

УДК 539.2

## Квазіструктурні дослідження природи точкових дефектів в системі залізо-кисень у процесах відновлення

С.С. Лісняк, П.Д. Романко, В.О. Коцюбинський\*, І.П. Яремій\*.

\* Прикарпатський університет ім. В. Стефаника

\*\*Івано-Франківський державний технічний університет нафти і газу  
Україна, 284019 Івано-Франківськ, вул Карпатська, 15.

Виконані експериментальні дослідження по вивченню відновлення оксидів заліза різними відновниками. Встановлено, що відновлення проходить по одній чи двох реакційних зонах, залежно від конкретних умов. Для опису механізму відновлення, визначення нестехіометрії природи дефектів використовувалася кристалоквазіхімічна модель.

**Ключові слова:** кристалоквазіхімічний механізм, нестехіометрія, антиструктура, гематит, магнетит, вюстит.

*Стаття постуила до редакції 20.11.1999; прийнята до друку 1.12.1999*

На сьогодні існує велика кількість експериментальних даних по відновленню оксидів заліза газами ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ), а також твердим вуглецем. Розроблялись різні механізми процесів [1,2,3]. Проте більшість даних є застарілими і не відповідають вимогам сучасної науки. В даній роботі вперше для розкриття механізму відновлення оксидів заліза (магнетиту, вюститу, гематиту) застосовується кристалоквазіхімічний метод. Цей підхід враховує такі фактори, як нестехіометрія, природа дефектів, їх концентрація та роль у процесах відновлення. Дослідження відновлення оксидів заліза має не лише теоретичне значення, але і практичне – це розробка нових технологій в металургії, хімії каталізаторів та нових неорганічних матеріалів.

Досліди проводились у вакуумі з безперервним відсмоктуванням газоподібних продуктів реакції, а також їх накопиченням. Зміна маси зразка безперервно фіксувалася кварцевою пружиною з мікрокатетометром; склад

газової фази визначався виморожуванням  $CO_2$  рідким азотом. Ступінь відновлення визначалася відношенням маси кисню, яка переходила в газову фазу до вихідної маси кисню в оксиді. Тверді продукти відновлення рентгенівськи контролювалися з визначенням фаз та параметрів елементарних комірок.

Експериментально, відновлення гематиту марки ЧДА здійснювалося сосновим деревним вугіллям, яке попередньо прожарювалось у вакуумі при  $1100^\circ C$  протягом 8-10 год. З рис. 1 видно, що з підвищенням температури швидкість реакції збільшується, особливо при переході від  $650^\circ C$  до  $700^\circ C$ . За 40 хв. при  $700^\circ C$  ступінь відновлення дорівнює 11%, що відповідає повному перетворенню гематиту у магнетит. Процес здійснюється при наявності однієї реакційної зони  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$ . З результатів експериментів можна зробити висновок, що газова фаза не впливає на швидкість реакції, процес

