

EDN: MOQHQR

УДК 544.228; 546.723–31; 546.11

Influence of Temperature and Duration of α -Fe₂O₃ Calcination on Reactivity in Hydrogen Oxidation

Nadezhda P. Kirik^{*a}, Vladimir V. Yumashev^a,
Leonid A. Solovyov^a, Evgenii V. Rabchevskii^a,
Nina N. Shishkina^a and Alexander G. Anshits^{a, b}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC «Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS»*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 20.05.2022, received in revised form 06.10.2022, accepted 24.01.2023

Abstract. The effect of temperature and duration of calcination of single-phase samples of hematite with the α -Fe₂O₃ structure on the oxidizing ability with respect to hydrogen in the temperature-programmed reaction mode in the temperature range of 40–900 °C was studied. It is shown that the calcination temperature is a significant factor affecting the reactivity of lattice oxygen in the oxidation of hydrogen. Samples of α -Fe₂O₃, calcined at 800–900 °C, show the highest activity, the process of α -Fe₂O₃ reduction in these samples proceeds through the stage of reduction to magnetite, followed by complete reduction to metal through the combination of reduction stages of oxides. The calcination of α -Fe₂O₃ samples at 1000–1100 °C leads to a significant decrease in the oxidizing ability, the α -Fe₂O₃ reduction initiates at temperatures 50–100 °C higher, proceeds without separating individual reduction stages of oxide, there is no complete reduction of α -Fe₂O₃ under the studied conditions. It has been established that with an increase in the calcination temperature of the hematite samples, the X-ray density of α -Fe₂O₃ increases, which indicates a decrease in the degree of crystal lattice disorder and an increase in the binding energy of lattice oxygen and manifests itself in a significant decrease in the reactivity of α -Fe₂O₃ in the oxidation of hydrogen.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: kiriknp@icct.ru

Keywords: α -Fe₂O₃, heat treatment, oxidative activity, temperature-programmable reduction with hydrogen.

Acknowledgements. This work was conducted within the framework of the budget project FWES-2021–0013 for Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. The equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the FRC KSC SB RAS was used in the work.

Citation: Kirik, N.P., Yumashev, V.V., Solovyov, L.A., Rabchevskii, E.V., Shishkina, N.N., Anshits, A. G. Influence of temperature and duration of α -Fe₂O₃ calcination on reactivity in hydrogen oxidation. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2023, 16(1), 66–77. EDN: MOQHQR



Влияние температуры и продолжительности прокаливания α -Fe₂O₃ на реакционную способность в окислении водорода

Н. П. Кирик^{*а}, В. В. Юмашев^а, Л. А. Соловьев^а,
Е. В. Рабчевский^а, Н. Н. Шишкина^а, А. Г. Аншиц^{а, б}

*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ КНЦ СО РАН
Российская Федерация, Красноярск
^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Исследовано влияние температуры и продолжительности прокаливания однофазных образцов гематита со структурой α -Fe₂O₃ на окислительную способность в отношении водорода в режиме температурно-программируемой реакции в интервале 40–900 °С. Показано, что температура прокаливания является существенным фактором, влияющим на реакционную способность решеточного кислорода в окислении водорода. Образцы α -Fe₂O₃, прокаленные при 800–900 °С, проявляют наибольшую активность, процесс восстановления α -Fe₂O₃ в этих образцах протекает через стадию восстановления до магнетита, с последующим полным восстановлением до металла через совмещение стадий восстановления оксидов. Прокаливание образцов α -Fe₂O₃ при 1000–1100 °С приводит к существенному снижению окислительной способности, восстановление α -Fe₂O₃ начинается при температурах на 50–100 °С выше, идет без выделения отдельных стадий восстановления, полное восстановление α -Fe₂O₃ до металла в исследованных условиях не происходит. Установлено, что с увеличением температуры прокаливания образцов возрастает рентгенографическая плотность α -Fe₂O₃, что свидетельствует о снижении степени разупорядочения кристаллической решетки, которое приводит к росту энергии связи решеточного кислорода и существенному снижению реакционной способности α -Fe₂O₃ в окислении водорода.

Ключевые слова: α - Fe_2O_3 , термообработка, окислительная активность, температурно-программируемое восстановление водородом.

