

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

КИНЕТИКА ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ Fe_2O_3
ВОДОРОДОМ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2022 г. П. А. Чернавский^{a,b,*}, Г. В. Панкина^{a,c}

^a Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, 119992, Россия

^b Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, РАН, Москва, Россия

^c Институт нефтехимического синтеза им. Н.С. Топчиева, РАН, Москва, Россия

*e-mail: chern5@inbox.ru

Поступила в редакцию 01.07.2021 г.

После доработки 12.08.2021 г.

Принята к публикации 13.08.2021 г.

Показано, что в процессе изотермического восстановления гематита (Fe_2O_3) водородом при объёмной скорости потока $6 \times 10^4 \text{ ч}^{-1}$ в диапазоне температур 300–500°C, наблюдается образование вюститита при температуре ниже термодинамической границы существования фазы (FeO). Обнаружено, что внешнее магнитное поле влияет на скорость процесса восстановления гематита: увеличение напряжённости поля от 50 Э до 5 кЭ приводит к заметному росту скорости реакции. Предположено, что магнитное поле может спровоцировать спиновую конверсию, в частности синглет–триплетные переходы.

Ключевые слова: изотермическая кинетика, восстановление оксидов железа, влияние внешнего магнитного поля

DOI: 10.31857/S0044453722020066

Интерес к механизму реакции восстановления оксидов железа водородом не ослабевает в течение многих десятилетий, однако в последнее время этот интерес подкреплён насущной необходимостью решения экологических проблем. Проблема состоит в том, что металлургические комбинаты, использующие углерод в качестве источника тепла, в частности, металлургический кокс, сталкиваются с серьёзными трудностями, связанными со значительными выбросами CO_2 . Киотский протокол и Копенгагенское соглашение ограничивают выброс парниковых газов. Металлургический комбинат производит в среднем 2 тонны CO_2 на тонну металла. Таким образом, сокращение выбросов CO_2 в сталелитейной промышленности может иметь значительное влияние на контроль эмиссии антропогенного CO_2 [1].

Задача сокращения выбросов CO_2 обуславливает интерес к использованию H_2 или смеси $\text{H}_2 + \text{CO}$ в качестве восстановителей. Недавние исследования были сосредоточены на кинетике восстановления гематита в $\text{H}_2 + \text{CO}$ или H_2 , и сообщалось, что восстанавливаемость оксида железа выше при использовании чистого H_2 , чем смеси с CO , а степень восстановления увеличивается с ростом концентрации H_2 в смеси $\text{H}_2 + \text{CO}$ [2].

Водород существенно улучшает кинетику восстановительных реакций даже в небольших количествах. Восстановление водородом – процесс значительно менее эндотермический, нежели прямое восстановление углеродом, что улучшает тепловой баланс доменной печи [3].

Кинетике восстановления гематита посвящено значительное количество работ. Однако из-за различий в природе образцов, используемых в экспериментах, а также в условиях и методиках кинетических экспериментов, результаты зачастую противоречивы. При изотермическом восстановлении практически невозможно выделить отдельные стадии процесса с использованием традиционных методов исследования, таких как гравиметрия или анализ состава отходящих газов. По этой причине основная масса экспериментальных результатов, за редким исключением, получена в неизотермических условиях. В изотермических экспериментах Пено с сотр. [4] было показано, что для частиц гематита размером 1–2 мкм в диапазоне температур 220–680°C, имеет место следующая последовательность реакций восстановления:



Было показано, что последовательность реакций в приведенной схеме зависит от температурного интервала, в котором проводился эксперимент. Эффективная энергия активации перехода гематит–магнетит составила 76 кДж/моль. При $T < 420^\circ\text{C}$ Fe_3O_4 восстанавливается непосредственно до металлического железа. В интервале $450^\circ\text{C} < T < 570^\circ\text{C}$ в реакционной смеси присутствует одновременно магнетит, вюстит и железо, а при $T > 570^\circ\text{C}$ магнетит полностью превращается в вюстит. При переходе к температурному интервалу $T > 570^\circ\text{C}$ эффективная энергия активации уменьшается.

