

ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ ГЕМАТИТА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ НАГРЕВЕ НА ВОЗДУХЕ

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

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия,
khazeev89@mail.ru

Важную роль в формировании свойств железокалиевых катализаторов играет природа исходного реагента, поэтому эксплуатационные свойства таких каталитических систем в значительной степени определяются фазовым составом, текстурными характеристиками, морфологией исходного оксида железа. Заключительной стадией получения железокалиевых катализаторов является термическая обработка при 600–900 °С в атмосфере воздуха [Котельников, 1978] – 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. Поэтому целью настоящего исследования явилось исследование методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализов, низкотемпературной адсорбции азота и сканирующей электронной микроскопии трансформации структуры оксида железа (III) при термическом нагреве на воздухе.

В производстве катализаторов применяют различные кристаллографические модификации оксидов железа: γ -Fe₂O₃ (манггемит), Fe₃O₄ (магнетит), но чаще всего на практике используют гематит, отвечающий формуле α -Fe₂O₃, который представляет собой агрегаты и сростки несовершенных кристаллов субмикронных размеров.

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.

По проведенным исследованиям в поведении гематита при прокаливании на воздухе были сделаны следующие выводы и предположения, характеризующие 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 (рис. 1а). По данным СЭМ исходный оксид железа имеет частицы полиэдрической формы с размерами 50–200 нм. Термообработка при 600 °С (рис. 1в) способствует формированию игольчатой структуры толщиной 40–70 нм и длиной около 400–1000 нм. При этом насыпная плотность оксида железа монотонно возрастает (рис. 2) с 1.3 до 1.6 г/см³, пористость незначительно уменьшается.
- от 550 до 800 °С. Потеря массы обусловлена преимущественно дегидроксигированием 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 (рис. 1б, в).
- от 800 °С и выше. Спекание гематита. На микроуровне отмечается резкий рост истинной плотности, уменьшение размеров микрокристаллитов и удельной поверхности (рис. 3). На макроуровне происходит существенное увеличение размеров вторичных частиц, насыпной плотности и уменьшение пористости (рис. 1, г).

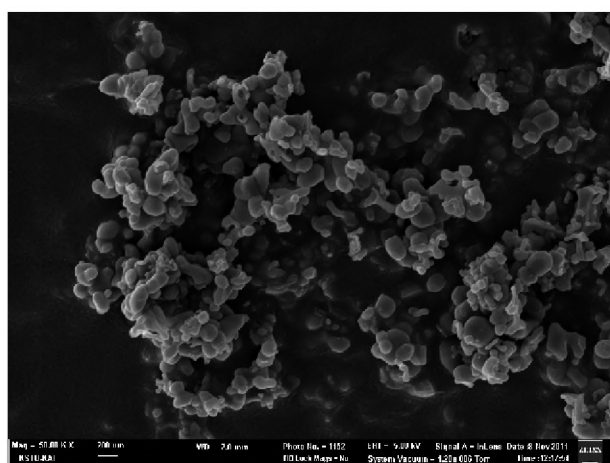
Совершенствование кристаллической структуры гематита в процессе его прокаливания приводит к снижению его реакционной способности (рис. 4).

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, осуществляющимся за счет их «вязкого течения» [Ивенсен, 1985].

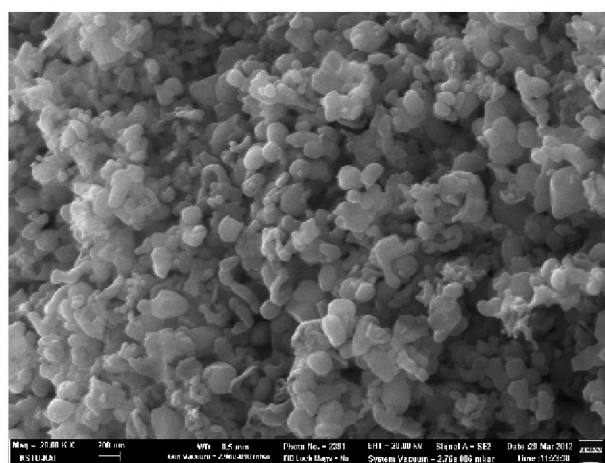
Работа выполнена при поддержке Министерства Российской Федерации (Минобрнауки).