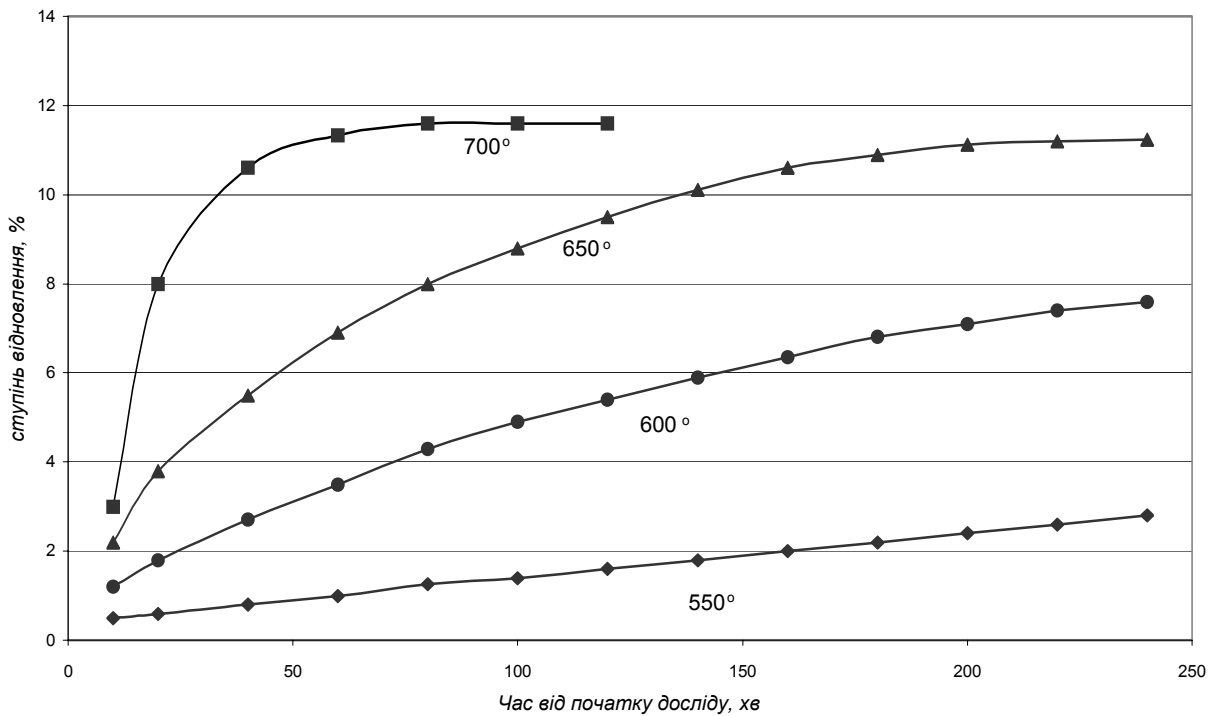


Рис.1. Відновлення гематиту сосновим вугіллям у вакуумі.

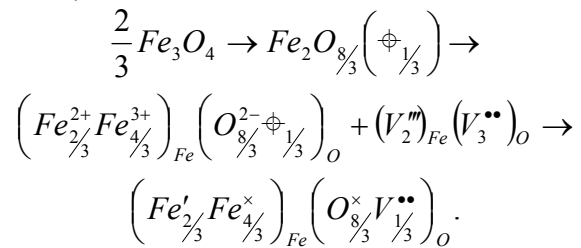
здійснюється контактною взаємодією вуглецю з киснем оксиду.

Для опису дефектів упрощеної кристалокхімічної моделі [4,5], в якій буква  $V$  – означає вакансію, хрест – ефективний нульовий заряд, штрих – мінус, крапка – плюс.

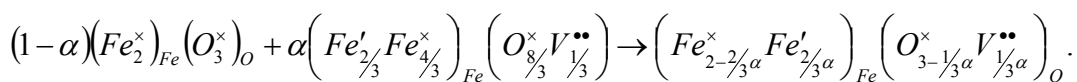
Оскільки матрицею тут є гематит, а результатом відновлення є фаза магнетиту, дефектний гематит визначається резонансом антиструктури гематиту з кристалохімічним складом магнетиту перетвореного у фазу гематиту. Антиструктура гематиту  $Fe_2^{3+}O_3^{2-}$  записується  $(V_2^m)_{Fe}(V_3^{**})_O$ , де  $(V_2^m)_{Fe}$  – дві вакансії в позиції заліза,  $(V_3^{**})_O$  – три вакансії в позиції кисню. Магнетит перетворюється у гематит двома шляхами:

перший – зберігається стехіометрія по металу, тобто в магнетиті буде два метали і тоді не вистачатиме кисню (аніонні вакансії), або зберігається стехіометрія по кисню, тобто буде вкорінений метал.

1)



Клітинка – кристалохімічна вакансія. Відповідно до цих рівнянь утворився кластер гематиту з аніонними вакансіями. Якщо взяти  $\alpha$  молей кластеру та  $(1-\alpha)$  молей стехіометричного гематиту, тоді отримаємо фазу гематиту з аніонними вакансіями.