Авторами [5] также отмечено, что механизм восстановления гематита зависит от температурного интервала, в котором проводится эксперимент. В частности, показано, что при линейной скорости потока более 0.3 м/с отсутствует внешнелиффузионное торможение, а при размере частиц менее 0.1 мм отсутствует внутрелиффузионное торможение. Промежуточный продукт вюстит FeO обычно образуется при температуре выше 570°C , что соответствует области термодинамической устойчивости вюстита. Однако, вюстит может существовать в метастабильном состоянии при температурах $400\text{--}570^\circ\text{C}$ и быть промежуточным продуктом при восстановлении гематита водородом при температуре ниже 570°C в необратимых термодинамических условиях [6, 7].

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики восстановления гематита в изотермических условиях с использованием магнитометрического метода *in situ* [8]. Рассмотрено также влияние внешнего магнитного поля на кинетические параметры реакции восстановления оксидов железа в водороде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали гематит (Sigma-Aldrich) 96%, с размером частиц < 5 мкм. Образец гематита массой 10 мг помещали в микрореактор, который одновременно служил измерительной ячейкой вибрационного магнитометра [9]. Порошок магнетита фиксировали неподвижно между двумя газопроницаемыми мембранами из пористого кварца. В потоке Ar (скорость потока аргона 30 мл/мин) исследуемый образец нагревали до 500°C и выдерживали при этой температуре 30 мин для удаления адсорбированной воды. Затем охлаждали до заданной температуры и заменяли поток Ar на H_2 (скорость потока водорода 30 мл/мин). Объемная скорость потоков составляла $6 \times 10^4 \text{ ч}^{-1}$, что позволило исключить эффект внешнелиффузионного торможения. Намагниченность измеряли с частотой 1 Гц при двух значениях напряженности магнитного поля: 50 Э и 5 кЭ. Таким образом получали

кинетические зависимости намагниченности от времени при заданной температуре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены зависимости намагниченности от времени при экспозиции гематита в токе H_2 при $T = 400^\circ\text{C}$ в магнитных полях 50 Э и 5 кЭ.

Из рис. 1 следует, что рост намагниченности в начальный момент реакции обусловлен восстановлением антиферромагнитного Fe_2O_3 до ферримагнитного Fe_3O_4 . Последующее падение намагниченности вызвано образованием неферромагнитного оксида железа, предположительно нестехиометрического оксида FeO (вюстита). Дальнейший рост намагниченности вызван как восстановлением FeO до Fe , так и реакцией диспропорционирования вюстита по уравнению: $4\text{FeO} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$.

Следует особо отметить, что замена потока водорода на Ar позволяет остановить процесс восстановления, а последующее быстрое охлаждение реакционной зоны в момент достижения максимума намагниченности позволяет измерить намагниченность насыщения охлажденного до комнатной температуры образца. Намагниченность насыщения находили экстраполяцией зависимости намагниченности от величины обратного магнитного поля ($1/H$) к бесконечному (∞) полю. Принимая значение намагниченности чистого магнетита при комнатной температуре равным $J_0 = 90$ эл. магн. ед./г, можно определить массу магнетита, образовавшегося в момент достижения максимума намагниченности на рис. 1. Расчет показал, что точка максимума намагниченности соответствует 100%-ному превращению гематита в магнетит.

Таким образом, отрезок кинетической кривой на интервале от нулевой намагниченности до максимума можно рассматривать при заданной температуре как зависимость степени превращения (α) гематита в магнетит от времени, принимая максимум намагниченности соответствующим степени превращения, равной единице. Полученные зависимости степень превращения – время ($\alpha - t$) обрабатывали изоконверсионным методом Фридмана [10]. Первичные экспериментальные данные сглаживали полиномом пятой степени для устранения высокочастотных шумов. Затем численным дифференцированием получали производные $d\alpha/dt$ и строили зависимости $d\alpha/dt$ от α для ряда температур. Таким образом, для каждого значения α получали аррениусовские зависимости эффективной энергии активации E^* от степени превращения.

