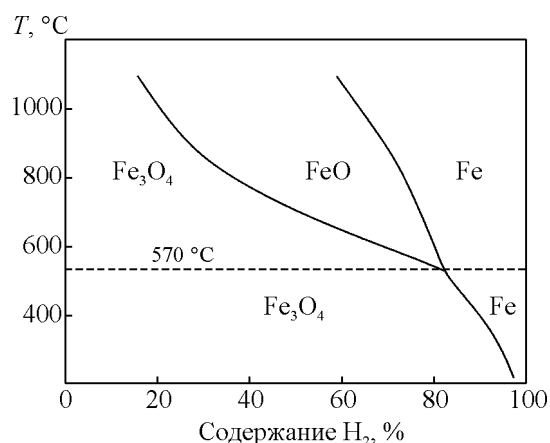


Рис. 4. Диаграмма равновесия железосодержащих фаз с паро-водородной смесью газов при общем давлении 100 кПа.

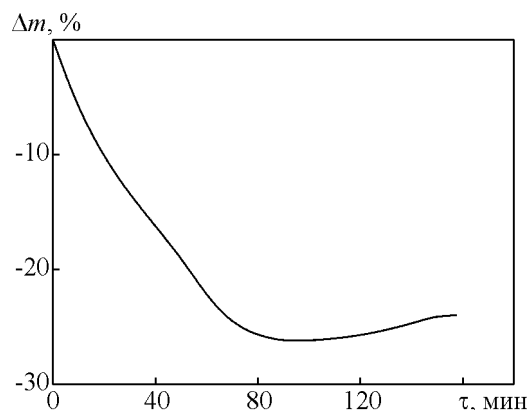


Рис. 5. Зависимость изменения массы магнетитового окатыша от времени выдержки при температуре 700 °С в смеси газов (67% H₂ + 33% CO).

Однако ниже температуры 570 °С фаза вюстит (FeO) термодинамически неустойчива [8] и отсутствует на диаграмме равновесия фаз в системе H₂ – H₂O (рис. 5). Именно поэтому в этой области протекает реакция $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 3 \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$. (9)

Первый значительный процесс в образце (на рис. 3 в виде острого пика) наблюдается в интервале температур 250 – 390 °С. Массовые потери на первом этапе (соответствующие площади пика) составляют 3,07%, что хорошо согласуется с расчетным значением потерь в 3,3% по реакции (6). Таким образом, в водороде до 390 °С весь гематит переходит в Fe₃O₄.

На рис. 3 выше 390 °С мы наблюдаем пик, который при дальнейшем нагреве образца заканчивается изломом ДТГ кривой при температуре ~ 575 °С. На этом этапе оксид Fe₃O₄ в полном соответствии с термодинамикой (рис. 4) восстанавливается до

металлического железа по реакции (8). К моменту излома, то есть при температуре ~ 575 °С, образец содержит 41 % Fe и 59 % Fe₃O₄.

После излома оставшийся (еще не восстановленный) магнетит превращается в уже устойчивую новую фазу (FeO) по реакции (7). Расчеты показали, что к ~ 640 °С весь оставшийся магнетит будет восстановлен до FeO. Выше этой температуры восстановление вюститита должно идти по реакции (8) и мы на ДТГ кривой наблюдали бы пик этого процесса, примерно подобный последнему пику на рис. 3, в случае, если бы тигель имел собственное газовое пространство, отделенное от графитового нагревателя, например, корундовой трубкой. Однако тигель с образцом находился непосредственно внутри графитового нагревателя и нам необходимо учесть его побочное влияние на процессы восстановления образца. Как и в случае с гелием, выше 650 °С реакции (2)–(5) начнут заметно влиять на процессы в образце. Главным образом влияние побочных реакций проявляется в интервале температур 700 – 900 °С необычным приростом массы образца (рис. 2) в отличие от массовых потерь на всех стадиях восстановления. Причина увеличения массы образца известна [9]. В результате реакции (4) на нагревателе возникают молекулы CO в газовой фазе, а реакция обратной реакции (5) протекает на образце с выпадением сажистого углерода. Известно [9], что катализатором реакции объединения двух молекул CO с образованием молекулы CO₂ и углерода является металлическое железо, особенно нанодисперсное, как в нашем случае. Для прояснения проведены специальные эксперименты в изотермических условиях на термоанализаторе GTDT 24 AV фирмы “Сетарам”. На рис. 5 показана кривая изменения массы окатыша из магнетита при выдержке в потоке смеси газов (67% H₂ + 33% CO) при 700 °С. После почти полного восстановления до металлического железа происходит увеличение массы окатыша. После быстрого охлаждения на окатыше присутствовала “шапка” из сажистого углерода, масса которой была чуть меньше наблюдаемого на рис. 6 привеса. В эксперименте при 900 °С образование сажистого углерода уже не наблюдали.