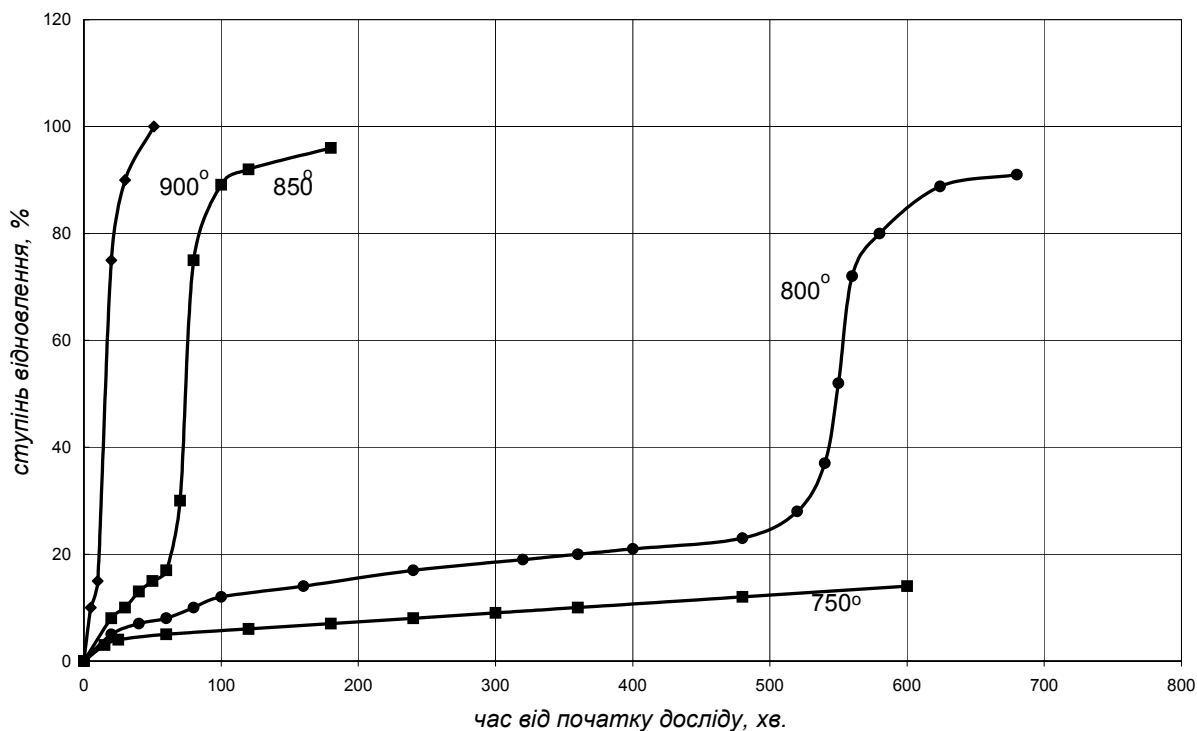
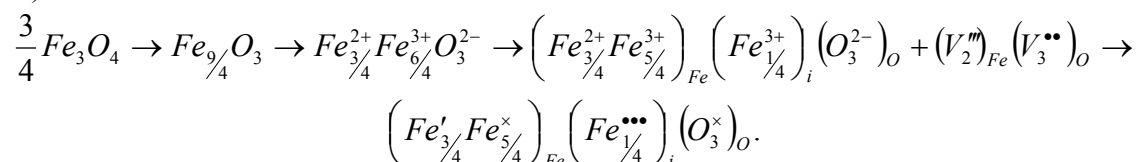
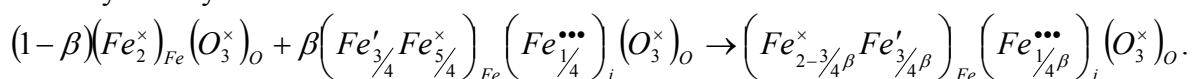


Рис.2. Відновлення магнетиту деревним (сосновим) вугіллям у вакуумі при різних температурах.