На рис. 2 приведены зависимости E^* от α , полученные в магнитном поле 50 Э и 5 кЭ. Наблю-

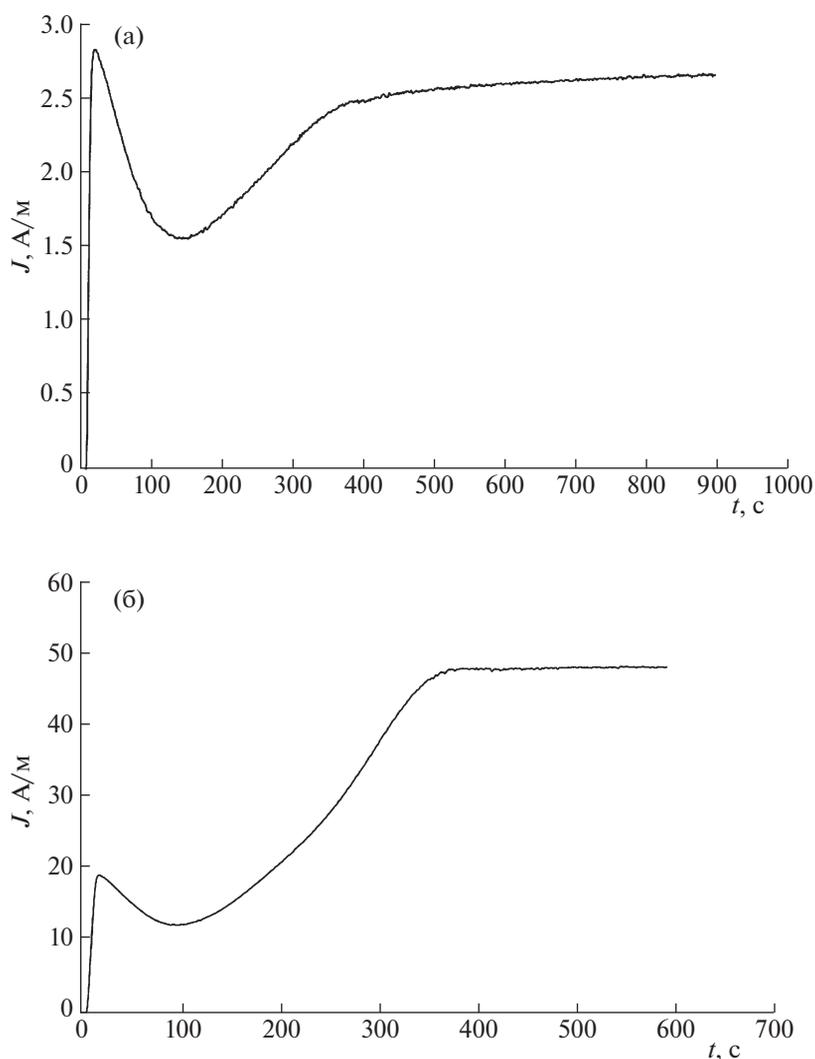


Рис. 1. Зависимости намагниченности (J) от времени при восстановлении Fe_2O_3 в H_2 при $T = 400^\circ\text{C}$ в магнитном поле 50 Э (а) и 5 кЭ (б).

дается заметное снижение энергии активации в магнитном поле 5 кЭ. Вне зависимости от величины поля с ростом степени превращения происходит рост энергии активации на ~ 20 кДж/моль. Строго рассмотреть кинетические закономерности на момент уменьшения намагниченности после достижения максимума не представляется возможным. Однако следует отметить, что падение намагниченности возможно только в случае появления в системе антиферромагнитной фазы, как отмечалось выше, фазы FeO. В точке минимума намагниченности на кинетической кривой реакционная смесь состоит из магнетита и фазы FeO.

На рис. 3а приведены зависимости намагниченности от времени в процессе восстановления гематита при 485°C в магнитных полях 50 Э и 5 кЭ. На рис. 3б приведены зависимости скорости падения намагниченности от максимума до ми-

нимума в магнитных полях 50 Э и 5 кЭ. Из приведенных на рис. 3 данных следует, что в магнитном поле 5 кЭ скорость падения намагниченности при образовании FeO на порядок выше, чем в поле 50 Э, т.е. в поле 5 кЭ наблюдается ускорение образования фазы FeO. Быстрое охлаждение реакционной смеси до комнатной температуры в момент достижения минимума намагниченности с одновременной заменой потока H_2 на Ar позволяет остановить процесс восстановления и измерить намагниченность насыщения образовавшейся реакционной смеси, состоящей из Fe_3O_4 и FeO.

Измерения показали, что в поле 50 Э реакционная смесь содержит 29% вюстита и 71% магнетита, а в поле 5 кЭ — 50% вюстита и столько же магнетита. Следовательно, в поле 5 кЭ наблюдается ускорение перехода магнетита в вюстит.

