

УДК 541.1: 66: 669. 13. 001.5

М.П. Сухий, А.Т. Колодяжний, Л.А. Фролова

Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпропетровськ

ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕГІДРАТАЦІЇ ГЕТИТУ В РІЗНИХ ГАЗОВИХ СЕРЕДОВИЩАХ

©Сухий М.П., Колодяжний А.Т., Фролова Л.А., 2002

Досліджено дегідратацію гетиту, промотованого нікелем та кобальтом, у різних газових середовищах (95 %Ar + 5 %CH₄, 95 %Ar + 5 %H₂, повітря). Встановлено, що процес відновлення залежить від кількості металевого нікелю, кобальту та заліза, отриманих на стадії дегідратації. Дослідження показали, що частки максимально зберігають первісну форму в газовій суміші 95 %Ar + 5 %H₂.

The dehydration process of the goethite with nickel and cobalt was been investigated in various gases mixtures (95 %Ar and 5 %CH₄, 95 %Ar and 5 %H₂, air environment). It was been established, that reduction depends from quantity of nickel and cobalt and iron received at the stage dehydration. The investigation has shown, that the particles maximum keep the initial form at dehydration in the mixture 95 % Ar and 5 %H₂.

Високодисперсні порошки металевго заліза, що мають яскраво виражену анізотропію форми, кристалографічну анізотропію, велику кількість пор і дефектів, можна ефективно використовувати як хемосорбенти і каталізатори. Вихідним матеріалом для одержання високодисперсних порошоків металевго заліза можуть бути оксиди, гідрооксиди, оксигідрооксиди заліза, відновлювані воднем, монооксидом вуглецю, метаном і т.д. [1]

Під час синтезу хемосорбентів виникають дві основні проблеми. Перша – зв'язана з пірофорністю високодисперсного залізного порошку. Додавання невеликих кількостей (1 % – 5 %) нікелю і кобальту значно знижує пірофорність порошку. Друга проблема полягає в тому, що високотемпературні процеси дегідратації і відновлення часто призводять до агломерації і спікання порошоків, а також втраті первісної форми часток. Основний шлях рішення цієї проблеми – зниження верхньої температурної межі відновлення за рахунок вибору оптимальної температури і середовища. Раніше в роботах [1, 2] досліджувався вплив газу відновника, вологості водню на відновлення оксидів заліза. Крім того, відновлення гематиту воднем належить до реакцій, для яких характерне збільшення швидкості процесу внаслідок каталітичних властивостей кобальту, нікелю, заліза, що утворилися [3]. Особливо виражена каталітична дія кобальту і нікелю. Тому дегідратація гетиту, промотованого нікелем і кобальтом, у відбудовній атмосфері приводить до утворення активних центрів і, можливо, активації наступних процесів відновлення. Тому до початку експериментів щодо одержання твердого розчину Fe-Co-Ni відновленням воднем відповідних оксидів металів, був зроблений термодинамічний аналіз з метою виявлення можливості проведення дегідратації в різних газових середовищах (суміш аргону та водню, суміш аргону і метану і повітряне середовище) за допомогою програми “ASTRA” [4].

На рис. 1 наведена залежність рівноважних складів досліджуваної системи від температури в повітряному середовищі. При 400 К відбувається дегідратація оксигідрооксидів металів. Подальше збільшення температури приводить до утворення вюстита і магнетиту.

