

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

Каримов Е.Г.

Высокотемпературный гидролиз хлористого железа

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

специальность 5В070900 – Metallургия

Алматы 2019

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой
МПТиТСМ доктор PhD,
к.т.н., ассоц. профессор

 Чепуштанова Т.А.
« 14 » 05 2019 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

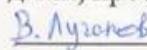
На тему: «Высокотемпературный гидролиз хлористого железа»

по специальности 5В070900 – Металлургия

Выполнил:

Каримов Е.Г.

Научные руководители
д.т.н., профессор

 Луганов В.А.

Магистр технических наук

 Меркибаев Е.С.

« » 2019 г.



Алматы 2019

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТИ

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

5B070900 – Металлургия



ЗАДАНИЕ

на выполнение дипломной работы

Обучающемуся Каримов Ерлан Гарипович

Тема: Высокотемпературный гидролиз хлористого железа

Утверждена приказом ректора университета № 1113-б от «08» октября 2018 г.

Срок сдачи законченной работы: «30» апреля 2019 г.

Исходные данные к дипломной работе: растворы хлористого железа, хлорид железа (III), соляная кислота, дистиллированная вода.

Краткое содержание дипломной работы:

а) литературный обзор;

б) экспериментальная часть;

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей): представлены на 10 слайдах презентации работы

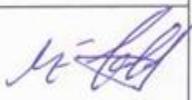
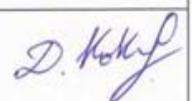
Рекомендуемая основная литература: 72 наименований

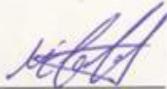
ГРАФИК
подготовки дипломной работы

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю или консультанту	Примечание
Литературный обзор	15.03.2019	
Экспериментальная часть	10.04.2019	
Экономическая часть	25.04.2019	
Безопасность и охрана труда	28.04.2019	

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную дипломную работу с указанием относящихся к ним разделов работы

Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Экономическая часть	Меркибаев Е.С. Магистр технических наук	03.05.2019	
Безопасность и охрана труда	Меркибаев Е.С. Магистр технических наук	03.05.2019	
Нормоконтроль	Көккөзов Д.Қ. Магистр техники и технологии	03.05.2019	

Научные руководители  Луганов В.А., Меркибаев Е.С.

Задание принял к исполнению обучающийся  Каримов Е.Г.

Дата « 15 » 01 2019 г.

АНДАТПА

Дипломдық жұмыс компьютерлік мәтіннің 30 беттерінде жазылған, онда: 1 кесте, 1 сурет, 71 қолданылған әдебиеттер көздері бар.

Негізгі сөздер: темір хлориді, термодинамика, Жоғары температуралы гидролиз, кинетика, гематит, магнетит, күкірт, тұз қышқылы, күкірт сутегі.

Жұмыстың мақсаты - түрлі әдістермен хлорлы темір гидролизін зерттеу.

Түсті және Қара металдар кендерінің қалдықтарын шаймалау ерітінділерінен алынған темір хлоридінің Жоғары температуралы гидролизі бойынша зерттеу нәтижелері ұсынылған. Термодинамикалық есептеулермен гематит, магнетит және вюстит пайда болатын газ фазасында оттегінің болуы және болмауы арқылы гидротермиялық ыдырау мүмкіндігі белгіленген.

Ыдырау дәрежесі жалпы және екі валентті темір қалдықтарында бір мезгілде ұлғаюмен температурамен өседі. Хлорлы Темірдің ыдырау дәрежесі 97,25 процент құрайды, хлордың қалдық құрамы 2,6 процент.

Процесс диффузиялық кезендермен шектеледі. Күкіртсутектің газ фазасында болған кезде ыдырау өнімдерінде құрамы ыдырау температурасының жоғарылауымен және 823-873 К температурада 0,93-0,96 процент құрайтын темір сульфидтері анықталады.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа изложена на 30 страницах компьютерного текста, включает: 1 таблица, 1 рисунок, используемых источников литературы 71.

