

С.С. Лісняк, Г.Д. Бойко, М.В. Кедик
Нові підходи до розрахунку швидкості відновлення гематиту та механізму процесу

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
вул. Галицька, 201, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна
тел.: (0342) 3-99-43*

Запропоновано принципово нові методи розрахунку швидкості відновлення гематиту та механізму взаємодій, які полягають у проведенні розрахунку відносно кисню, який присутній в оксиді на даний час, тобто на одиницю реагуючого кисню. Встановлено нові закономірності процесу відновлення та пояснено їх відповідно до методу нестехіометричних оксидів з різною природою та концентрацією дефектів.

Ключові слова: гематит, дефект, кристалоквазіхімічний метод, катіонні вакансії, аніонні вакансії, магнетит, вюстит, антиструктура, анігіляція.

Стаття поступила до редакції 29.10.2004; прийнята до друку 21.04.2005.

I. Вступ

Проблемі механізму відновлення оксидів заліза присвячено велику кількість робіт, але багато з них є значно застарілими. Вирішення цієї проблеми залишається актуальним [1,2] і потребує принципово нових підходів. Вивчення механізму відновлення оксидів заліза має не тільки теоретичне значення, але необхідне при розробці нових технологій в металургії і в хімії каталізаторів, для неорганічного матеріалознавства.

В роботі використовується кристалоквазіхімічний метод, суть якого полягає в суміщенні кристалохімічних складових сполуки з антиструктурним кристалічним вакуумом, який представляє собою закономірне розміщення катіонних і аніонних вакансій в еквівалентних кількостях, що відповідають даному структурному типу [3,4].

II. Експериментальна частина

Відновлення проводилося в трубчатій печі об'ємометричним методом. В якості відновника використовувався графіт. З експериментальних даних одержано криві залежності ступеня відновлення гематиту в магнетит від часу проходження дослідів (рис. 1). На рис. 2 показано залежність швидкості реакції від ступеня відновлення. В даному випадку швидкість реакції визначалася по кількості віднятого кисню за одиницю часу. Такі розрахунки проводили багато авторів [5], але ці дані є застарілими і не

відповідають змісту процесу, тому що швидкість відновлення в цих дослідях розраховувалася без врахування зміни концентрації кисню в гематиті, тобто розрахунок проводився на неіснуючий кисень в оксиді. Нами запропоновано принципово новий метод розрахунку, який проводиться відносно кисню, що присутній в оксиді на даний час, тобто на одиницю реагуючого кисню. Такі розрахунки повністю відповідають змісту процесу та призводять

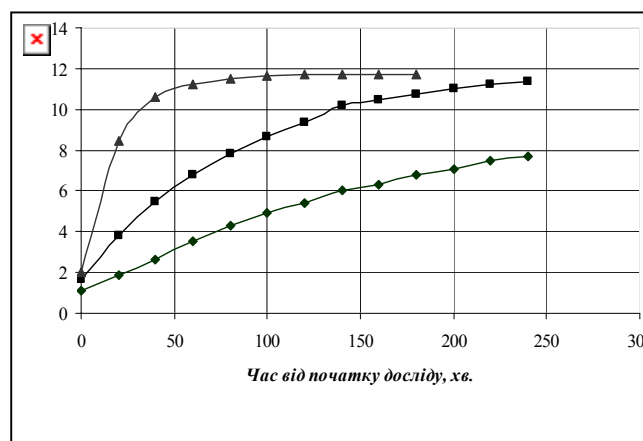


Рис. 1. Залежність ступеня відновлення гематиту в магнетит від часу проходження дослідів.
1 – 600°C; 2 – 650°C; 3 – 700°C.

до принципово нових закономірностей.

Пояснення цих закономірностей проводиться з позицій наявності нестехіометричних оксидів з різною природою та концентрацією дефектів.