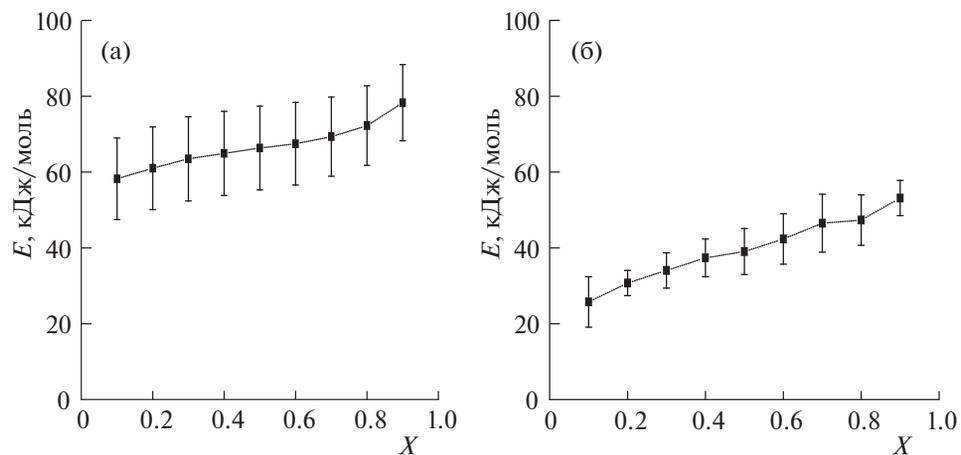


Рис. 2. Зависимости кажущейся энергии активации E^* от степени превращения, в магнитном поле 50 Э (а) и 5 кЭ (б).