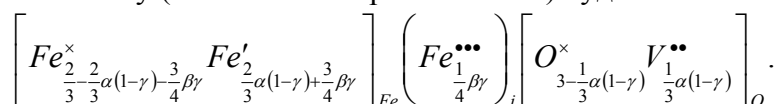
2)



Тут утворився кластер з вкоріненим залізом  $(Fe^{\bullet\bullet\bullet})_i$ . Вкорінюється залізо (3+), тому що його розмір менший за  $Fe^{2+}$ . На  $\beta$ -молей даного кластеру і на  $(1-\beta)$  моль дефектного гематиту записуємо:



При відновленні в умовах нерівноваги одночасно може існувати гематит з аніонними вакансіями та з вкоріненим залізом. Якщо  $\gamma$ -молей гематиту з вкоріненим залізом, то один моль дефектного гематиту (вакансії та вкорінене залізо) буде :



Природа дефектності гематиту залежить від співвідношення швидкості утворення аніонних вакансій на поверхні і їх дифузії в глибину кристалу. При високій швидкості утворення вакансій виникає градієнт концентрації по кисню і залізу. Дифузія

заліза здійснюється за механізмом вкорінення  $Fe^{\times}_B \rightarrow V^m_B + Fe^{\bullet\bullet\bullet}_i$ , це приводить до зменшення концентрації аніонних вакансій за рахунок анігіляції  $2V^m_{Fe} + 3V^{\bullet\bullet}_O \rightarrow (V^m_2)_{Fe} (V^{\bullet\bullet}_3)_O$ . У цьому випадку гематит буде дефектним одночасно

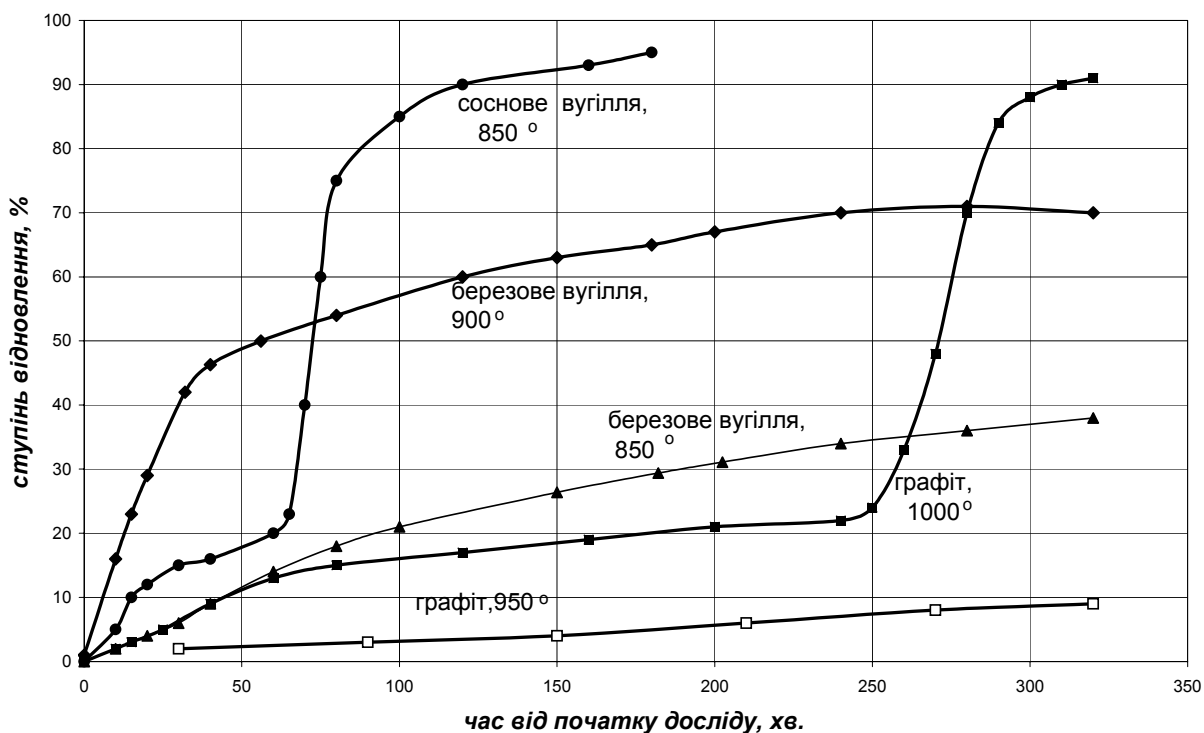
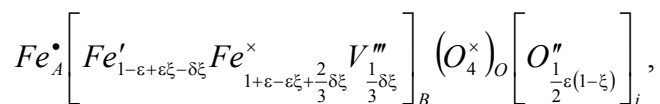


Рис.3. Відновлення магнетиту у вакуумі різними видами твердого вуглецю.