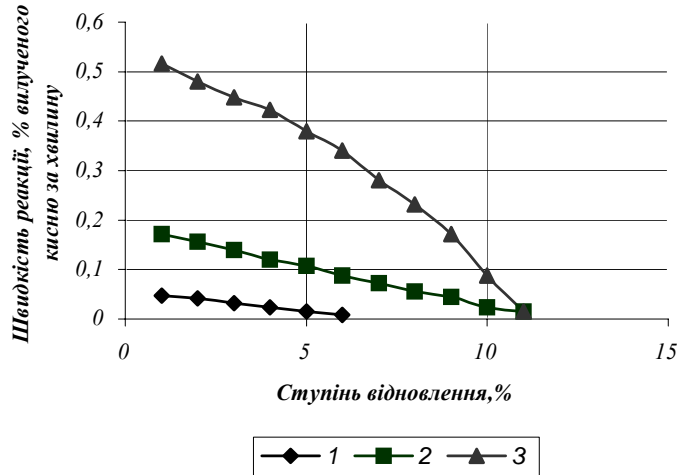


Рис. 2. Залежність швидкості реакції від ступеня відновлення (пораховано за старою методикою).
1 – 600°C; 2 – 650°C; 3 – 700°C.

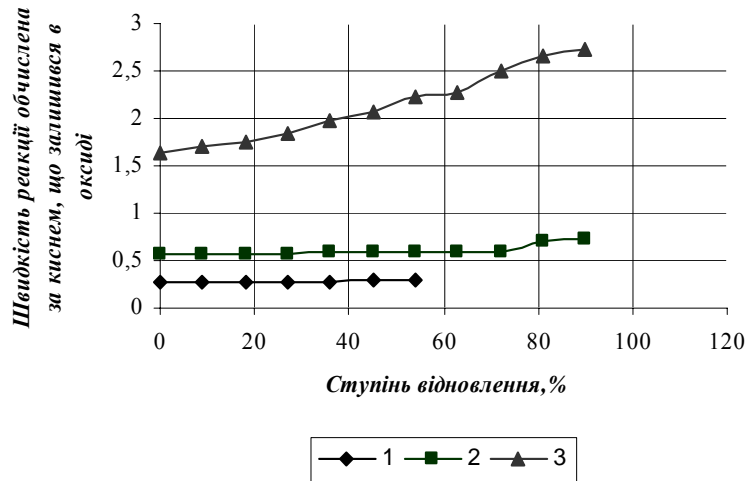
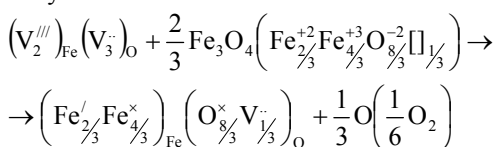


Рис. 3. Залежність швидкості реакції від ступеня відновлення (розраховано з врахуванням зміни концентрації кисню в гематиті).
1 – 600°C; 2 – 650°C; 3 – 700°C.

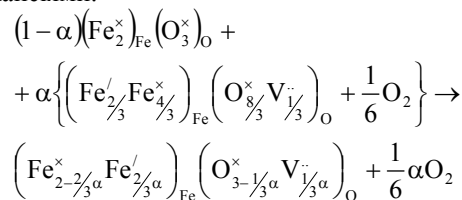
На рис. 3 по осі абсцис – ступінь відновлення гематиту до магнетиту. По осі ординат – швидкість реакції, яка визначалася відсотками вилученого кисню за хвилину по відношенню до кисню, що залишився в гематиті в даний момент часу.

Як видно з рисунка 3, (нижня 600°C) крива, що показує зміну швидкості реакції практично залишається сталою, а не спадає як на рис. 2. При температурі 600°C і 650°C спостерігається незначне зростання, але вже при 700°C досить помітно видно зростання швидкості.

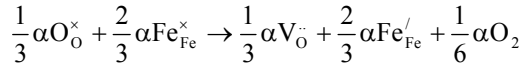
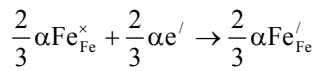
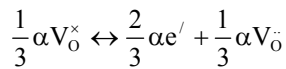
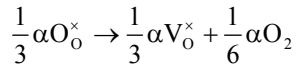
Таке зростання швидкості реакції можна пояснити утворенням аніонних вакансій на поверхні кристалу.