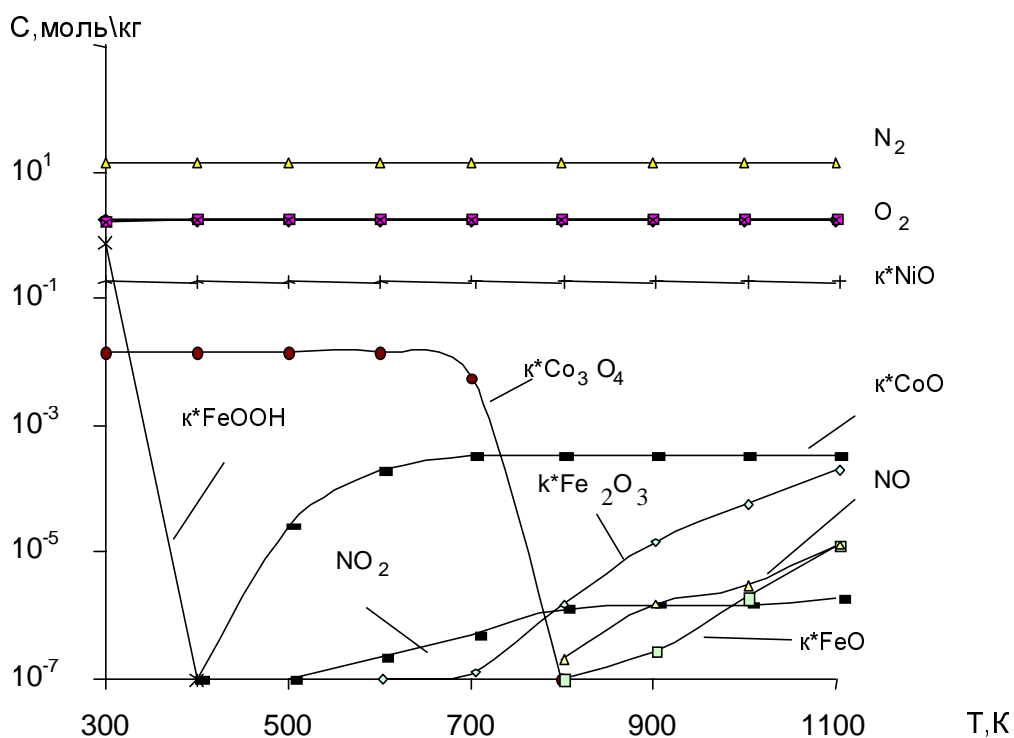


Рис. 1. Залежність рівноважного складу системи Fe-Co-Ni-O-H у середовищі повітря від температури, тиск $P=0,1$ МПа