Таким образом, можно уверенно утверждать, что рост массы образца в интервале 750 – 850 °С (рис. 2 и 3) связан с выделением сажистого углерода.

При дальнейшем нагреве образца до конечной температуры 1000 °С на термограмме наблюдается лишь процесс довосстановления остатков FeO. Суммарное экспериментальное изменение массы образца при нагреве до 1000 °С составляет 28,57%, в том числе, потери — 30,4%, привес — 1,83%. Экспе-

риментальное значение потерь в пределах точности измерений хорошо согласуется с максимально возможной величиной 30,25% (0,35% влага + 29,9% кислород гематита) массовых потерь образцом в водороде.

Выводы

1. Образование магнетита из нанодисперсного гематита в водороде протекает в условиях эксперимента в интервале температур 250 – 390 °С, далее до температуры 575 °С около 40 % магнетита восстанавливается до металлического железа.

2. Выше 575 °С восстановление магнетита идет до вюститита. Таким образом, установлено, что образование промежуточной фазы вюститита из нанодисперсного магнетита происходит практически при той же температуре, что и для макроразмерного магнетита (570 °С). Следовательно, справочные термодинамические данные для макро оксидов железа могут быть использованы для кинетических расчетов соответствующих нано оксидов.

3. Установлено, что выше температуры 750 °С восстанавливаемое вещество посредством газотранспортного переноса вступает в реакцию с графитом нагревателя.

4. Результаты, полученные при изучении процесса восстановления наноразмерного гематита, позволяют уточнить температурные условия синтеза промежуточных наноразмерных фаз железа с заданными химическим составом и свойствами.

Литература

1. Сысоев Н.Н., Осипов А.И., Уваров А.В. Нанотехнологии и физика. Вестник МГУ им. Ломоносова, 2009, № 1, с. 3 – 9.
2. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Уроки зарубежного нанобума. Вестник РАН, 2009, т. 79, № 1, с. 3 – 17.
3. Третьяков Ю.Д. Проблемы развития нанотехнологий в России и за рубежом. Вестник РАН, 2007, № 1, с. 88 – 99.
4. Теплов О.А., Лайнер Ю.А. Скорость восстановления оксидов железа красного шлама водородом и конвертированным газом. Металлы, 2013, № 1, с. 32 – 40.
5. Теплов О.А. Кинетика низкотемпературного восстановления магнетитовых концентратов водородом. Металлы, 2012, № 1, с. 14 – 30.
6. Теплов О.А. Кинетика низкотемпературного восстановления монокристаллического магнетита водородом. Металлы, 2010, № 6, с. 3 – 14.
7. Елютин В.П., Павлов Ю.А., Поляков В.П., Шеболдаев С.Б. Взаимодействие окислов металлов с углеродом. М.: Металлургия, 1976, 359 с.