Благодарности. Исследование выполнено в рамках государственного задания для Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2021–0013). В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Кирик, Н.П., Юмашев, В.В., Соловьев, Л.А., Рабчевский, Е.В., Шишкина, Н.Н., Аншиц, А.Г. Влияние температуры и продолжительности прокаливания α - Fe_2O_3 на реакционную способность в окислении водорода. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(1). С. 66–77. EDN: MOQHQR

Введение

Интенсивные исследования окислительно-восстановительных характеристик железооксидных систем обусловлены значительным влиянием их на функциональные свойства материалов. Железооксидные системы исследуются в качестве катализаторов окисления СО, углеводородов, сажи, конверсии СО водяным паром, фотокатализаторов в процессах разложения воды, материалов-носителей кислорода (oxygen carriers) в высокотемпературных химических циклических процессах – сжигания твердого, жидкого и газообразного топлива (CLC), частичного окисления метана (CLPO), получения водорода (CLHG) [1–8]. В циклических процессах в топливном реакторе углеродсодержащее топливо взаимодействует с oxygen carriers в окисленной форме. Окисление углеводородов, водорода и/или оксида углерода протекает за счет решеточного кислорода оксида. По сравнению с другими оксидными системами, которые исследуются в качестве носителей кислорода, материалы на основе оксидов железа имеют ряд преимуществ, основными из которых являются высокая емкость по кислороду и возможность модифицирования реакционной способности, низкая стоимость, природная совместимость, прочностные характеристики, высокие температуры плавления.

Известно, что температура прокаливания гематита влияет на активность в окислении водорода. Так, в работе [9] показано, что с увеличением температуры прокаливания в интервале 500–1200 °С образцов гематита со структурой α - Fe_2O_3 температура начала восстановления в режиме температурно-программированной реакции (ТПР) возрастает. Снижение реакционной способности гематита в процессе температурно-программированного восстановления (ТПВ) водородом после прокаливания при температурах до 1200 °С установлено также другими авторами [10, 11].

Предварительная термическая обработка при 850–950 °С гематитовой руды (содержание гематита 95 мас.%) приводит к стабильной активности в конверсии CH_4 в процессе CLC в 80-ти последовательных циклах восстановления-окисления, что является важной характеристикой для oxygen carriers, используемых в циклических процессах [12].

Таким образом, температурная обработка гематита при синтезе является одним из факторов, влияющих на реакционную способность α - Fe_2O_3 и систем на его основе в окислительных процессах. Температура прокаливания оксидных систем может существенно влиять на структурные и текстурные характеристики материалов, однако систематические исследования влияния этого фактора не проводились. Целью настоящей работы было изучение влияния температуры прока-

ливания α -Fe₂O₃ в интервале 800–1100 °С и продолжительности прокаливания (4–72 ч) на структурные характеристики α -Fe₂O₃ и реакционную способность в окислении H₂.

Экспериментальная часть

Получение образцов α -Fe₂O₃

Для приготовления образцов α -Fe₂O₃ использовали порошкообразный реактив Fe₂O₃ квалификации осч 2–4 (ТУ 6–09–1418–78) с содержанием основного компонента $\geq 98,7$ мас.%. Высушенный и фракционированный материал (< 40 мкм) массой 0,7–1,0 г прессовали при 390 МПа с выдержкой 4 мин в таблетки диаметром 16 мм, толщиной около 1,0–1,5 мм, которые затем прокаливали на воздухе при температурах 800, 900, 1000 и 1100 °С в течение 10 ч и охлаждали до комнатной температуры со скоростью ~ 8 °С/мин. Аналогично были получены образцы, прокаленные 72 ч при 800 °С и 4 ч при 1000 °С. Спечённые образцы измельчали и отбирали фракции гранулометрического класса 0,1–0,2 и $< 0,04$ мм. При маркировке образцов использовали значение температуры и времени прокаливания, например, маркировка 800/10 обозначает, что образец прокален при 800 °С в течение 10 ч.

Температурно-программируемое восстановление образцов α -Fe₂O₃ водородом

Температурно-программируемое восстановление образцов α -Fe₂O₃ водородом (ТПВ) проводили в газовой среде 5 %H₂+95 %Ar (H₂ марки А, 99,99 об.%, Ar марки 5.0, 99,999 об.%) с одновременной регистрацией изменения массы, теплового потока и состава газообразных продуктов по молекулярным ионам (Ar⁺, O₂⁺, CO₂⁺, CO⁺, H₂⁺, H₂O⁺) на установке синхронного термического анализа Jupiter STA 449С с масс-спектральным (МС) анализатором Aeolos QMS 403С («Netzsch», Германия). Эксперименты проводили в платиновых тиглях без крышек со скоростью подъёма температуры 5 °С/мин в интервале 40–900 °С, навеска 30,00±0,01 мг, общий поток 100 см³/мин. Калибровку чувствительности сенсора по тепловому потоку выполняли измерением теплоёмкости стандартного сапфирового диска по методу [13]. На примере образцов, прокаленных при 800 и 1000 °С, исследовали частичное восстановление α -Fe₂O₃ в интервале температур 40–410 и 40–593 °С с последующим определением фазового состава.

Степень восстановления гематита рассчитывали по количеству удаленного решеточного кислорода пересчетом из потери массы. 100 % степень соответствует удалению всего кислорода из решетки α -Fe₂O₃ при восстановлении до металла, 11,1 и 33,3 % степени соответствуют восстановлению гематита соответственно до магнетита и вюстита.