Литература

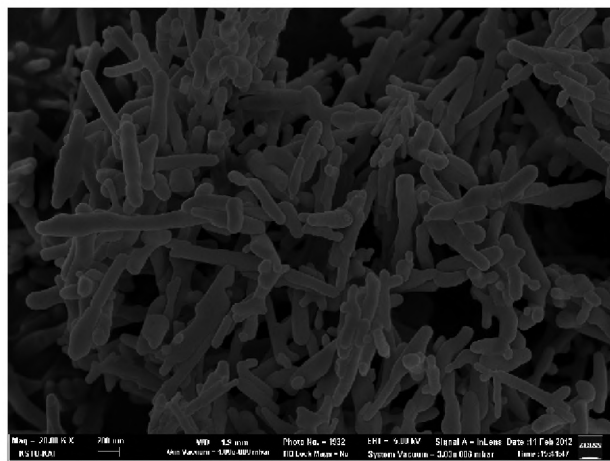
1. Катализаторы дегидрирования низших олефиновых, парафиновых и алкилароматических углеводородов / ред. Г.Р. Котельников и др. М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1978. 81 с.
2. Ивенсен В.А. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории. М.: Металлургия, 1985. 247 с.



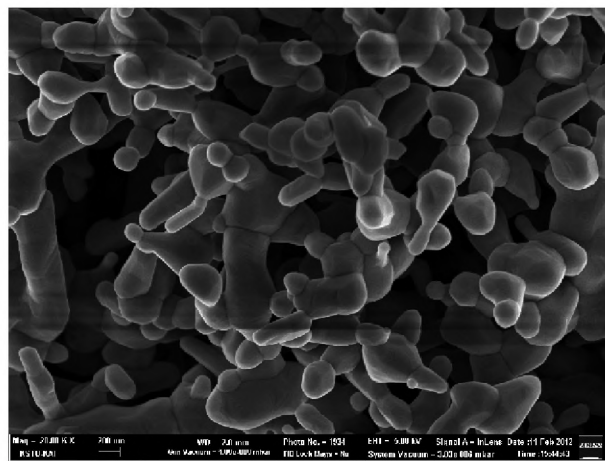
а)



б)



в)



г)

Рисунок 1 – Снимки СЭМ в одном масштабе: а – исходный оксид железа, б, в, г – прокаленный оксид железа при 500, 600 и 1000 °С соответственно