Ключевые слова: хлорид железа, термодинамика, высокотемпературный гидролиз, кинетика, гематит, магнетит, сера, соляная кислота, сероводород.

Цель работы – изучение гидролиза хлористого железа с различными методами.

Представлены результаты исследований по высокотемпературному гидролизу хлорида железа полученного из растворов выщелачивания хвостов руд цветных и черных металлов. Термодинамическими расчетами установлена возможность гидротермического разложения в присутствии и отсутствии кислорода в газовой фазе с образованием гематита, магнетита и вюститита.

Определено, что степень разложения возрастает с температурой с одновременным увеличением в остатке общего и двухвалентного железа. Оптимальная температура протекания процесса гидролиза 823-873 К. Степень разложения хлористого железа составляет 97,25 процент, остаточное содержание хлора 2,6 процент.

Процесс лимитируется диффузионными стадиями. При присутствии в газовой фазе сероводорода, в продуктах разложения обнаруживаются сульфиды железа, содержание которых возрастает с повышением температуры разложения и при температуре 823-873 К составляет 0,93-0,96 процент.

ANNOTATION

The thesis is presented on 30 pages of computer text, includes: 1 tables, 1 figures used literature 71.

Key words: iron chloride, thermodynamics, high-temperature hydrolysis, kinetics, hematite, magnetite, sulfur, hydrochloric acid, hydrogen sulfide.

The aim of this work is to study the hydrolysis of iron chloride with different methods.

The results of studies on high-temperature hydrolysis of iron chloride obtained from leaching solutions of non-ferrous and ferrous metal ore tailings are presented. Thermodynamic calculations have established the possibility of hydrothermal decomposition in the presence and absence of oxygen in the gas phase with the formation of hematite, magnetite and wustite.

It is determined that the degree of decomposition increases with temperature with simultaneous increase in the residue of total and bivalent iron. The optimum temperature of the hydrolysis process is 823-873 K. the Degree of decomposition of iron chloride is 97.25 percent, the residual chlorine content is 2.6 percent.

The process is limited by diffusion stages. In the presence of hydrogen sulfide in the gas phase, iron sulfides are found in the decomposition products, the content of which increases with increasing decomposition temperature and at a temperature of 823-873 K is 0.93-0.96 percent.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	9
1	Аналитический литературный обзор	10
1.1	Получение растворов хлористого железа. Травление поверхности железа соляной кислотой	10
1.1.1	Выщелачивание пиритных концентратов и штейнов цветных металлов соляной кислотой	11
1.2	Характеристика порошков оксидов железа	13
1.3	Применение оксидов железа в различных отраслях экономики	13
1.3.1	Другие области использования	14
2	Экспериментальная часть	15
2.1	Способы получения оксидов железа	15
2.1.1	Механические способы	15
2.1.2	Химическое осаждение	15
2.1.3	Гидротермические методы	15
2.1.4	Электрохимические методы	16
2.1.5	Химико-металлургический способ	17
2.2	Основные материалы, применяемые при исследованиях, приготовление исходного сырья, методика выполнения экспериментов по высокотемпературному гидролизу	18
2.3	Термодинамический анализ высокотемпературного гидролиза кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20
2.4	Изучение механизма, кинетики и условий процесса высокотемпературного гидролиза хлоридов железа	20
2.4.1	Изучение механизма, кинетики и условий процесса высокотемпературного гидролиза двухвалентного хлористого железа ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) в окислительной атмосфере	20
2.4.1.1	Технологические исследования высокотемпературного гидролиза двухвалентного хлористого железа ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) в окислительной атмосфере	21
3	Экономическая часть	24
3.1	Технико-экономические показатели	24
4	Безопасность и охрана труда	25
	Заключение	27
	Список использованных источников	28
	Приложение А	33
	Приложение Б	34
	Приложение В	35
	Приложение Г	37
	Приложение Д	40

ВВЕДЕНИЕ

В 1921 году запатентован метод получения оксидов железа, пригодных в качестве пигмента из FeCl_2 . FeCl_2 помещался на под муфельной печи и воздух, увлажненный, пропускался через нагретую до $60\text{ }^\circ\text{C}$ воду, нагревался до $250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ и подавался в печь. Наличие небольших количеств солей меди, магния, натрия, калия, олова оказывало каталитическое действие на гидролиз.