Исследование физико-химических характеристик прокаленных образцов α -Fe₂O₃

Удельную площадь поверхности и пористые характеристики полученных образцов измеряли с помощью сорбционного анализатора NOVA 3200e («Quantachrome Instruments», США) в режиме низкотемпературной адсорбции азота при $-195,8$ °С (77,35 К). Удельную площадь поверхности ($S_{уд}$) рассчитывали по модифицированному методу БЭТ [14, 15]. Анализ объёма микропор (V_{mic}) и мезопор (V_{meso}) выполнялся сравнительным t -методом с использованием уравнения де Бюра для

расчёта толщины статистического слоя адсорбата [16]. Величины удельной площади поверхности и объёма пор усреднялись по значениям четырех независимых измерений.

Съёмка рентгенограмм образцов проводилась с помощью дифрактометра X'Pert Pro MPD (PANalytical, Netherlands) на излучении $\text{Co } K_{\alpha}$, с высокоскоростным детектором PIXcel в угловом интервале $10\text{--}120^\circ 2\theta$, с шагом $0,013^\circ$. Параметры кристаллической решетки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были определены и уточнены с применением полнопрофильного подхода Ритвельда методом минимизации разности производных (DDM) [17–19].

Результаты и обсуждение

1. Сравнение физико-химических характеристик образцов гематита, прокаленных в температурном интервале $800\text{--}1100^\circ\text{C}$

Результаты рентгендифракционного анализа показали, что все образцы гематита, фракций $<0,04$ и $0,1\text{--}0,2$ мм, после прокаливания при $800\text{--}1100^\circ\text{C}$ являются однофазными, представляют оксид $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со структурой корунда (гексагональная ячейка, пр.гр. R-3c). Рассчитанные по дифракционным данным параметры и объем элементарной ячейки, а также значения кристаллографической плотности (D_X) фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для прокаленных в интервале $800\text{--}1100^\circ\text{C}$ 10 ч образцов приведены в табл. 1. Видно, что параметры $a(=b)$ и c элементарной ячейки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в прокаленных образцах различаются. С увеличением температуры прокаливания с 800 до 1000°C значения параметров $a(=b)$ монотонно растут, параметра c – снижаются, после прокаливания при 1100°C тенденции меняются, значение $a(=b)$ уменьшилось, c – увеличилось. Несмотря на немонотонный характер изменения параметров ячейки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, с ростом температуры прокаливания наблюдается монотонное уменьшение объема элементарной ячейки с $301,967(5)$ до $301,914(6)$ \AA^3 и, соответственно, монотонное увеличение плотности кристаллической решетки с $5,2704$ до $5,2713$ г/см^3 (табл. 1). Увеличение продолжительности прокаливания образцов гематита при 800°C с 10 до 72 ч также приводит к более плотной решетке $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, D_X возрастает с $5,2704$ до $5,2713$ г/см^3 . Продолжительность прокаливания при более высокой температуре, 1000°C , сказывается в существенно меньшей степени, значения D_X составляют $5,2710$ (4 ч) и $5,2711$ (10 ч) г/см^3 .

Наблюдаемые изменения объема и, соответственно, плотности кристаллической решетки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с увеличением температуры прокаливания образцов в интервале $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ обусловлены последовательным отжигом структурных дефектов близкой природы, после прокаливания при 1100°C происходит дополнительная перестройка решетки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, приводящая к дальнейшему уплотнению. Можно отметить, что для гематитоподобных образцов, прокаленных в интервале более низких температур, до 925°C , установлен аналогичный характер изменения параметров ячейки образцов [20], с ростом температуры обработки параметр $a(=b)$ возростал, параметр c снижался, предполагается, что в структуре образцов изменяется концентрация связанных с катионными вакансиями ОН групп.

Текстурные характеристики прокаленных образцов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ приведены в табл. 2. Прокаленные образцы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ являются мезопористыми материалами, максимум в распределении пор по размерам для всех образцов приходится на ~ 22 \AA . Повышение температуры прокаливания с 800 до 1100°C приводит к снижению $S_{\text{уд}}$ с $2,10$ до $0,09$ $\text{м}^2/\text{г}$ и общего объ-

Таблица 1. Параметры, объем элементарной ячейки и рентгенографическая плотность α -Fe₂O₃ после прокаливании в интервале 800–1100 °С, 10 ч, фракция 0,1–0,2 ммTable 1. Parameters, unit cell volume and X-ray density α -Fe₂O₃ after temperature treatment in the range of 800–1100 °С, 10 h, fraction 0,1–0,2 mm

Гематит, T _{пр.} , °С	Параметры α -Fe ₂ O ₃			
	$a=b$, Å	c , Å	V , Å ³	D_X , г/см ³
800	5,03626(3)	13,7472(1)	301,967(5)	5,2704
900	5,03678(3)	13,7434(1)	301,946(5)	5,2707
1000	5,03691(2)	13,7416(1)	301,924(4)	5,2711
1100	5,03643(4)	13,7438(1)	301,914(6)	5,2713

