

УДК 544.228

ФЕРРОСФЕРЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОЛ – КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Осетров Е.И

Научный руководитель – доктор физ.-мат. наук Баюков О.А.

Сибирский федеральный университет

Введение

Природный газ - метан, сопутствующий нефтедобыче, обычно сжигается. Утилизация этого газа – задача государственной важности. Перспективный вариант утилизации – производство этилена, одного из основных продуктов органического синтеза. Этилен является продуктом реакции окислительной конденсации метана, которая достигается при наличии эффективного катализатора. Предварительные исследования тестовых образцов показали, что микросферы энергетических зол представляются перспективными объектами для разработки катализаторов. Исследованию фазового состава ферросфер, состоянию железа и выяснению природы активных центров с помощью мессбауэровской спектроскопии посвящена эта работа.

Ферросферы энергетических зол

Ферросферы – это компоненты летучих зол – продуктов сжигания углей на тепловых электростанциях. Для исследования были отобраны 19 фракций зол углей различных месторождений: Экибастузского (серия Е, содержание 25.4-49.9 вес.% Fe), Новокузнецкого (серия Р, 26.2-46.5 вес.% Fe), Тунгуйского (серия В, 53.4-55.4 вес.% Fe), Березовского (серия S, 59.6-64.8 вес.% Fe). Для выделения узких фракций ферросфер использовали технологическую схему, включающую первичную «сухую» магнитную сепарацию золы и последующую гранулометрическую классификацию концентрата. В результате такого разделения удалось получить и классифицировать по содержанию железа узкие фракции ферросфер.

На рис. 1 представлена зависимость скорости образования C_2H_6 , CO и CO_2 при

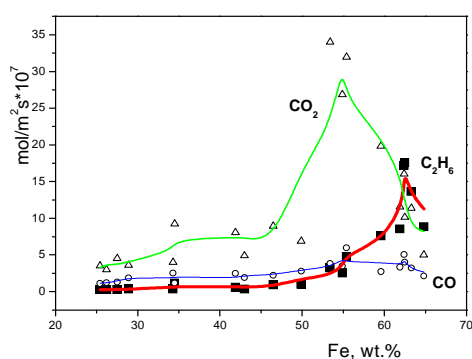


Рис.1. Зависимость скоростей образования CO , CO_2 и C_2H_6 от содержания железа в ферросферах ($T = 750\text{ }^{\circ}C$).

температуре $750^{\circ}C$ от содержания железа в сферах. Приведенные данные показывают, что скорость образования CO имеет низкие значения и незначительно увеличивается с ростом содержания Fe. В отличие от этого скорость окислительной димеризации метана (ОДМ) резко увеличивается и достигает своих максимальных значений для фракций с содержанием железа 63 вес.%. В тоже время скорость глубокого окисления резко возрастает, достигая своих максимальных значений для ферросфер с содержанием железа 55 вес.%, а затем резко падает.

Мессбауэровские измерения ферросфер проведены при комнатной температуре на спектрометре МС-1104Ем с источником $Co^{57}(Cr)$. В качестве примера на рис.2

показаны мессбауэровские спектры фракций (-0.1+0.063) для всех четырех серий до а)
и после б)
катализа. Как пример, результат расшифровки спектра для фракции $S_{-0.1+0.063}$ проведен
в таблице 1 до и после катализа.

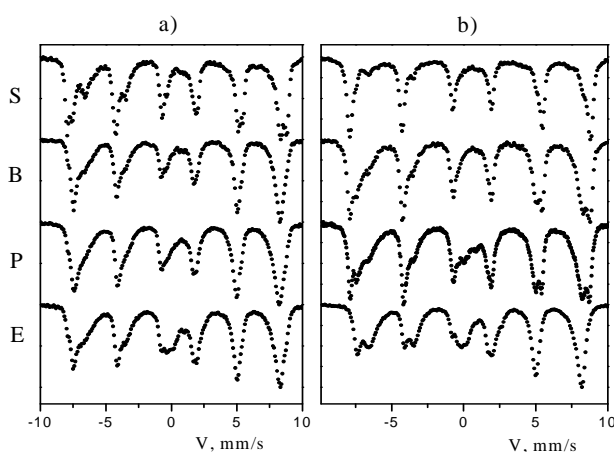


Рис.2. Мессбауэровские спектры фракций $(-0.1+0.063)$ серий E, P, B и S ферросфер до а) и после б) катализа.