В серии Британских и Французских патентах предложен хлорный метод получения оксидов железа и серы из железосодержащих сульфидов. Оксид железа и HCl получались нагревом FeCl_2 до $250\text{ }^\circ\text{C}$ в среде воздуха или его смеси с паром. Метод разложения FeCl_2 при температуре больше его точки плавления ($673\text{ }^\circ\text{C}$) предварительно нагретым воздухом или кислородом, при этом ($830\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$) получалась крупнокристаллическая фаза оксида железа.

В 30-х годах Бэкон с сотрудниками запатентовал метод, в котором оксид железа и HCl получались при обработке FeCl_2 паром и воздухом при температуре $440\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$. В работах [1, 2] предложено использовать перегретый пар ($t = 200\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$), где для реакции $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + 2\text{HCl}$ логарифм K_p составляет $-8,8$ при $200\text{ }^\circ\text{C}$ и $-5,3$ при $350\text{ }^\circ\text{C}$. Более высокая температура будет способствовать успешности процесса, что подтверждено работой Ионина. В работах [3, 4] считается, что в практических условиях лучше использовать для гидролиза пар и воздух. Нагрев водного хлорида до $120\text{ }^\circ\text{C}$ для превращения его в моногидрат. Пишется, что окисление идет лишь после превращения хлорида в моногидрат и последняя молекула воды участвует в гидролизе.

Работы описывают метод получения оксидов железа из сульфидов растворением в HCl , обезвоживанием раствора и обработкой воздухом или кислородом при $125\text{ }^\circ\text{C}$ с получением Fe_2O_3 и HCl , идущей в оборот. Железосодержащие растворы, очищенные от цветных металлов, могут быть переработаны с получением оксидов и гидроокисей железа, металлического железа и хлорного железа.

В литературе описан ряд методов низкотемпературного выделения оксидов железа из растворов хлористого железа. Получение гидроксида железа из раствора соли двухвалентного железа введением в раствор основания со скоростью, обеспечивающей величину pH раствора $5\text{--}6$ при температуре $10\text{--}38\text{ }^\circ\text{C}$ и при подаче воздуха в пульпу.

Цель данной работы – изучение гидролиза хлористого железа с различными методами.

Основные задачи:

- Основные методы и способы получения хлористого железа.
- Термодинамический анализ высокотемпературного гидролиза кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
- Изучение механизма, кинетики и условий процесса высокотемпературного гидролиза хлоридов железа.

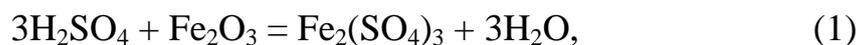
1 Аналитический литературный обзор

1.1 Получение растворов хлористого железа. Травление поверхности железа соляной кислотой

Очистка поверхности металлоизделий от оксидов металлов (окалины) и иных налетов (SiO_2 , Cr_2O_3 и др.) – важнейшая технологическая операция, осуществляемая в основном путем травления в кислотных, щелочных и иных растворах, иногда – расплавах, часто с использованием предварительного механического воздействия (разрушения) на поверхностную пленку.

В процессе травления образуются сточные воды, содержащие кислоту и продукты реакции. Сброс кислотосодержащих и железосодержащих вод без соответствующей очистки в городскую канализацию или в открытые водоемы невозможен. К сточным водам относятся отработанный травильный раствор. Помимо отработанных травильных растворов при кислотной обработке поверхности металла образуется значительное количество промывной воды, также содержащей соли металла и остатки кислоты, но в малых концентрациях.