Таблица 2. Текстуальные характеристики ($S_{уд.}$, $V_{пор}$) образцов гематита после прокаливании в интервале 800–1100 °С, фракция 0,1–0,2 ммTable 2. Textural characteristics ($S_{sp.}$, V_{pores}) of hematite samples after calcination in the range of 800–1100 °С, fraction 0,1–0,2 mm

Образец	$S_{уд.}$, м ² /г	объем пор, $\times 10^{-4}$ см ³ /г*		
		$V_{микро}$	V_{20-29}	$V_{общ}$
800/10	2,10	0,53	2,90	27,4
800/72	1,45	0,49	2,79	19,5
900/10	0,81	0,16	1,01	11,5
1000/4	0,30	0,06	0,36	4,2
1000/10	0,21	<0,01	0,04	3,1
1100/10	0,09	<0,01	<0,01	1,6

* $V_{общ}$ при $P/P_0 = 0,95$; V_{20-29} – для пор 20–29 Å в области главного максимума 21,5–22,0 Å на кривой распределения пор по размерам $dV/d(D) = f(D)$

ема пор с $27,4 \times 10^{-4}$ до $1,6 \times 10^{-4}$ см³/г. Изменение морфологии частиц α -Fe₂O₃ с увеличением температуры прокаливании можно видеть на приведенных СЭМ-снимках, рис. 1. По оценке, с ростом температуры с 800 до 1100 °С размер кристаллических зерен, $D_{ср.}$, увеличивается с $\sim 0,2$ до $\sim 2,5$ мкм.

Таким образом, исследование физико-химических характеристик прокаленных в интервале 800–1100 °С образцов гематита показало, что все прокаленные образцы однофазны, представлены оксидом α -Fe₂O₃ с разной степенью разупорядочения кристаллической решетки. Повышение температуры прокаливании приводит к отжигу структурных дефектов с формированием более совершенной кристаллической решетки α -Fe₂O₃, что проявляется в уменьшении объема элементарной ячейки и, соответственно, в увеличении кристаллографической плотности гематита. С ростом температуры прокаливании происходит также отжиг объемных дефектов, удельная поверхность и объем пор образцов снижаются, размер кристаллических образований $D_{ср.}$ увеличивается с $\sim 0,2$ (800 °С) до $\sim 2,5$ мкм (1100 °С). После прокаливании при 1100 °С формируются практически беспористые частицы гематита α -Fe₂O₃ с наименьшей дефектностью решетки.

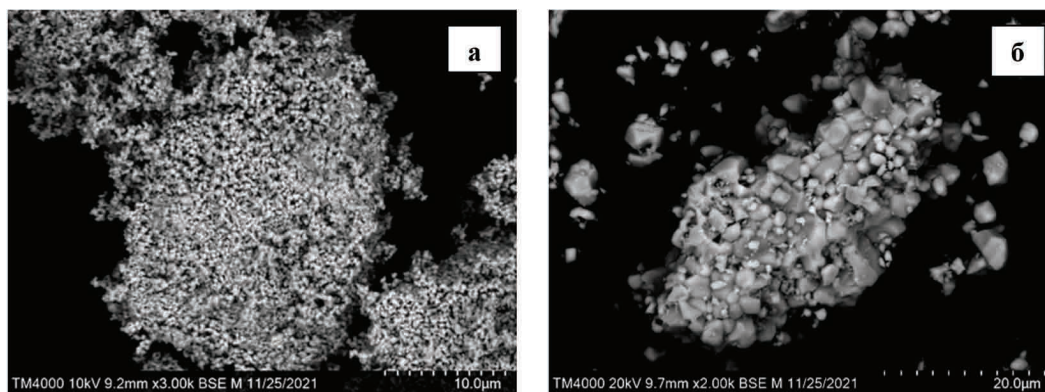


Рис. 1. СЭМ-снимки образцов α -Fe₂O₃, прокаленных при 800 (а) и 1100 (б) °С, фракция < 0,04 мм
 Fig. 1. SEM images of α -Fe₂O₃ samples calcined at 800 (a) and 1100 (б) °С, fraction < 0,04 mm

2. Реакционная способность образцов α -Fe₂O₃, прокаленных при разных температурах, в окислении водорода

Реакционную способность прокаленных образцов α -Fe₂O₃ в окислении водорода исследовали в интервале 40–900 °С в режиме ТПР. Установлено, что окислительные свойства α -Fe₂O₃ зависят от температуры прокаливания образца, результаты согласуются с [9, 10]. На рис. 2а приведены, в качестве примера, кривые термогравиметрии (ТГ), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ), дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и масс-спектр (МС) молекулярного иона воды ($m/z=18$), которые получены при восстановлении образца 800/10. Согласованное поведение кривых МС и ДТГ свидетельствует, что потеря массы обусловлена процессами восстановления α -Fe₂O₃. Восстановление начинается при температуре 337 °С и протекает в две ступени. На кривой ДТГ присутствуют два максимума при $T_{\text{макс}}$ 367 °С (низкотемпературный пик) и 588 °С (высокотемпературный пик). Кривые ДТГ, полученные при восстановлении всех исследованных образцов α -Fe₂O₃, приведены на рис. 2б. Видно, что образцы делятся на две группы – прокаленные при температурах 800–900 °С и 1000–1100 °С.