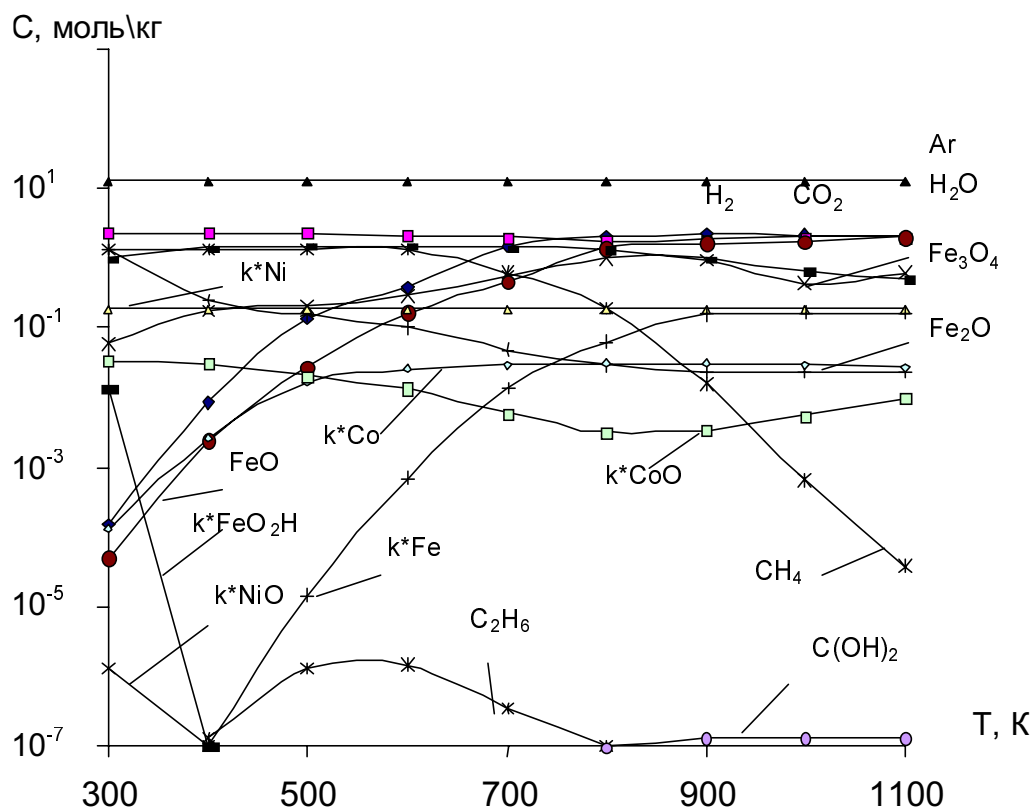


Рис. 2. Залежність рівноважного складу системи Fe-Co-Ni-O-H у 95% Ar і 5% CH_4 від температури, тиск $P=0,1$ МПа

Рис. 2 відбиває рівноважні склади залежно від температури тієї ж системи, але у відбудовному газовому середовищі складу: 95 % Ar і 5 % CH₄. Як видно з рисунка, при температурі близько 500 К починають частково відновлюватися оксиди заліза і кобальту до металів. Оксид нікелю цілком відновлюється вже при 400 К.

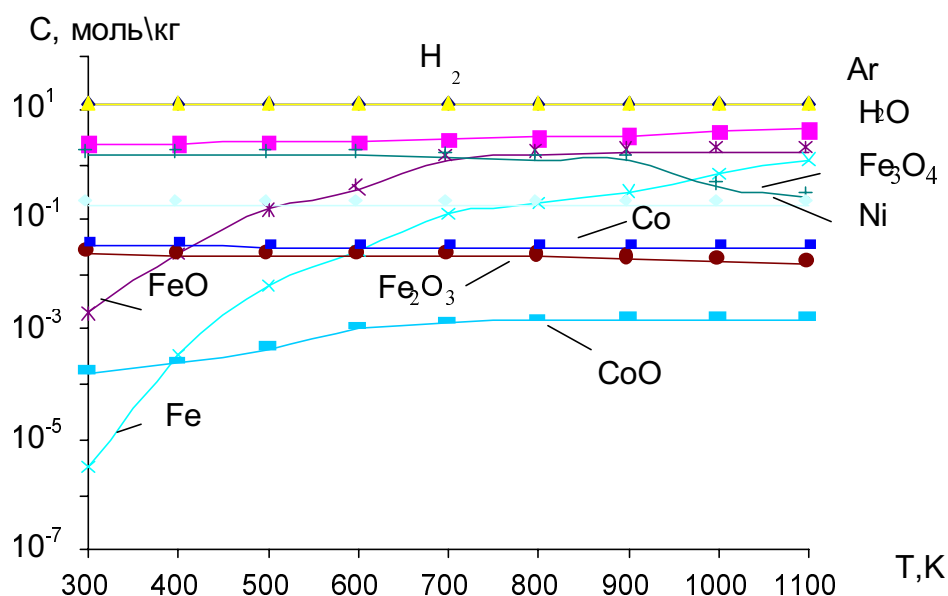
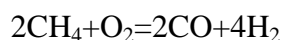


Рис. 3. Залежність рівноважного складу системи Fe-Co-Ni-O-H у середовищі 95 % Ar і 5 % H₂ від температури, тиск P=0,1 МПа

Очевидно, що відновлення здійснюється воднем і монооксидом вуглецю, які утворюються за реакцією:



Кількості водню і монооксиду вуглецю зі збільшенням температури зростають, а кількість метану зменшується.

На рис. 3 подані рівноважні склади залежно від температури тієї ж системи в газовому середовищі складу: 95 % Ar і 5 % H₂. Оксиди заліза починають незначно відновлюватися при температурі 400 К. Однак повного відновлення оксидів заліза і кобальту не відбувається навіть при більш високих температурах. Оксид нікелю цілком відновлюється при температурі 400 К.