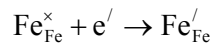
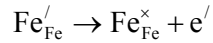
Як видно з рівняння утворився кластер гематиту з аніонними вакансіями. Якщо взяти α молей кластеру і $(\alpha-1)$ молей стехіометричного гематиту, тоді отримаємо фазу гематиту з аніонними вакансіями.



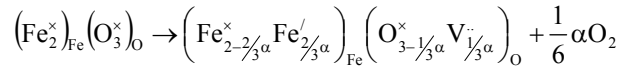
Процес утворення дефектного гематиту в початковій стадії відновлення з позицій нестехіометрії по кисню.



Відбувається дифузія аніонних вакансій з поверхні у глибину кристалу, за рахунок чого кисень переходить на поверхню. Паралельно з аніонними вакансіями в глибину кристалу рухаються електрони:



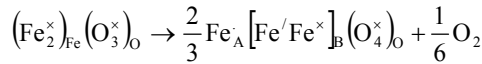
В утвореному кластері:



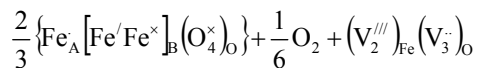
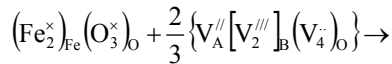
Якщо $\alpha = 0$, то утворюється стехіометричний гематит.

Якщо $\alpha = 1$, то буде $\frac{2}{3}Fe_3O_4$.

Запишемо гематит у вигляді шпінельної структури:

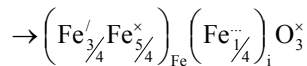
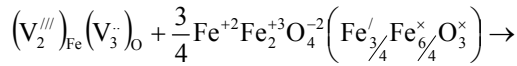


В результаті накладання кристалохімічної складової гематиту з антиструктурним кристалічним вакуумом одержимо:



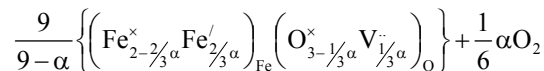
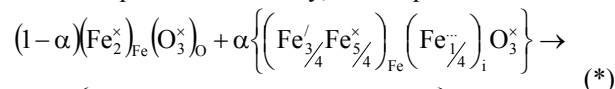
Отже, в даному випадку ми розглянули механізм утворення аніонних вакансій.

Існує ще один шлях пояснення процесу відновлення гематиту. Суть цього методу полягає в тому, що проходить вкорінення заліза, за рахунок чого утворюються катіонні вакансії.



Як видно з рівняння реакції утворився кластер гематиту з вкоріненням залізом.

Якщо взяти α молей кластеру і $1-\alpha$ молей стехіометричного гематиту, тоді отримаємо:



У випадку коли $\alpha = 0$, то буде Fe_2O_3 .

Коли $\alpha = 1$, то буде $\frac{2}{3}Fe_3O_4$.

Отже, вміст частинок буде становити:

$$Fe^\times = \left(\frac{6}{3} - \frac{2}{3}\alpha \right) \frac{9}{9-\alpha} = \frac{54}{3(9-\alpha)} - \frac{18\alpha}{3(9-\alpha)} = \frac{6(3-\alpha)}{9-\alpha}$$

$$Fe' = \frac{2}{3}\alpha * \frac{9}{9-\alpha} = \frac{18-6\alpha}{9-\alpha} = \frac{6(3-\alpha)}{9-\alpha}$$

$$O^\times = \left(\frac{9}{3} - \frac{1}{3}\alpha \right) \frac{9}{9-\alpha} = \frac{1}{3}(9-\alpha) * \frac{9}{9-\alpha} = 3$$

Разом Fe^\times і Fe' буде:

$$Fe^\times + Fe' = \frac{18-6\alpha+6\alpha}{9-\alpha} = \frac{18}{9-\alpha}$$

Складемо рівняння для визначення вкоріненого заліза:

$$\frac{18}{9-\alpha} = 2 + X, \text{ де } X - \text{ вкорінене залізо, тоді } X$$

буде становити:

$$X = \frac{18}{9-\alpha} - 2 = \frac{18-18+2\alpha}{9-\alpha} = \frac{2\alpha}{9-\alpha}$$

Складемо рівняння для визначення Fe_{Fe}^\times .