Процесс травления ведется в водном растворе серной или же соляной кислоты. Кислоты взаимодействуют с окислами и ржавчиной по реакциям:



В Казахстане и России преимущественно продолжает применяться сернокислотное травление. На протяжении нескольких последних лет в стране идет постепенный переход на травление металлоизделий соляной кислотой вместо серной. Крупнейшие металлургические предприятия – «Магнитогорский металлургический комбинат», «Новолипецкий металлургический комбинат» завершили этот процесс. «ЧерМК «Северсталь» перевел на солянокислотное травление одну линию из трех имеющихся. Однако остается еще огромное количество малогабаритных (по расходу кислоты на травление) металлургических и металлообрабатывающих предприятий, использующих сернокислотное травление.

Кроме технологических преимуществ – высокой скорости травления, отличного качества протравленной поверхности, сравнительно малого расхода промывной воды и другие – в настоящее время на первое место выходят экологические факторы. Применение солянокислых травильных растворов позволяет обрабатывать все травильные стоки в одном регенерационном агрегате, при этом соляная кислота почти вся возвращается в производство, и в

качестве побочных образуются полностью утилизируемые продукты – оксид железа, дистиллят, раствор хлорида натрия. Именно в этом – экологическом – смысле использование солянокислого травления с последующей регенерацией стоков служит образцом при всех способах травления. Такой безотходный метод получил название «травильно-регенерационный комплекс» [5].

1.1.1 Выщелачивание пиритных концентратов и штейнов цветных металлов соляной кислотой

Начиная со второй половины XX века в связи с рядом причин (увеличением производства пиритного сырья, повышенным спросом на элементарную серу и цветные металлы и т.д.) появилось большое число предложений по переработке пиритных концентратов. Наряду со способами, предусматривающими окислительный и сульфатизирующий обжиг, высокотемпературное хлорирование огарков, имеется ряд предложений по термической диссоциации пирита и последующей гидрометаллургической переработкой разложенных концентратов. Большое внимание уделяется головной стадии процесса термической диссоциации. В работе [6] предлагается проводить диссоциацию пирита с расплавлением концентрата в факеле, предлагается плавить концентрат в электропечи, в других работах концентрат диссоциирует в печи «кипящего слоя» при температуре выше 704 °С.

Проводились исследования по изучению состава газовой фазы при термической диссоциации пирита. В работе [6] изучалась термическая диссоциация пирита в «кипящем» слое. В зависимости от условий в газовую фазу выделялось от 40 до 50 процента серы пирита, причем около 27 процент отогнанной серы взаимодействовало с продуктами сжигания топлива. В газах содержалось порядка 3 процент сероводорода, 0,5 процент сероксидов углерода, 1 процент сернистого ангидрида. В работе [7, 8] также говорится о том, что порядка 25 процент возогнанной серы взаимодействует с продуктами сжигания топлива. При плавке концентрата во взвешенном состоянии доля связанной серы достигает 40 и более процентов. Данных по составу газовой фазы при плавке пирита в неокисляющих условиях нами не выявлено.

В 1963 году Тарабаев [9] селективно растворил цинк и свинец из флотационного концентрата, в 1963 авторы [10] использовали смесь $\text{HCl} + \text{CaCl}_2$ на опытной установке для переработки Cu-Zn-Pb сульфидного концентрата.

Многие литературные источники посвящены переработке штейнов, самым дешевым способом получения H_2S является растворение бедного медного штейна в H_2SO_4 . Во многих британских патентах описана технология переработки сырого или слабо обожженного медно-никелевого штейна с получением H_2S и растворов NiCl_2 или NiSO_4 чистых от меди. Обжиг Cu-Ni штейна до содержания S=8-12 процент с последующим восстановлением газом, коксом или др. перед выщелачиванием рекомендуется другим патентом [11, 12].

Принципиальная схема переработки пирита дана в в обзоре методов получения S из сульфидного сырья. Эта схема включает один обязательный передел – удаление одного атома серы из пирита, представлена в Приложения А.

В промышленном масштабе процесс, использующий HCl для растворения применен компанией Peace River Mining и компанией Фолкалбридж.