На рис.4 зображена узагальнена температурна залежність сумарних концентрацій двох твердих фаз. Перша містить металеве залізо, друга – оксиди заліза в різних середовищах дегідратації. Склади газової фази і побічних продуктів при цьому не приводяться. Концентрації речовин виражені в моль/кг досліджуваної суміші. Порівнюючи подані результати розрахунку, можна зробити висновок, що у повітряному середовищі утворюються оксиди. У середовищі 95 % Ar і 5 % CH₄ утвориться твердий розчин заліза, нікелю і кобальту.

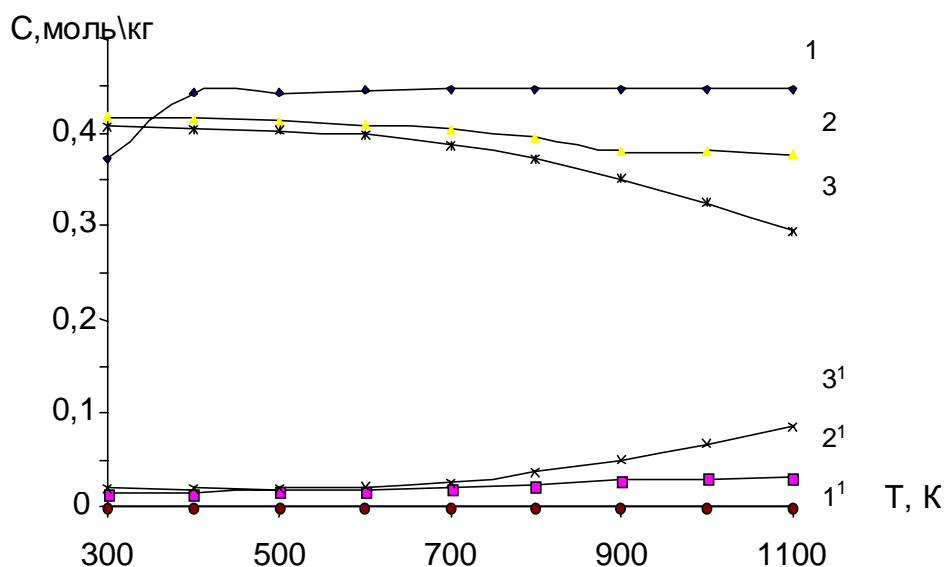


Рис. 4. Залежність сумарних концентрацій двох твердих фаз в системі Fe-Co-Ni-O-H від температури, тиск $P=0,1$ МПа
1-1'-повітря, 2-2'- 95%Ar та 5%CH₄, 3-3'-95%Ar та 5%H₂.

Найбільша кількість металевої фази утвориться при відновленні сумішшю аргону з воднем.

Рентгенофазовий аналіз продуктів дегідратації при 673 К, виконаний на апараті ДРОН – 3 з Мо – катодом, показав, що в середовищі повітря утворюється гематит, у середовищі 95 %Ar і 5 %CH₄ – магнетит і твердий розчин нікелю й кобальту з домішкою металевого заліза ($a=3,84$), у середовищі 95 %Ar і 5 %H₂ виявляються магнетит і твердий розчин заліза, нікелю і кобальту ($a=2,86$).

Збільшений параметр ґратки порівняно зі значеннями для металевого заліза ($a=2,84$), вказує на те, що спочатку відновлюються кобальт і нікель, які потім модифікуються залізом, що має більший розмір атома. Причому для суміші аргону та водню, у якій відновлення проходить більш активно, кількість заліза, що відновилося, більше і, відповідно, параметр ґратки більше.