по аніонних вакансіях та по вкоріненому залізу.

Використовуючи кристалоквазіхічну модель можна показати, що при певній

концентрації дефектів в гематиті відбувається його перетворення в дефектний магнетит з катіонними вакансіями та вкоріненим киснем:



де  $\delta$  і  $\varepsilon$  – кількість молей кластеру з катіонними вакансіями та з вкоріненим киснем відповідно,  $\xi$  – мольна доля магнетиту з катіонними вакансіями. В цьому випадку кристалоквазіхімічний склад визначається резонансом антиструктури магнетиту  $V_A''[V_2''']_B(V_4^{\bullet\bullet})_O$  (де  $A$  і  $B$  – відповідно тетра- і октаедричні підрешітки) та кристалохімічним складом гематиту, перетвореного у фазу магнетиту.

Дефектність магнетиту визначається співвідношенням швидкості структурних перетворень гематиту в магнетит і швидкістю вилучення кисню з поверхні оксиду.

При відновленні магнетиту в якості відновника застосовувалися різні види вуглецю: графіт електродів, деревне вугілля – березове та соснове, в окремих випадках застосовувалися антрацити різної зольності. Графіт, вугілля та антрацити спочатку прожарювалися у вакуумі при 1100°C протягом 8-10 годин.

З рис.2 і 3, на яких приведені дані по відновленню магнетиту, видно, що відновлення відбувається не тільки в різних температурних інтервалах, але і з різними закономірностями. Нами встановлено, що швидкість відновлення також в значній мірі залежить від сорту відновника (рис.4). Якщо для графіту та соснового вугілля при 21%