Пирротин обладает высокой реакционной способностью из-за своей дефектной структуры. Масляницкий и Леонченкова показали, используя новейшие методы рентгеновского кристаллографического анализа, что дефектная структура пирротина объясняется наличием твердого раствора Fe₂S₃ в FeS. Его формула обычно записывается как Fe_{n-1}S_n. Они показали, что хотя пентландит не реагирует с HNCI, пирротин растворяется почти полностью за 3 часа при 100 °С. Бирюков отметил, что растворимость пирротина увеличивается с увеличением кислотности, наблюдали увеличение разложения пирротина и увеличение E_п с увеличением рН. Тарабаев и др. также наблюдали увеличение растворимости с увеличением температуры и обнаружили, что перемешивание ускоряет растворение [13].

В разработанном методе извлечения цинка из концентратов, Тарабаев и др. растворяли сульфиды в растворе, содержащем 152-267 г/л CaCl₂, 12 г/л HCl и 200 г/л NaCl. Они нашли, что скорость растворения зависит от скорости перемешивания. В последующих исследованиях Тарабаев показал, что разложение сульфидов при перемешивании в HCl увеличивается в присутствии NaCl. Действие NaCl объясняется комплексообразованием:



Из рассмотренного механизма реакции в работах [14, 15] вытекает, что для увеличения скорости растворения необходимо:

- Увеличение поверхности реакции за счет тонкого измельчения сульфидов.
- Увеличение интенсивности перемешивания для уменьшения толщины диффузионной пленки.
- Поддержание относительно высокой кислотности растворов.
- Низкое давление сероводорода над раствором.
- Наличие избытка ионов хлора для образования комплексных ионов.
- При химическом контроле имеет большое значение температура и она должна быть возможно большей.

На основании рассмотренного можно сделать выводы:

- Пирротин (природный или синтетический) более реакционно-способен, чем другие сульфиды. Возможно селективное выделение железа.

- При использовании слабых растворов HCl наблюдается индукционный период. Этого не наблюдается при использовании крепких (20 процент) растворов.

- Выбор кислоты для растворения сульфидов определяется ее способностью поддерживать неокисляющие условия (например, HCl).

Основные положения по технологическим параметрам переработки пиритсодержащего сырья, условия термического разложения концентрата, выщелачивание термически разложенных пиритных концентратов, кинетика растворения отдельных фазовых составляющих термически разложенных концентратов и штейнов подтверждаются и нашими ранее выполненными исследованиями. Установлено, что после очистки растворов от примесей меди, никеля, кобальта целесообразно получать из растворов FeCl₂ порошки оксидов железа.

1.2 Характеристика порошков оксидов железа

Оксиды железа являются одними из наиболее технически значимых оксидов переходных металлов. На сегодняшний день известно 16 фаз оксидов, гидроксидов и оксигидроксидов железа [16]. Наиболее распространенными являются оксиды FeO, Fe₃O₄ и 4 полиморфные модификации Fe₂O₃; гидроксиды Fe(OH)₂ и Fe(OH)₃; оксигидроксиды Fe₅HO₈·4H₂O и 5 полиморфных модификаций FeOOH. Эти соединения в основном имеют кристаллическую структуру, за исключением ферригидрита (Fe₅HO₈·4H₂O), который является низкокристаллическим. Оксиды обладают низкой растворимостью и яркими цветами.

Исследование наноразмерных частиц представляет огромный научный интерес благодаря широкому спектру применения таких наноматериалов. В зависимости от размера частицы принято разделять на мелкодисперсные и ультрадисперсные [17]. Мелкодисперсные частицы имеют размер от 100 до 2500 нм, в то время как диапазон размеров ультрадисперсных частиц лежит в пределах от 1 до 100 нм. Ультрадисперсные частицы, размер которых составляет от 1 до 100 нм, также называют наночастицами. Выбор такого размера – 100 нм в качестве пограничного обусловлен тем, что при снижении размера частиц ниже этой границы начинается существенное изменение физико-механических свойств материалов [18]. За счет увеличения поверхностной энергии таких частиц резко меняются прочностные и электромагнитные свойства материалов.