Для прокаленных при 800–900 °С образцов с ростом температуры или продолжительности прокаливания увеличивается температура начала восстановления с 337 до 385 °С и сдвигается $T_{\text{макс}}$ низкотемпературного пика в сторону высоких температур с 367 до 432 °С в ряду 800/10 < 800/72 < 900/10, $T_{\text{макс}}$ второго пика сдвигается в высокотемпературную область в значительно меньшей степени (табл. 3). Степень восстановления α -Fe₂O₃ при температуре конца высокотемпературного пика в этих образцах составляет 99,6, 97,8 и 94,8 % соответственно.

Температура начала восстановления второй группы образцов существенно выше, для образцов 1000/4, 1000/10 и 1100/10 составляет 423, 429 и 435 °С (табл. 3). Образец 1100/10 по сравнению с 800/10 начинает восстанавливаться при температуре почти на 100 °С выше. Из хода кривых ДТГ (рис. 2б) можно видеть, что изменяется также характер восстановления, низкотемпературная ступень практически отсутствует, наблюдается только слабое плечо для прокаленных при 1000 °С образцов, высокотемпературная ступень расщепляется на два плохо разрешенных пика со сдвигом $T_{\text{макс}}$ второго пика до температур 648–661 °С (табл. 3). Степень восстановления гематита при $T_{\text{макс}}$ первого и второго высокотемпературных пиков составляет

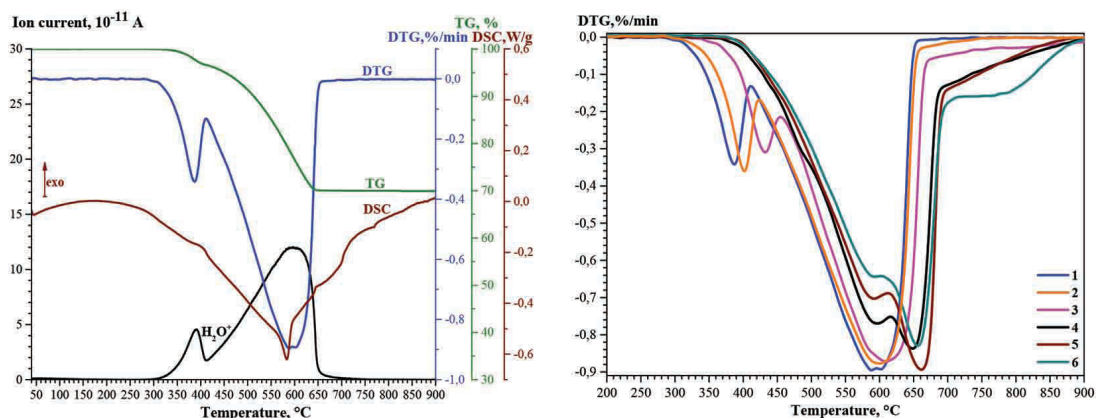


Рис. 2. Результаты ТПВ: а — кривые ТГ, ДТГ, ДСК и МС ($m/z=18$) при восстановлении образца $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 800/10; б — кривые ДТГ при восстановлении образцов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: 1–800/10, 2–800/72, 3–900/10, 4–1000/4, 5–1000/10, 6–1100/10; фракция 0,1–0,2 мм

Fig. 2. Results of TPR: а — curves of TG, DTG, DSC and MS ($m/z=18$) at sample $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 800/10 reduction; б — curves of DTG at samples $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ reduction: 1–800/10, 2–800/72, 3–900/10, 4–1000/4, 5–1000/10, 6–1100/10; fraction 0,1–0,2 mm

40–50 и 69–78 %, возрастает до 91 и 82 % при температурах конца второго высокотемпературного пика, что ниже на $\sim 10\text{--}20$ °C по сравнению с наиболее активным образцом 800/10 первой группы. При дальнейшем подъеме температуры наблюдается замедление процесса восстановления, вследствие чего полного восстановления $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в этих образцах, в отличие от прокаленных при 800–900 °C, при температуре конца эксперимента 900 °C не достигается (рис. 2б).