Для оптимізації та перевірки режимів відновлення були проведені експериментальні дослідження. Як вихідну сировину використовували гематит, отриманий дегідратацією в повітряному середовищі, суміші аргону та водню, суміші аргону і метану. Дослідження процесу відновлення проведено на дериватографі Q-1500D системи Ф. Паулік, І. Паулік, А. Ердей (ВНР).

Результати термодинамічних розрахунків добре корелюють з експериментальними даними, зображеними на рис. 5. Встановлено, що оксиди заліза, промотовані нікелем і кобальтом, відновлюються при більш низьких температурах, якщо дегідратація проводилася у відновному середовищі складу: 95 %Ar і 5 %H₂.

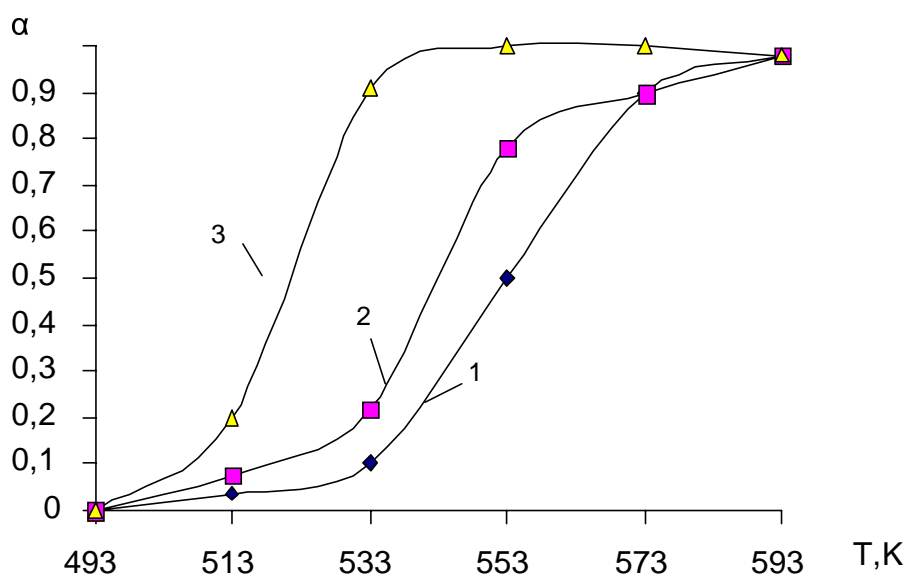


Рис. 5. Залежність ступеня перетворення системи Fe-Co-Ni-O від температури відновлення, тиск $P=0,1$ МПа
1 – повітря, 2 – 95%Ar і 5%CH₄, 3 – 95%Ar і 5%H₂

Встановлено, що оксиди заліза, промотовані нікелем і кобальтом, відновлюються при більш низьких температурах, якщо дегідратація проводилася у відновному середовищі складу: 95 %Ar і 5 %H₂.

Отже, з метою отримання високодисперсних, промотованих іншими металами порошків заліза, придатних для виготовлення якісних хемосорбентів і каталізаторів, необхідно дегідратацію вихідних матеріалів проводити у середовищах з низьким вмістом відновника (водню), що забезпечує м'які умови процесу відновлення і збереження первісної форми часток.

1. Сухой М.П., Колодяжний А.Т., Фролова Л.А. Термодинамические и кинетические исследования получения дисперсных хемосорбентов на основе железа // Тр. Междунар. н.-т. конф. "Современные проблемы химической технологии неорганических веществ". – Том 2. – Одесса: Астропринт. – 2001. – С.226 – 229. 2. Сухой М.П., Колодяжний А.Т., Фролова Л.А. Исследование процесса восстановления при синтезе высокодисперсных хемосорбентов на основе железа // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 6. 3. Розовский А.Я. Катализаторы и реакционная среда. – М.: Наука, 1988. – 303 с. 4. Синярев Г.Б. Полные термодинамические функции и использование их при расчетах термодинамических систем // Изв. Вузов. Сер. транс. и энергет. машиностроение. – 1966. – № 2. – С. 99 – 118.