1.3 Применение оксидов железа в различных отраслях экономики

Материалы на основе оксидов железа получили широкое распространение в качестве катализаторов различных химических процессов. Изучалась каталитическая активность различных оксидов и гидроксидов железа при протекании реакции восстановления нитротолуола используя гидразин-

гидрат в качестве восстановителя [19]. Оксиды железа применяются для восстановления растворимого урана (VI) до урана (IV) [20]. Этот процесс позволяет извлекать восстановленные осадки урана, то есть содержащие уран (IV) или смешанные валентности, из загрязненных грунтовых вод. Такие осадки на несколько порядков хуже растворимы в воде, чем уран (VI). Восстановление урана (VI) осуществляется железом (II). В качестве катализатора реакции используется оксид или гидроксид железа (III).

Наиболее эффективными катализаторами окислительно-восстановительных реакций являются магнетит и гематит. Наночастицы оксидов железа оказываются намного эффективнее порошков микронного размера [21,22] при использовании для катализа реакции окисления углекислого газа и окислительного пиролиза биомассы [22-24]. Высокая каталитическая активность обусловлена большими значениями удельной поверхности порошков. Оксиды железа являются хорошими катализаторами процессов выделения молекулярного кислорода из воды, окисления органических молекул, выделения хлора, расщепления воды, восстановления кислорода и разложения перекиси водорода [25]. В природе оксиды железа в наноразмерном виде являются источником металлопротеинов – сложных белков, в составе которых присутствуют ионы металлов. Они накапливаются в виде ферритина в клетках животных, растений, грибов и бактерий.

1.3.1 Другие области использования

Оксиды железа также применяются для повышения эксплуатационных свойств ремонтного компаунда, таких как растекаемость, атмосферостойкость и деформационно-прочностные свойства [26].

При изготовлении литых изделий одним из основных способов повышения эксплуатационных свойств является модифицирование [27]. Нанопорошки оксидов железа, вводимые в жидкий металл, служат центрами кристаллизации.

Нанопорошки оксидов железа являются основой для изготовления гибких теплопроводящих систем [28]. Суспензию порошка оксидов железа запаивают в непроницаемую полиэтиленовую пленку. Получаемый гибкий теплопроводящий элемент располагается между процессором и охлаждаемой медной пластиной, обеспечивая непрерывный отвод тепла от процессора даже при сильной вибрации системы.

Оксиды железа применяются в системах пожаротушения [29]. Оксид железа применяется в качестве абразива, добавляемого в систему подачи воды под давлением. Струя воды пробивает отверстие в стене, обеспечивая доступ тушащего состава к очагу возгорания и не подвергая опасности спасателей. Оксиды железа выступают также в качестве доокислителей в огнетушащем составе [30].

2 Экспериментальная часть

2.1 Способы получения оксидов железа

2.1.1 Механические способы

Для измельчения порошков используются мельницы различной конструкции, как с горизонтальным, так и с вертикальным расположением барабана. Измельчение может происходить как по механизму истирания, так и за счет удара. Мощности установок и скорости вращения подвижных частей возросли, и современные установки позволяют получить порошки размером до 10 нм. Для истирания обычно используют установки с шаровыми поверхностями, а скорости вращения могут достигать 3000 об/мин.

В основе метода лежит ультразвуковое измельчение частиц в коллоидных растворах, а также крупных частиц твердого вещества в дисперсной системе. Данный метод позволяет избежать попадания истирающих материалов в конечный продукт. Однако ультразвуковое диспергирование является высокоэнергоемким процессом, что затрудняет его широкое использование.