В ферросферах обнаруживаются три основные железосодержащие фазы: гематит, магнетит и алюмосиликатное стекло. Гематит идентифицируется по характерным для секстета параметрам $(IS \sim 0.38 \text{ мм/с}, H \sim 515 \text{ кЭ}$ и $QS \sim -0.38 \text{ мм/с})$. Магнетит - по наличию железа

смешанной валентности ($Fe^{2.5+}$). Парамагнитные части спектра приписываем железу, находящемуся в алюмосиликатном стекле. Относительные заселенности этих фаз в зависимости от содержания железа в ферросферах показаны на рис.3. При катализе часть шпинельной фазы окисляется до гематита.

Таблица 1. Мессбауэровские параметры для фракций $S_{-0.1+0.063}$ ферросфер.

До катализа					Позиция	После катализа				
IS мм/с	H кЭ	QS мм/с	W_{34-16} мм/с	A дол. %		IS мм/с	H кЭ	QS мм/с	W_{34-16} мм/с	A дол.%
0.371	519	-0.32	0.31	0.216	$\alpha-Fe_2O_3$	0.379	518	-0.30	0.38-0.39	0.501
0.321	495	-0.05	0.59	0.358	$Fe^{3+}(A+B)$	0.293	497	0	0.55	0.170
0.548	470	0	0.37	0.045	Fe^{v3+}	-	-	-	-	-
0.680	457	-0.05	0.43	0.145	$Fe^{2.5+}$	0.678	460	-0.11	0.53	0.109
0.477	415	0.43	1.14	0.192	Fe^{vv3+}	0.363	409	0.67	1.30-1.45	0.136
0.433	-	-	1.84	0.045	$PM(Fe^{3+})$	0.156	-	-	2.84	0.085

В спектре магнетита обычно наблюдаются два секстета, один обусловлен катионами трехвалентного железа, занимающими тетраэдрические и октаэдрические позиции, $Fe^{3+}(A+B)$. Спектры позиций $Fe^{3+}(A)$ и $Fe^{3+}(B)$ оказываются неразрешенными. Второй секстет обусловлен катионами $Fe^{2.5+}(B)$, занимающими октаэдрические позиции. Параметры этих позиций $IS=0.3 \text{ мм/с}$ и $H=490 \text{ кЭ}$ для $Fe^{3+}(A+B)$, и $IS=0.66 \text{ мм/с}$ и $H=460 \text{ кЭ}$ для $Fe^{2.5+}(B)$. В исследованных микросферах обнаруживаются дополнительные позиции, которые обозначаем как Fe^{v3+} , $Fe^{v2.5+}$ и Fe^{vv3+} . Позиции Fe^{v3+} имеют характеристические параметры $IS=0.30-0.40 \text{ мм/с}$, $H=460-470 \text{ кЭ}$ до катализа и $IS=0.56 \text{ мм/с}$, $H=460-480 \text{ кЭ}$ после катализа. Позиции $Fe^{v2.5+}$ имеют характеристические параметры $IS=0.55-0.64 \text{ мм/с}$, $H=400-420 \text{ кЭ}$. После катализа параметры этих позиций практически не изменяются в низко-железистых микросферах. В высоко-железистых микросферах после катализа часть этих позиций может переходить в позиции Fe^{vv3+} . Позиции Fe^{vv3+} имеют характеристические параметры $IS=0.40-0.54 \text{ мм/с}$, $H=380 \text{ кЭ}$.

Для низко-железистых ферросфер вплоть до 55 вес.% Fe состояние железа в позициях шпинельной фазы заметно не изменяется. В высоко-железистых ферросферах возникают позиции Fe^{vv3+} , количество которых увеличивается после катализа за счет позиций Fe^{v3+} . Ясно, что дополнительные позиции Fe^{v3+} , $Fe^{v2.5+}$ и Fe^{vv3+} возникают из-за дефектности магнетита. Дефектность может возникать за счет замещения катионов железа иными катионами, катионными и анионными вакансиями и сопутствующими

искажениями решетки шпинели. Заселенность различных позиций железа в зависимости от общего содержания железа в ферросферах показана на рис.4.