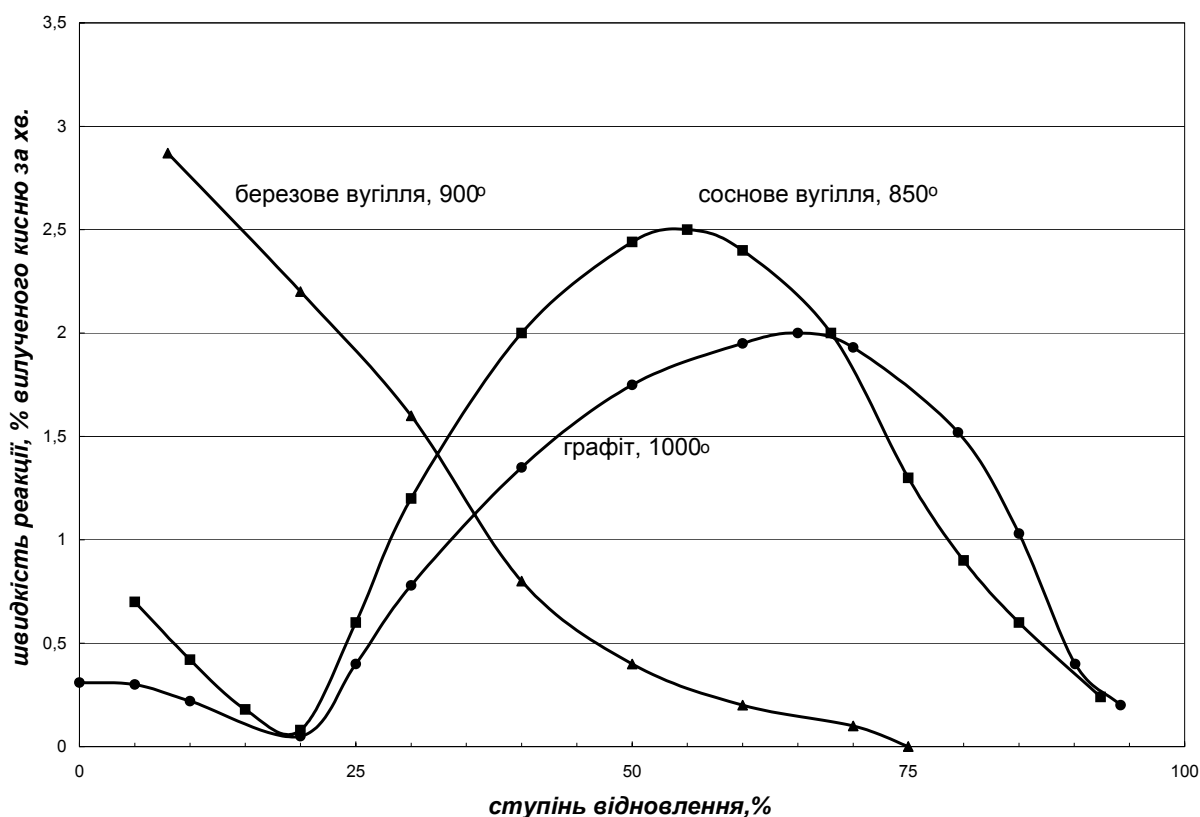


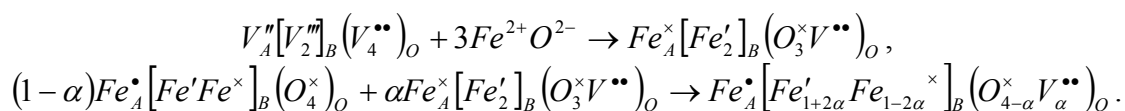
Рис.4. Швидкість відновлення магнетиту у вакуумі різними видами твердого вуглецю.

відновлення магнетиту існує мінімум швидкості, то у випадку березового вугілля цього не спостерігається.

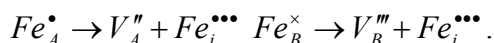
Рентгенівські дані показують, що у випадку графіту і соснового вугілля до 21% відновлення відбувається повний перехід фази  $Fe_3O_4$  у вюстит, процес здійснюється при наявності однієї реакційної зони, при цьому утворюється фаза вюститу з максимальною концентрацією кисню. Це

підтверджується зміною параметру елементарної комірки початкової фази вюститу і фази коли є металічне залізо; параметр комірки зростає від  $4,281\text{Å}$  до  $4,301\pm 0,002\text{Å}$ .

Незалежно від природи відновника першим відбувається перехід кисню  $Fe_3O_4$  в газову фазу з утворенням магнетиту з аніонними вакансіями:

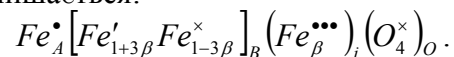


Таким чином створюється градієнт концентрації по кисню і по залізу; буде відбуватися дифузія кисню з глибини зразка на поверхню по вакансіях, а також дифузія йонів  $Fe^{3+}$  механізмом вкорінення в глибину зразка:



За рахунок анігіляції антиструктури

концентрація катіонних та аніонних вакансій буде зменшуватися. Утворений дефектний магнетит вкорінення залишається:



Як вже було сказано, існує однофазний магнетит з аніонними вакансіями та вкоріненням залізом. При певній