2.1.2 Химическое осаждение

Химическое осаждение один из самых распространенных способов получения частиц оксидов железа. Основным преимуществом метода осаждения является возможность получения широкого спектра размеров наночастиц. Однако управление распределением частиц по размеру ограничено кинетическими факторами роста кристаллов. Процесс осаждения включает в себя 2 стадии – короткий и быстрый процесс зародышеобразования в пересыщенном растворе, за которым следует медленный рост зародышевых зерен за счет диффузии растворенных веществ на поверхности кристаллов. Для получения монодисперсных оксидов железа необходимо разделить эти 2 стадии, т.е. процесс роста частиц не должен сопровождаться образованием новых центров кристаллизации [31]. Контроль размеров частиц необходимо осуществлять в течение первой стадии, поскольку конечное число частиц определяется по окончании первой стадии и не меняется в процессе роста частиц. Для получения наночастиц заданных размеров и форм необходимо учитывать влияние большого числа факторов, таких как водородный показатель pH, температура, химический состав исходных солей (хлориды, сульфаты, нитраты), соотношение ионов железа (II) и железа (III) [32-37].

2.1.3 Гидротермические методы

В основе гидротермических методов лежат гетерогенные реакции кристаллизации веществ из высокотемпературных водных растворов при повышенных давлениях в присутствии растворителей. Рост кристаллов

происходит в специальных сосудах высокого давления – автоклавах, в которых происходит смешение водных растворов реагентов. Определенные условия гидротермической обработки солей железа позволяют получать различные оксиды железа. Гидротермическая реакция получения гетита и гематита из аморфного гидроксида железа (III) протекает в интервале температур 100-200 °С при различных значениях рН раствора. В интервале значений рН 8,0-10,0 образуется гетит и гематит. Более высокие значения рН 10,5-10,8 способствуют синтезу гетита, а при более низких рН продуктом реакции является только гематит [38]. Процесс дегидратации гетита до гематита в нейтральной и слабощелочной среде можно наблюдать при температуре около 150 °С. Впервые исследование скорости кристаллизации аморфного гидроксида железа (III) в реакционной смеси было проведено при помощи порошковой рентгеновской дифракции [39]. В работе [40] был рассмотрен низкотемпературный ультразвуковой способ получения гетита с использованием нанопорошков железа при температуре 85 °С. Гидротермическая обработка раствора хлорида железа в течение 20 часов при температуре 130-150 °С в присутствии порошка железа и мочевины привела к образованию стержневидных частиц магнетита длиной около 80 нм и шириной около 40 нм [41]. За счет варьирования показателя рН в интервале от 3 до 10 и увеличения температуры реакции до 180 °С удалось получить частицы гематита различной формы и размеров [42, 43]. Размер частиц уменьшался с увеличением значений рН.

Использование в качестве исходного сырья хлорида железа описано в работах [44-49]. Хлорид железа является нетоксичным и более дешевым веществом по сравнению с ПКЖ и ацетилацетонатом железа. Продукты термического разложения, как правило, растворимы в органических веществах (гексан, толуол). Требуется сложная последующая обработка, чтобы сделать эти кристаллы растворимыми в воде, что ограничивает их применение, например, в биомедицине. В работе [48] в качестве прекурсора использовался шестиводный хлорид железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Было отмечено, что размер и форма полученных наночастиц оксида железа зависят от времени выдерживания хлорида железа в 2-пирролидоне ($\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$).

Недостатками гидротермических способов получения оксидов железа являются высокая стоимость и сложность оборудования для проведения реакций, а также использование дорогих и токсичных компонентов реакции, таких как, например, пентакарбонил железа.

2.1.4 Электрохимические методы

Электрохимические способы получения заключаются в электролизе растворов электролитов с выделением вещества на помещенных в раствор электродах, через которые пропускается электрический ток.

К известным способам получения нанодисперсных порошков оксида железа относится синтез в щелочном электролите [50]. В качестве электролита

используется 17 М раствор гидроксида натрия. На железные электроды, помещенные в электролит накладывается переменный синусоидальный ток. Максимальная скорость получения порошка данным способом была получена при плотности тока 2,5 А/см² и частоте 20 Гц. Температура электролита составляла 70 °С. Удельная поверхность частиц порошка оксида железа, измеренная методом БЭТ, составляет 90 м²/г, а частицы имеют плоскую форму. Такой способ получения является более эффективным по сравнению с методом «мокрого» сжигания [51]. Порошки, полученные описанным способом применяются в каталитическом синтезе углеродных наноматериалов в качестве исходного компонента катализатора.