Из представленных на рис. 1б и в табл. 3 результатов восстановления образцов 800/10, 800/72, 1000/4, 1000/10 можно видеть, что увеличение продолжительности прокаливания $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при-

Таблица 3. Результаты ТПВ прокаленных в интервале 800–1100 °C образцов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, фракция 0,1–0,2 мм
Table 3. TPR results of samples $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calcined at temperatures of 800–1100 °C, fraction 0,1–0,2 mm

Образец	Данные ТПВ			
	$T_{\text{нач.}}$, °C	$T_{\text{макс. (н.т.)}}$, °C	$T_{\text{макс. (в.т.)}}$, °C	$T_{\text{кон. (в.т.)}}$, °C
800/10	337	387	588	648
800/72	360	402	599	652
900/10	385	432	609	664
1000/4	423	483, сл. плечо	596; 648	683
1000/10	429	нет	592; 661	689
1100/10	435	нет	593; 656	690

$T_{\text{нач.}}$, $T_{\text{макс. (н.т.)}}$, $T_{\text{макс. (в.т.)}}$ и $T_{\text{кон. (в.т.)}}$ — значения температур начала восстановления, максимума низкотемпературного, высокотемпературного пиков и конца высокотемпературного пика

водит к некоторому снижению реакционной способности, при этом оказывает незначительное влияние на характер восстановления $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Эксперименты по восстановлению образцов гематита 800/10 и 1100/10 разного гранулометрического размера, <0,04 и 0,1–0,2 мм, показали, что характер восстановления не зависит от размера частиц гематита, при этом реакционная активность мелкой фракции гематита несколько выше, что очевидно обусловлено большей доступной поверхностью ($S_{\text{уд}}$ образцов 800/10 мелкой и крупной фракций составляет соответственно 2,77 и 2,14 м²/г).

3. Стадийность процесса восстановления образцов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Восстановление $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ до металла может протекать через последовательность стадий $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_{1-x}\text{O} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ при температурах выше и ниже 570 °С [21–24]. При проведении процесса в режиме ТПР 3-стадийный механизм восстановления $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ водородом, в частности, реализуется при добавлении H_2O в реакционную смесь. Показано [25], что пары H_2O оказывают тормозящее действие на вторую и в большей степени на третью стадию. Процесс восстановления $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в тех же условиях без паров воды в реакционной смеси протекает в две стадии, на кривой ТПВ присутствуют два пика, $T_{\text{макс}}$ которых варьируются в зависимости от условий эксперимента. В жестких условиях восстановления в режиме ТПР наблюдали восстановление $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ без разделения стадий, с одним пиком на ТПВ кривой [10, 25], в частности, при восстановлении в условиях большой нагрузки восстановителя на $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [25].

Как показано в разделе 2, характер восстановления в одних и тех же условиях проведения процесса исследованных образцов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, прокаленных в интервалах 800–900 °С и 1000–1100 °С, различается. Степень восстановления $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в образцах первой группы 800/10, 800/72 и 900/10 при температурах конца низкотемпературного пика составляет 10,6–11,1 % и соответствует практически полному восстановлению $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ до магнетита, что подтверждается результатами РФА. Восстановленный в интервале 40–410 °С (до $T_{\text{кон. (н.т.)}}$) образец 800/10 (<0,04 мм) содержит 98,8 % Fe_3O_4 и 1,2 % $\alpha\text{-Fe}$. После восстановления этого образца в интервале 40–593 °С (до $T_{\text{макс. (в.т.)}}$) регистрируются фазы – 31,2 % Fe_3O_4 , 3,5 % FeO и 65,3 % $\alpha\text{-Fe}$, что отражает протекание последующих стадий восстановления магнетита. После восстановления в интервале 40–593 °С образца 1000/4 из второй группы регистрируются те же фазы – 41,6 % Fe_3O_4 , 3,7 % FeO и 54,7 % $\alpha\text{-Fe}$. При этом степень восстановления $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в 2 восстановленных до 593 °С образцах различается существенно, составляет 74,7 и 57,8 % в 800/10 и 1000/4. Степень восстановления $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в 800/10 соответствует образованию $\alpha\text{-Fe}$ в результате стадий восстановления магнетита, в отличие от образца 1000/4, в котором присутствие $\alpha\text{-Fe}$ при температурах < 570 °С обусловлено также процессом диспропорционирования вюститита до Fe_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}$, который протекает без поглощения H_2 .