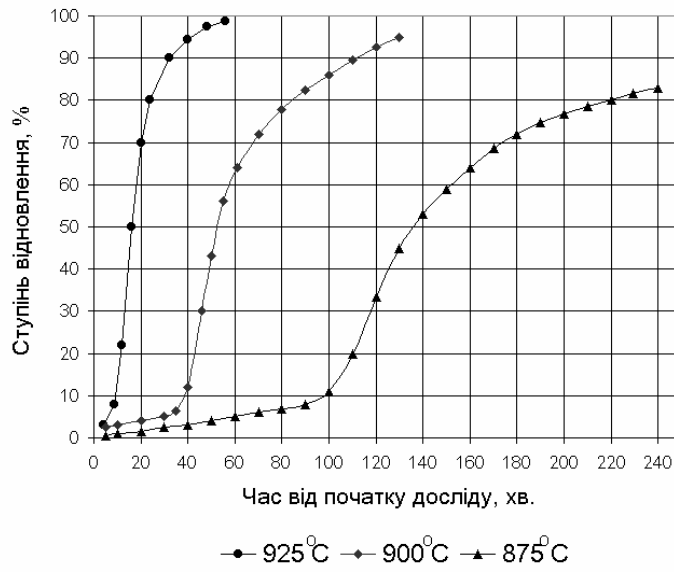


Рис. 5. Відновлення вюститу деревним (сосновим) вугіллям у вакуумі при різних температурах.

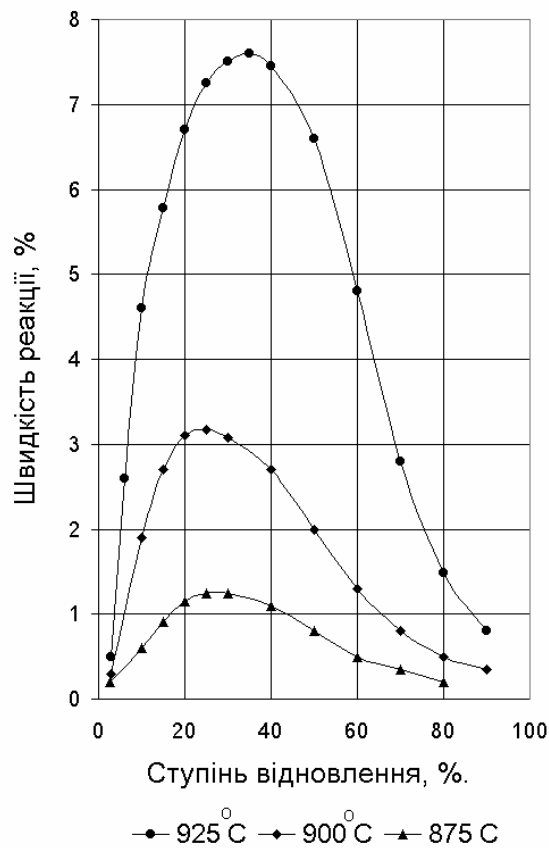


Рис. 6. Швидкість відновлення вюститу деревним (сосновим) вугіллям у вакуумі.

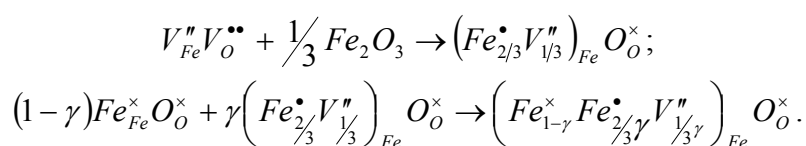
концентрації дефектів фаза магнетиту вюститу. Процес буде відбуватися на одній перебудовується у фазу дефектного

реакційній зоні  $FeO/Fe_3O_4$ .

Характер кінетичних кривих залежить від співвідношення швидкості хімічної реакції переходу кисню у газову фазу та дифузійними процесами у магнетиті. Якщо швидкість переходу кисню у газову фазу велика, тог на поверхні магнетиту утворюється не тільки вюстит, але і металічне залізо. Процес одночасно відбувається на двох реакційних зонах  $Fe/FeO/Fe_3O_4$ .

При відновленні вюститу в умовах аналогічних попереднім, встановлено, що процес відбувається автокаталітично (рис.5,6), при цьому з високою енергією активації (швидкість реакції сильно залежить від температури). При низьких ступенях відновлення (до 5%) реакція проходить в межах однієї фази вюститу, параметр елементарної комірки зростає від 4,281 Å до 4,301 Å.

Кристалоквазіхімічний склад нестехіометричного вюститу записується через його антиструктуру:

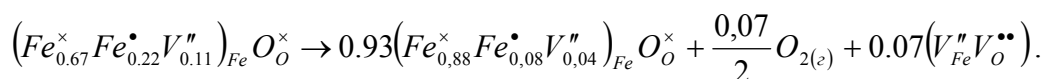


В умовах близьких до рівноваги утворюється вюстит з максимальною концентрацією катіонних вакансій; період решітки його мінімальний і дорівнює 4,281 Å [5].