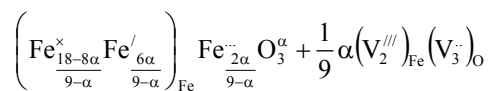
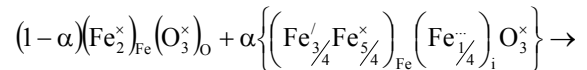
$$\frac{6\alpha}{9-\alpha} + Y = 2$$

$$Y = 2 - \frac{6\alpha}{9-\alpha}$$

$$X + Y = \frac{2\alpha}{9-\alpha} + 2 - \frac{6\alpha}{9-\alpha} =$$

$$= \frac{2\alpha + 18 - 2\alpha - 6\alpha}{9-\alpha} = \frac{18-6\alpha}{9-\alpha} = \frac{6(3-\alpha)}{9-\alpha}$$

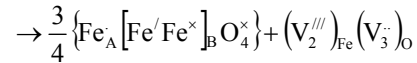
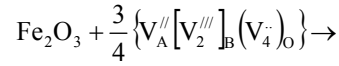
Підставивши одержані вирази в рівняння (*) одержимо:



Якщо $\alpha = 0$, то буде Fe_2O_3 .

Якщо $\alpha = 1$, то буде $\frac{3}{4}Fe_3O_4$.

Тоді остаточне рівняння буде мати вигляд.



III. Висновки

Отже, нами запропоновано принципово нові підходи до обрахунку швидкості реакції і подано два шляхи до пояснення механізму процесу.

Перший шлях полягає в утворенні аніонних вакансій, які поступово дифундують в глибину кристалу. Другий шлях полягає в процесі анігіляції антиструктури гематиту, що утворюється за рахунок

катіонних і аніонних вакансій, які виникають після вкорінення заліза. Не виключено, що ці два процеси ідуть паралельно. Експериментальні дані, одержані нами, показують, що концентрація дефектів у процесі відновлення залишається практично сталою і навіть може зростати по мірі процесу.

Результати роботи можуть бути використані для вдосконалення існуючих технологій та розробки процесів одержання металокерамічних матеріалів.

Ліснюк С.С. – доктор хімічних наук, професор кафедри біоорганічної хімії;
Бойко Г.Д. – аспірант кафедри біоорганічної хімії;
Кедик М.В. – аспірант кафедри теоретичної та прикладної хімії.

- [1] Д.И. Рижонков, Т.Н. Кисурина, В.М. Борисов, В.П. Савин. Процессы углетермического восстановления оксидов железа // *Изв. ВУЗов (Черная металлургия)*, сс. 6-8 (1990).
- [2] П.А. Горбачев, С.В. Маврин. *Зародышеобразование в процессах восстановления окислов*. М., Наука, 136 с. (1985).
- [3] С.С. Ліснюк. *Кристаллоквазіхімічний механізм високотемпературних превращень на шпинелідних соединениях*: Автореф. Дис... д-ра хим. Наук. – 1993. – Львов, Университет им. И. Франко.
- [4] С.С. Ліснюк Кристаллоквазіхіміческая модель исследований в химии твердого тела // *Неорганические материалы*, **28**(9), сс. 1913-1917 (1992).
- [5] А.А. Попов, П.Н. Острик, А.Н. Попов, И.В. Волков. Кинетика комбинированного восстановления оксидных систем Fe-Cr и Fe-Cr-Ni // *Изв. ВУЗов (Черная металлургия)*, 8 сс. 1-4 (1987).

S.S. Lisnyak, G.D. Boyko, M.V. Kedyk

New approaches to computation of speed of reduction of hematite and mechanism of process

*'Vasyl Stefanyk' Prekarpathian National University,
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine,*

It is offered on principle new methods of speed computation of reduction of hematite and mechanism of interactions, which consist in conducting of computation in relation to oxygen which is in an oxide on the given time, that is on unit of reactive oxygen. New conformities to the law of process of reducing are set and they are accounted for according to the method of nonstoichiometrical oxides with a different nature and concentration of defects.