Совокупность результатов восстановления водородом в режиме ТПР в интервале 40–900 °С прокаленных при 800–1100 °С образцов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и РФА частично восстановленных образцов 800/10 и 1000/4 показывает, что прокаливание гематита при температурах выше 900 °С приводит, наряду с существенным снижением активности решеточного кислорода в отношении водорода, к изменению стадийности процесса восстановления $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Восстановление прокаленных при 800–900 °С образцов гематита протекает через стадию восстановления до магнетита, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, с последующим совмещением стадий восстановления до металла $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_{1-x}\text{O} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$. Вследствие доступности решеточного кислорода фаза

α -Fe₂O₃ в прокаленных при 800 и 900 °С образцах восстанавливается на 99 % при достижении температур 642 и 827 °С. Прокаленные при 1000–1100 °С образцы α -Fe₂O₃ обладают существенно меньшей реакционной способностью, восстановление начинается при более высоких температурах, протекает без выделения стадии восстановления до магнетита и частичным делением высокотемпературной стадии на две ступени. Прокаливание α -Fe₂O₃ при 1000–1100 °С приводит к формированию фазы с повышенной кристаллографической плотностью, что говорит о снижении степени дефектности решетки, вследствие чего процесс диффузии кислорода из объема становится затрудненным, стадии Fe₂O₃→Fe₃O₄, Fe₃O₄→Fe_{1-x}O и Fe_{1-x}O→ α -Fe сдвигаются в высокотемпературную область и совмещаются. При температурах выше 690 °С процесс восстановления замедляется из-за образования слоя металлического железа на поверхности восстанавливающихся зерен [11, 21], что приводит как к ограничению доступа водорода к межфазной границе металл/оксид, так и к снижению диффузии кислорода оксида к поверхности через решетку металла [23], поэтому для достижения полного восстановления α -Fe₂O₃ до металла в образцах, прокаленных при 1000–1100 °С, требуется более высокая, чем 900 °С, температура.

Заключение

Исследовано влияние температуры прокаливания в интервале 800–1100 °С образцов гематита со структурой α -Fe₂O₃ на текстурные, структурные и микроструктурные характеристики и активность в окислении водорода в режиме ТПВ в интервале 40–900 °С.

Показано, что увеличение температуры прокаливания α -Fe₂O₃ при продолжительности 10 ч приводит к уменьшению удельной поверхности образцов с 2,10 до 0,09 м²/г, объема пор – с $27,4 \times 10^{-4}$ до $1,6 \times 10^{-4}$ см³/г, росту среднего размера кристаллитов с ~0,2 до ~2,5 мкм и повышению рентгенографической плотности α -Fe₂O₃ с 5,2704 до 5,2713 г/см³, что свидетельствует о снижении степени разупорядочения кристаллической решетки.

Установленные различия текстурных, структурных и микроструктурных характеристик образцов α -Fe₂O₃, формируемые температурой прокаливания, оказывают влияние на реакционную способность решеточного кислорода окислять водород и на характер восстановления оксида. Наиболее активными являются образцы α -Fe₂O₃, прокаленные при температурах 800–900 °С, процесс восстановления протекает с выделением стадии восстановления до магнетита и последующим полным восстановлением до металла в совмещенных стадиях. В отличие от этих образцов реакционная способность решеточного кислорода α -Fe₂O₃ в прокаленных при 1000–1100 °С образцах существенно снижена, восстановление образцов начинается при температурах на 50–100 °С выше, восстановление протекает без выделения отдельных стадий, полное восстановление до металла не происходит. Снижение реакционной способности α -Fe₂O₃ с увеличением температуры прокаливания в интервале 800–1100 °С обусловлено увеличением энергии связи решеточного кислорода вследствие снижения степени дефектности кристаллической решетки.

Продолжительность прокаливания α -Fe₂O₃ сказывается на реакционной способности по сравнению с температурным фактором в меньшей степени, приводит к некоторому снижению активности и незначительному влиянию на характер восстановления.

Полученные результаты могут быть полезными при разработке каталитических систем на основе α -Fe₂O₃ для высокотемпературных процессов, включая циклическое сжигание углеродсодержащего сырья, парциальное окисление метана и др.