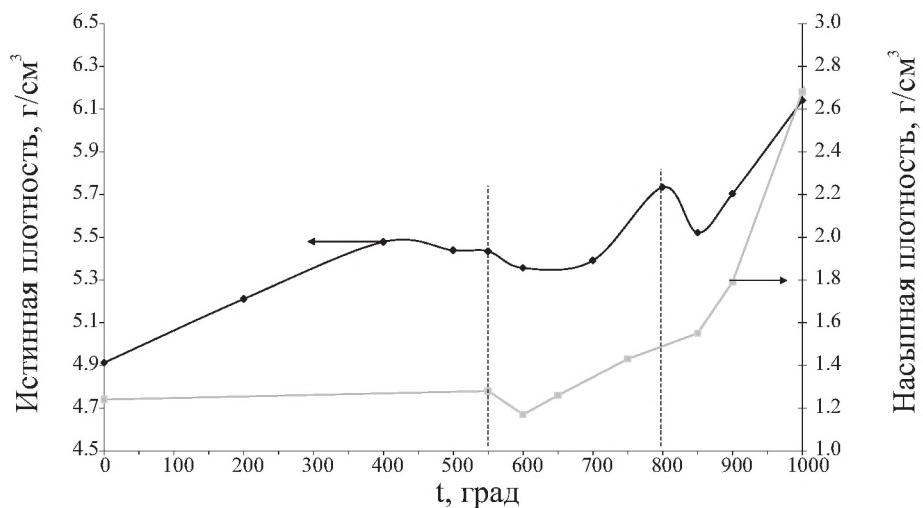


Рисунок 2 – Истинная и насыпная плотность гематита, прокаленного при различных температурах

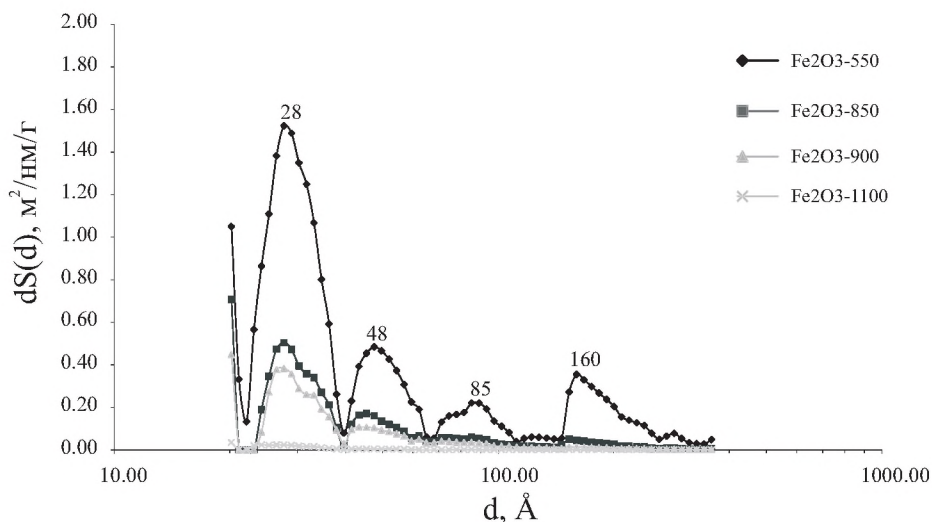


Рисунок 3 – Дифференциальные кривые распределения удельной поверхности пор по диаметрам оксида железа, прокаленных при 550, 850, 900 и 1100 °С

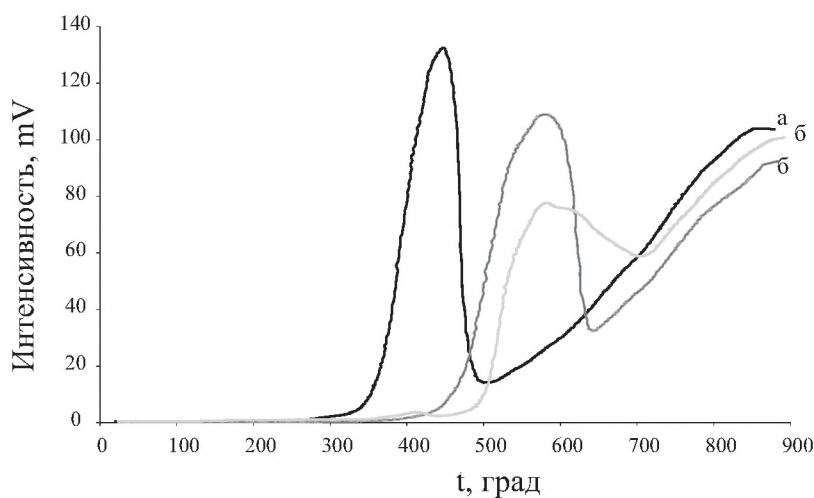


Рисунок 4 – Кривые ТПВ исходного гематита (а) и прокаленного при 850 (б) и 1000 °С (в)