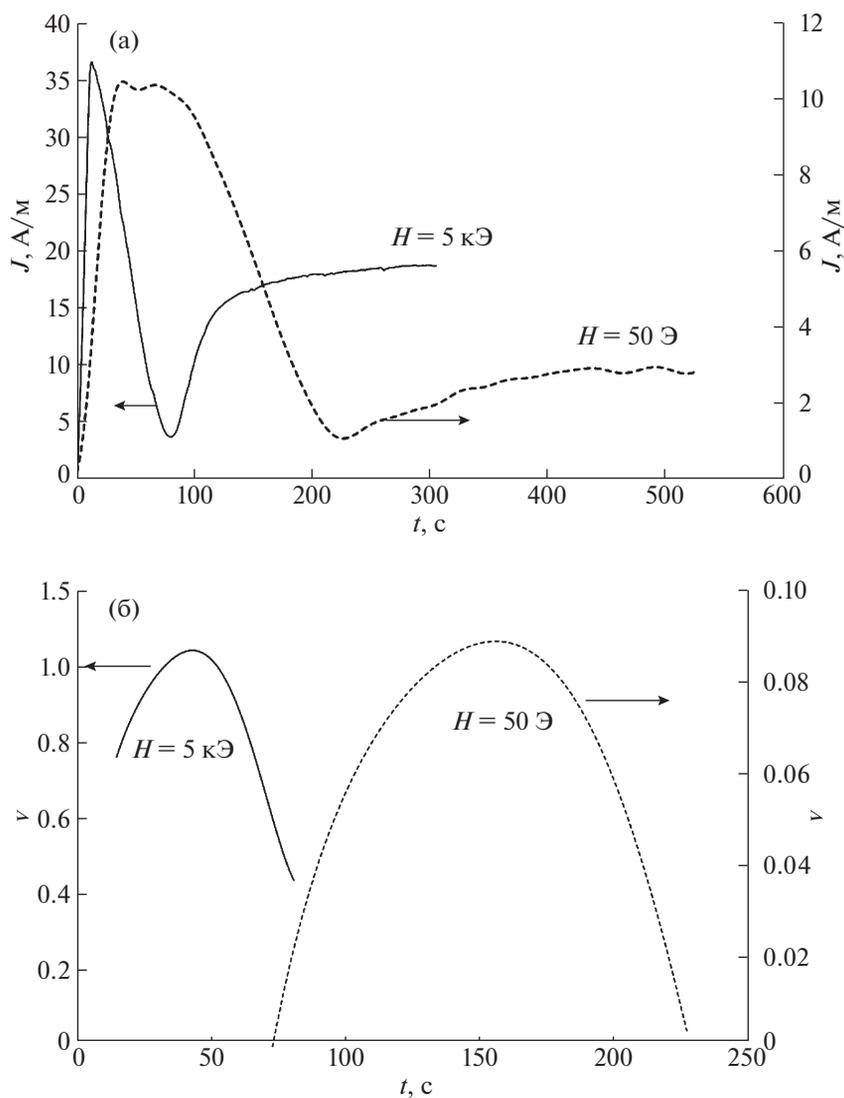


Рис. 3. Зависимости намагниченности (J) от времени в процессе восстановления гематита при 485°C в магнитных полях 50 Э и 5 кЭ (а) и скорости (v) падения намагниченности от максимума до минимума (б).

Дальнейшее восстановление вюстита и диспропорционирование вюстита по реакции: $4\text{FeO} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$ в поле 5 кЭ также протекает с большей скоростью, как это следует из данных представленных на рис. 3а.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на всех этапах процесса восстановления $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$ наблюдается влияние внешнего магнитного поля, проявляющееся в ускорении указанных реакций. Влияние внешнего магнитного (ВМ) поля на химические процессы рассматривалось в большом количестве работ [11, 12]. Однако подавляющее количество публикаций посвящено ВМ в органических реакциях и относится к области спиновой химии [13]. Что касается химии твердого тела, то примеров ВМ сравнительно мало. Известно, что магнитное поле в некоторых случаях влияет на адсорбционные процессы [14–16]. Так, в работе [17] показано влияние магнитного поля на адсорбцию NO на поверхности Fe_2O_3 , причем эффект связан с дефектами поверхности гематита. В настоящее время отсутствует более-менее строгое объяснение эффекта ВМ в топомических реакциях.

Поскольку приведенные выше кинетические кривые имеют сигмовидный характер, мы предполагаем, что реакции восстановления протекают через образование зародышей новой фазы. Образованию новой фазы предшествует хемосорбция водорода на вакантных центрах O^{2-} на поверхности оксидов железа с образованием активированного комплекса. Активированный комплекс представляет собой многоспиновую систему, а магнитное поле, в свою очередь, может спровоцировать спиновую конверсию, в частности синглет-триплетные переходы. Мы предполагаем, что магнит-

ное поле таким образом приводит к ускорению реакции восстановления оксида железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wan Ho Kim, Dong Joon Min* // Science China Technological Sciences. 2011. V. 54. P. 1655.
2. *Wan-Ho Kim, Seungmoon Lee, Sung-Man Kim, Dong-Joon Min* // J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 4194.
3. *Bilik J., Pustejovska P., Brozova S., Jursova S.* // Scientia Iranica B. 2013. V. 20. P. 337.
4. *Pineau A., Kanari N., Gaballah I.* // Thermochim. Acta. 2006. V. 447. P. 89.
5. *Hou Baolin, Zhang Haiying, Li Hongzhong, Zhu Qingshan* // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2012. V. 20. P. 10.
6. *Chernavskii P.A., Kiselev V.V., Baranova L.I. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 1991. V. 65. P. 1675.
7. *Chernavskii P.A., Kiselev V.V., Lunin V.V.* // Ibid. 1992. V. 66. P. 2712.
8. *Chernavskii P.A., Pankina G.V., Lunin V.V.* // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. P. 579.
9. *Chernavskii P.A., Lunin B.S., Zakharyan R.A. et al.* // Instrum. Exp. Tech. 2014. V. 57. P. 78.
10. *Friedman H.* // J. Polymer Sci. C. 1963. V. 6. P. 183.
11. *Christopher T. Rodgers* // Pure Appl. Chem. 2009. V. 81. P. 19.
12. *Ulrich E. Steiner, Thomas Ulrich* // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 51.
13. *Buchachenko A.L.* // J. Phys. Chem. 2001. V. A105. P. 9995.
14. *Gui-huan Yao, Fang Wang, Xiao-bo Wang, Ke-ting Gui* // Energy. 2010. V. 35. P. 2295.
15. *Hirokazu Sasaki, Hisao Ohnishi, and Masamichi Ippomatsu* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 4281.
16. *Delbecq F., Sautet P.* // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 302. P. 91.
17. *Sumio Ozeki, Hiroyuki Uchiyama, and Katsumi Kaneko* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 7805.