Список литературы / References

- [1] Zhu M., Wachs I. E. Iron-Based Catalysts for the High Temperature Water-Gas Shift (HT-WGS) Reaction: A Review. *ACS Catal.* 2016. 6(2). 722–732.
- [2] Wagloehner S., Reichert D., Leon-Sorzano D., Balle P., Geiger B., Kureti S. Kinetic modeling of the oxidation of CO on Fe₂O₃ catalyst in excess of O₂. *J. Catal.* 2008. 260. 305–314.
- [3] Wagloehner S., Kureti S. Study on the mechanism of the oxidation of soot on Fe₂O₃ catalyst. *Appl. Catal., B.* 2012. 125. 158–165.
- [4] Mishra M., Chun D.-M. α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review. *Appl. Catal., A.* 2015. 498. 126–141.
- [5] Yu Z., Yang Y., Yang S., Zhang Q., Zhao J., Fang Y., Hao X., Guan G. Iron-based oxygen carriers in chemical looping conversions: A review. *Carbon Resour. Convers.* 2019. 2. 23–34.
- [6] Cheng Z., Qin L., Guo M., Xu M., Fan J. A., Fan L. Oxygen Vacancy Promoted Methane Partial Oxidation over Iron Oxide Oxygen Carrier in Chemical Looping Process. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. 18. 32418–32428.
- [7] Qin L., Cheng Z., Guo M., Xu M., Fan J. A., Fan L.-S. Impact of 1 % Lanthanum Dopant on Carbonaceous Fuel Redox Reactions with an Iron-Based Oxygen Carrier in Chemical Looping Processes. *ACS Energy Lett.* 2017. 2(1). 70–74.
- [8] Liu X., Wang H. Hydrogen production from water decomposition by redox of Fe₂O₃ modified with single-or double-metal additives. *J. Solid State Chem.* 2010. 183. 1075–1082.
- [9] Shimokawabe M., Furuichi R., Ishii T. Influence of the preparation history of α -Fe₂O₃ on its reactivity for hydrogen reduction. *Thermochim. Acta.* 1979. 28(2). 287–305.
- [10] Ламберов А. А., Дементьева Е. В., Кузьмина О. В., Хазеев Б. Р. Трансформация структуры оксида железа (III) при термическом нагреве на воздухе. *Вестник Казанского технического университета.* 2013. 16(1). 37–41 [Lamberov A. A., Dementieva E. V., Kuzmina O. V., Khazeev B. R. Transformation of the structure of iron oxide (III) during thermal heating in air. *Bulletin of Kazan Technological University.* 2013. 16(1). 37–41 (in Russ.)].
- [11] Chen Z., Dang J., Hu X. and Yan H. Reduction Kinetics of Hematite Powder in Hydrogen Atmosphere at Moderate Temperatures. *Metals.* 2018. 8(10). 751–760.
- [12] Breault R. W., Yarrington C. S., Weber J. M. The Effect of Thermal Treatment of Hematite Ore for Chemical Looping Combustion of Methane. *J. Energy Resour. Technol.* 2016. 138. 042202.
- [13] DIN 51007:1994–06 *Thermal analysis; differential thermal analysis; principles.*
- [14] Rouquerol J., Rouquerol F., Grillet Y., Triaca M. Quasi-equilibrium nitrogen adsorption gravimetry: comparison with volumetry for the determination of surface areas and pore size distributions. *Thermochim. Acta.* 1986. 10. 89–96.
- [15] Lowell S., Shields J. E., Thomas M. A., Thommes M. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density.* NY: Springer Science+Business Media, 2004. 363.
- [16] de Boer J. H., Lippens B. C., Lippens B. G., Broekhoff J. C. P., van den Heuvel A., Osinga Th. V. The *t*-curve of multimolecular N₂-adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 1966. 21. 405–414.
- [17] Solovyov L. A. Full-profile refinement by derivative difference minimization. *J. Appl. Crystallogr.* 2004. 37. 743–749.

[18] Anshits A. G., Bayukov O. A., Kondratenko E. V., Anshits N. N., Pletnev O. N., Rabchevskii E. V., Solovyov L. A. Catalytic properties and nature of active centers of ferrospheres in oxidative coupling of methane. *Appl. Catal., A*. 2016. 524. 192–199.

[19] Knyazev Yu. V., Tarasov A. S., Platunov M. S., Trigub A. L., Bayukov O. A., Boronin A. I., Solovyov L. A., Rabchevskii E. V., Shishkina N. N., Anshits A. G. Structural and electron transport properties of CaFe_2O_4 synthesized in air and in helium atmosphere. *J. Alloys Compd.* 2020. 820, 153073.

[20] Dang M.-Z., Rancourt D. G., Dutrizac J. E., Lamarche G., Provencher R. Protohematite-hydrohematite-hematite: Structuro-chemical phase relationships in hematite-like materials. *Proc. 11-th Int. Clay Conf.* Ottawa, Canada, 1997, Publ.: ICC-97 Org. Comm. Canada, 1999. 265–270.

[21] Spreitzer D., Schenk J. Reduction of Iron Oxides with Hydrogen – A Review. *Steel research int.* 2019. 90. 1900108.

[22] Jozwiak W. K., Kaczmarek E., Maniecki T. P., Ignaczak W., Maniukiewicz W. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. *Appl. Catal., A*. 2007. 326. 17–27.

[23] Kim S. H., Zhang X., Ma Y., Filho I. R. S., Schweinar K., Angerendt K., Vogel D., Stephenson L. T., El-Zoka A. A., Mianroodi J. R., Rohwerder M., Gault B., Raabe D. Influence of microstructure and atomic-scale chemistry on iron ore reduction with hydrogen at 700 °C. *Acta Mater.* 2021. 212. 116933.

[24] Tiernan M. J., Barnes P. A., Parkes G. M. B. Reduction of Iron Oxide Catalysts: The Investigation of Kinetic Parameters Using Rate Perturbation and Linear Heating Thermoanalytical Techniques. *J. Phys. Chem., B*. 2001. 105. 220–228.

[25] Zielinski J., Zglinicka I., Znak L., Kaszukur Z. Reduction of Fe_2O_3 with hydrogen. *Appl. Catal., A*. 2010. 381. 191–196.