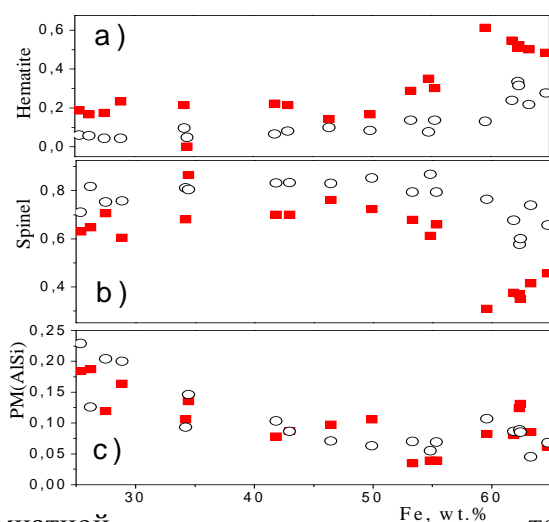


Рис.3. Зависимость относительной заселенности различных железосодержащих фаз от общего содержания железа в ферросферах до (кружки) и после (квадраты) катализа. Фаза гематита – a), шпинельная фаза – b), и парамагнитная фаза – c).

Обсуждение результатов

В стехиометричном магнетите отношение заселенностей позиций $Fe^{3+}/Fe^{2.5+}$ при комнатной температуре равно 0.5. В шпинельной фазе исследуемых ферросфер это отношение значительно больше и составляет 1-1.2. По сути, шпинельная фаза - твердый раствор $Fe_3O_4-\gamma Fe_2O_3$. Поскольку формула магнетита представляется как $(Fe^{3+})[Fe^{3+}_{5/3} \quad 1/3]O_4$ [7], основным дефектом выступает катионная вакансия, которая появляется в октаэдрической подрешетке. Легко предположить, что октаэдрические позиции Fe^{v3+} и $Fe^{v2.5+}$ возникают за счет приобретения среди соседей катионной вакансии. Уменьшение сверхтонкого поля по сравнению со стехиометричным магнетитом, $490\text{кЭ}(Fe^{3+}) \rightarrow 460-470\text{кЭ}(Fe^{v3+})$, связано с уменьшением числа косвенных магнитных связей, в результате которого уменьшается спиновая плотность на ядре железа. Возрастание химсдвига для этой позиции вызвано локальным расширением и искажением решетки возле узла, имеющего соседом катионную вакансию, в результате которого уменьшается зарядовая плотность на ядре железа. Уменьшение сверхтонкого поля для позиции $Fe^{v2.5+}$ по сравнению со стехиометричным магнетитом, $460\text{кЭ}(Fe^{2.5+}) \rightarrow 400-420\text{кЭ}(Fe^{v2.5+})$, также связано с уменьшением числа косвенных магнитных связей. Уменьшение химсдвига может быть связано с частичной локализацией электрона в быстром обмене пары $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$.

Позиции Fe^{vv3+} обнаруживаются только в высоко-железистых ферросферах серии S. Количество этих позиций возрастает после катализа при одновременном исчезновении Fe^{v3+} и $Fe^{v2.5+}$. Отсюда предполагаем, что позиции Fe^{vv3+} имеют среди соседей две катионные вакансии. Окислительная среда провоцирует процесс $Fe^{v2.5+} \rightarrow Fe^{v3+}$. Условие локальной зарядовой нейтральности в решетке требует или введения дополнительного кислорода, или катионной вакансии в окрестности данного катиона, которая будет дополнительной к уже существующей вакансии. Возникает позиция Fe^{vv3+} .

Наблюдается хорошая корреляция между зависимостями содержания позиций Fe^{vv3+} , имеющих среди соседей две катионные вакансии, рис. 4е, и скорости образования этана C_2H_6 , рис.1 от общего содержания железа в ферросферах. Возможно, эти позиции или их окружение выступают активными центрами, поддерживающими реакцию ОДМ.

Реакции ОДМ проходят в среде, содержащей O_2 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O , C_2H_4 , C_2H_6 , т.е там, где может проходить ряд параллельно-последовательных реакций. Из зависимостей рис.1 видно, что для низко-железистых сфер с содержанием Fe до 40 вес.% не происходит реакций окисления метана. Видимо здесь алюмосиликатное

стекло выступает защитной оболочкой, препятствующей контакту среды с кристаллами магнетита. При уменьшении содержания стеклофазы происходит постепенное освобождение кристаллитов магнетита, которые благоприятствуют реакциям глубокого окисления метана. Происходит нарастание скорости образования CO_2 . Вплоть до содержания железа в сферах 55 вес.% нет выхода продукта C_2H_6 , поскольку нет активных центров $\text{Fe}^{\text{vv}3+}$, что видно на рис. 4е. При появлении позиций $\text{Fe}^{\text{vv}3+}$, которые формируются в высоко-железистых сферах серии S, начинают поддерживаться реакции ОДМ при сопутствующем подавлении реакций глубокого окисления. В связи с этим зависимость выхода CO_2 проходит через максимум.