Нами експериментально встановлено, що у вюститу з максимальною концентрацією катіонних вакансій  $\gamma=0,33$ :

$(Fe_{0,67}^{\times}Fe_{0,22}^{\bullet}V_{0,11}'')_{Fe}O_O^{\times}$ . Це добре узгоджується з літературними даними [ 6,7].

В міру перебігу процесу концентрація катіонних вакансій зменшується до критичної за рахунок анігіляції антиструктури:



Процес відновлення супроводжується утворенням аніонних вакансій. Нестехіометричний вюстит з критично мінімальною концентрацією катіонних вакансій за рахунок аніонних вакансій перетворюється у фазу металічного заліза. Аніонні вакансії, які продовжують утворюватися, анігілюють з катіонними вакансіями заліза, яке вкорінюється, утворюючи фазу металічного заліза. Таким чином створюється ситуація, коли поряд з катіонними вакансіями у вюститі існує вкорінене залізо. Наявність такого вюститу була доказана раніше [8]. Вимірний нами його параметр елементарної комірки дорівнює 4,301Å і далі залишається незмінним аж до закінчення повного

відновлення заліза.

В даній роботі теоретично розглянуто природу точкових дефектів в системі залізо-кисень у процесах відновлення з точки зору кристалоквазіхімічної моделі. Встановлено, що у фазі з більшим ступенем окислення при відновленні спочатку утворюються аніонні вакансії, а при їх деякій критичній концентрації ця фаза перетворюється у фазу з нижчим ступенем окислення з вкоріненням залізом ( $Fe_2O_3-Fe_3O_4$ ,  $Fe_3O_4-FeO$ ,  $FeO-Fe$ ). Відновлення проходить на одній чи двох реакційних зонах, кількість яких визначається співвідношенням між швидкостями утворення та руху аніонних вакансій і вкоріненого заліза.

- [1] Карабасов Ю.С., Чижикова В.М. *Физикохимия восстановления железа из оксидов*, Металлургия, М (1986).
- [2] Рыжонков Д.И., Кисурина Т.Н., Борисов В.М., Савин В.П. Некоторые особенности углетермического восстановления оксидов железа. // *Изв. ВУЗов (черная металлургия)*. **1**, сс.6–8 (1990).
- [3] Лісняк С.С. *Кристаллоквазіхімічний механізм високотемпературних превращень на шпинелітних соединениях*. (Дис... докт. хим. наук в форме научн. докл.). Львов, ун-т И.Франко (1993)..
- [4] Адаменко О.М., Лісняк С.С., Немий С.М. Кристаллоквазіхімічні дослідження природних хромшпинелітів та їх перетворення при нагріванні. // *Доповіді НАН України*, **5**, сс.150–153 (1999).
- [5] Лісняк С.С. Кристаллоквазіхіміческая модель исследования в химии твердого тела. // *Неорганические материалы*, **28(9)**, сс.1913–1917 (1992).
- [6] Варшавский М.Т., Пащенко В.П., Мень А.Н. и др. *Дефектность структуры и физико-химические свойства феррошпинелей*. // Наука, М. (1988).
- [7] Шанк Ф. *Структуры двойных сплавов*, Металлургия, М. (1973).
- [8] Radler M.J., Cohen J.B., Faler J. Point defect clusters in wustite. // *J. Phys. Chem. Solids*, **51(3)**, pp. 217–229 (1990).

### **Quasistructural investigation of the dot defects nature in system iron-oxygen in reduction processes**

S.Lisnyak, P.Romanko, V.Kotsyubynsky, I.Yaremiy

The investigation have been done on the study of the reductant oxide iron by different reductants. It has been defined, that the reduction process is being fullbilled in one or two reactional zones, depending on the conditions. For the description of the reduction process definding nonstoichiometry and the defects origin crystalquasychemical model has been used.

**Keywords:** crystalquasychemical mechanism, nonstoichiometry, antistructure, hematite, magnetite, wustite.