8. Филлипов С.И. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1967, 279 с.
9. Юсфин Ю.С., Даньшин В.В., Пашков Н.Ф., Питателев В.А. Теория металлизации железорудного сырья. М.: Металлургия, 1982. 256 с.
1. Sysoyev N.N. Osipov A.I., Uvarov A.V. Nanotekhnologii i fizika [Nanotechnologies and physics]. *Vestnik MGU im. Lomonosova – Moscow University Physics Bulletin*, 2009, No. 1, pp. 3 – 9.
2. Tretyakov Yu.D., Gudilin Ye.A. Uroki zarubezhnogo nanobuma [Lessons of foreign nano boom]. *Vestnik RAN – Herald of the Russian Academy of Science*, 2009, vol. 79, no. 1, pp. 3 – 17.
3. Tretyakov Yu.D. Problemy razvitiya nanotekhnologii v Rossii i za rubezhom [Problems of nanotechnologies development in Russia and in the world]. *Vestnik RAN – Herald of the Russian Academy of Science*, 2007, no. 1, pp. 88 – 99.
4. Teplov O.A., Layner Yu.A. Skorost vosstanovleniya oksidov zheleza krasnogo shlama vodorodom i konvertirovannym gazom [Velocity of iron oxide red slag reduction by hydrogen and converted gas]. *Metally – Russian metallurgy*, 2013, no. 1, pp. 32 – 40.
5. Teplov O.A. Kinetika nizkotemperaturnogo vosstanovleniya magnetitovykh kontsentratsiy vodorodom [Kinetics of low-temperature reduction of magnetite concentrates by hydrogen]. *Metally – Russian metallurgy*, 2012, no. 1, pp. 14 – 30.
6. Teplov O.A. Kinetika nizkotemperaturnogo vosstanovleniya monokristallicheskogo magnetita vodorodom [Kinetics of low-temperature reduction of magnetite single crystal by hydrogen]. *Metally – Russian metallurgy*, 2010, no. 6, pp. 3 – 14.
7. Yelyutin V.P., Pavlov Yu.A., Polyakov V.P., Sheboldayev S.B. *Vzaimodeystviye okislov metallov s uglerodom* [Interaction of metal oxides with carbon]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, 359 p.
8. Fillipov S.I. *Teoriya metallurgicheskikh protsessov* [Theory of metallurgical processes]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1967, 279 p.
9. Yusfin Yu.S., Danshin V.V., Pashkov N.F., Pitatylev V.A. *Teoriya metallizatsii zhelezorudnogo syrya* [Theory of metallization of iron ore]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1982, 256 p.

References

Статья поступила в редакцию 5.06.2014 г.

Теплов Олег Алексеевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области кинетики и термодинамики металлургических процессов; компьютерному моделированию газовой диффузии в пористых средах и процессов восстановления оксидов черных металлов.

Коваленко Лев Васильевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией, специалист в области кинетики и термодинамики новых металлургических процессов; получения и изучения свойств наноразмерных конструктивных и функциональных материалов.

Фолманис Гундар Эдуардович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области процессов восстановления оксидов черных металлов; получения и изучения свойств наноразмерных функциональных материалов.

Федотов Михаил Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), аспирант, специализируется в области процессов восстановления оксидов черных металлов органическими восстановителями; получения и изучения свойств наноразмерных функциональных материалов.

Фолманис Юрис Гундарович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), старший лаборант, специалист в области получения наноразмерных функциональных материалов.

The processes of nano-sized hematite hydrogen recovery

O. A. Teplov, L. V. Kovalenko, G. E. Folmanis, M. A. Fedotov, Y. G. Folmanis

In this work we investigated the processes involved in hydrogen reduction nanodisperse dry hematite samples obtained from iron hydroxide. Noticeable recovery rate of the sample is achieved at temperatures of 550 – 600 °C. Starting with these temperatures and up to ~ 850 °C, is transformed hematite to magnetite with a total mass loss of about 3%. Above 850 °C reaction develops with the formation of magnetite. Common mass loss in this reduction step are ~ 7 %. The total loss of mass during heating up to 1000 °C at 17 %, which means that in the conditions of the experiment at a final heating temperature of 1000 °C sample contained about one third of the iron in the metallic state, and the rest — wustite (FeO). The results obtained in the study of the recovery process of nano-sized hematite synthesize nanoscale iron phase with specified chemical composition and properties.

Keywords: recovery, iron hydroxide, nanosized hematite, the recovery rate, magnetite, wustite, iron, nanoscale iron phase.

***Teplov Oleg** — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS, PhD, senior researcher.*

***Kovalenko Lev** — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS, DrSci (Eng), professor, head of laboratory*

***Folmanis Gundar** — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS, DrSci (Eng), leading researcher,*

***Fedotov Mikhail** — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS, postgraduate student.*

***Folmanis Yuris** — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS, assistant.*