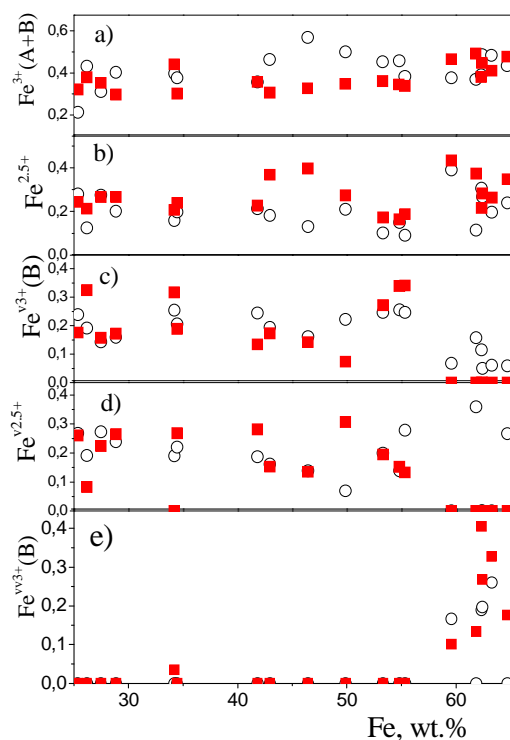


Рис.4. Зависимость заселенностей различных позиций шпинельной фазы от общего содержания железа в ферросферах.

Встает вопрос – что же выступает активным центром в этих шпинелях при реакциях конденсации метана? Известно, что им может выступать электрон-дефицитный анион кислорода $[\text{O}]$, связанный с решеткой катализатора и способный отрывать водород от молекулы метана. Рассмотрим, не может ли возникать процесс образования $[\text{O}]$ в катион-дефицитной шпинели?

При образовании химической связи в решетке кристалла свободные атомы металла передают валентные электроны, чтобы заполнить 2p-оболочку свободного атома кислорода $\text{Fe}^{2+}(3d^6) + 2e \rightarrow \text{O}^{2-}(2p^6)$. При возникновении катионной вакансии среди соседей аниона ближайший катион

вынужден отдавать кислороду дополнительный электрон, чтобы заполнить 2p-оболочку $\text{Fe}^{\text{v}3+}(3d^5) + 3e \rightarrow \text{O}^{2-}(2p^6)$, в результате чего появляется позиция $\text{Fe}^{\text{v}3+}$, которая наблюдается в мессбауэровских спектрах. При возникновении двух катионных вакансий среди соседей $\text{Fe}^{\text{vv}3+}(3d^5) + 3e \rightarrow \text{O}^{1-}(2p^5)$ кислород уже не может восполнить дефицит электронов, так как решетке выгоднее иметь O^{1-} , чем Fe^{4+} , в результате образуется позиция $\text{Fe}^{\text{vv}3+}$, обнаруживаемая мессбауэровской методикой. Вот эту кислородную позицию $\text{O}^{1-} \equiv [\text{O}]$ можно рассматривать как активный центр разрушения CH_4 . Т.е. позиции $\text{Fe}^{\text{vv}3+}$ выступают спутниками этих центров.

Заключение

Итак, ферросферы энергетических зол содержат три основные фазы: алюмосиликатное стекло, гематит и шпинель. Относительное их содержание зависит от общего содержания железа в ферросферах. Железо в стекле монотонно уменьшается при увеличении общего содержания железа в ферросферах и не зависит от катализа. Содержание фазы гематита монотонно возрастает с возрастанием железа в ферросферах. При катализе содержание фазы гематита возрастает за счет распада фазы шпинели.

Фаза шпинели представляет собой дефектный магнетит. Основным дефектом в ней выступают катионные вакансии в октаэдрической подрешетке. Фаза шпинели низко-железистых ферросфер разбавлена диамагнитными катионами Al и Mg. В фазе шпинели высоко-железистых микросфер серии S обнаружены позиции железа, имеющие две катионные вакансии среди ближайших соседей. Эти позиции выступают как спутники активных центров при реакциях конденсации метана. После катализа позиции, имеющие среди соседей по одной вакансии, преобразуются в позиции с двумя соседними вакансиями. Это явление можно рассматривать как эффект «притяжения» вакансий. В процессе катализа число активных центров возрастает. Поскольку особые позиции возникают лишь в единственной серии S ферросфер, возникает вопрос, с чем связано происхождение этих позиций, с особым составом или с условиями сжигания Березовских углей. Этот вопрос требует дополнительного исследования.