Использование железного электрода для получения наночастиц маггемита электрохимическим способом описано также в работе [52]. Электроды помещались в водный раствор диметилформамида (ДМФА) с добавлением катионных ПАВ. Размер частиц составлял от 3 до 8 нм и контролировался плотностью тока.

Данный способ получения является экологически чистым. К недостаткам относятся относительно высокие затраты электроэнергии и высокая стоимость реагентов.

2.1.5 Химико-металлургический способ

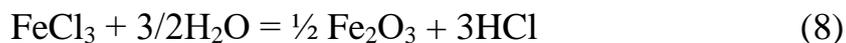
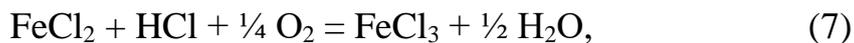
Процесс Nardac-Aman. Заключительная стадия предыдущего процесса – обжиг в распыленном состоянии является результатом развития процессов, описанных в работе [53-64]. Первоначально установка представляла из себя противоточный газожидкостный реактор, отапливаемый газовыми или мазутными горелками. Плавленный гидраты или концентрированные водные растворы MgCl₂, CaCl₂, FeCl₂, FeCl₃, MgSO₄, FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃ атомизировались (диспергировались) в нем.

Гидролиз с образованием оксидов и кислоты проходил при температуре 1200 °С в потоке инертного газа, паров воды, их смеси. При вспыскивании раствора в реактор FeCl₂ кристаллизуется. Вода и HCl быстро удаляются, а частицы FeCl₂ быстро прогреваются и гидролизуются. При температуре отходящих газов 300-400 °С HCl – влажный, не агрессивный газ и специальные материалы для реактора не требуются.

После улавливания частиц окислов в циклоне, хлористый водород из газов извлекается абсорбере в виде соляной кислоты концентрацией 20 процент (по весу). Используя противоток в нескольких колоннах, можно получить 36 процент HCl.

Процесс Стилко. Примерно, в то же время (1965 г.) система регенерации HCl была использована компанией Steel Company of Canada, Канада в Гамильтоне. В этом процессе продукты сжигания топлива отделены от продуктов реакций. Поступающий травильный раствор подвергается выпариванию в атмосфере воздуха во вращающейся обогреваемой стальной

печи. При этом FeCl_2 окисляется до FeCl_3 , который затем вступает в реакцию с перегретым паром с получением Fe_2O_3 и HCl .



Процесс Лурги. В августе 1966 г. процесс регенерации HCl был освоен фирмой Лурги в Германии. Травильные растворы после предварительного упаривания подвергались гидролизу в КС. Растворы обогащаются с 13 до 20 процента FeCl_2 . Материал слоя – песок. $t_{\text{КС}} = 800$ °С. Оксиды обладают хорошей объемной плотностью и очень низким содержанием хлора.

Турбулентный процесс. Процесс предложен для переработки травильных растворов, содержащих от 0,5 до 11 процент HCl и до 35 процент FeCl_2 . В Европе работает 8 заводов, использующих этот способ. К основному оборудованию относится – высоко-турбулентный реактор, воздухонагреватель, электрофильтр, абсорбционная колонна. Раствор, распыляемый в верхней части реакционной зоны, быстро обезвоживается в потоке газов. Продукты реакции, выводимые при температуре, примерно, 600 °С уносятся из реактора, примерно, за 1/9 секунды. Горячие газы идут в воздухонагреватель, где охлаждаются до температуры, при которой продукты реакции не разъедают стальные детали в электрофильтре. Частицы оксидов удаляются из потока газов, нагрев до 400 °С в электрофильтре, а в адиабатической абсорбционной колонне получается соляная кислота концентрацией 18-20 процента.

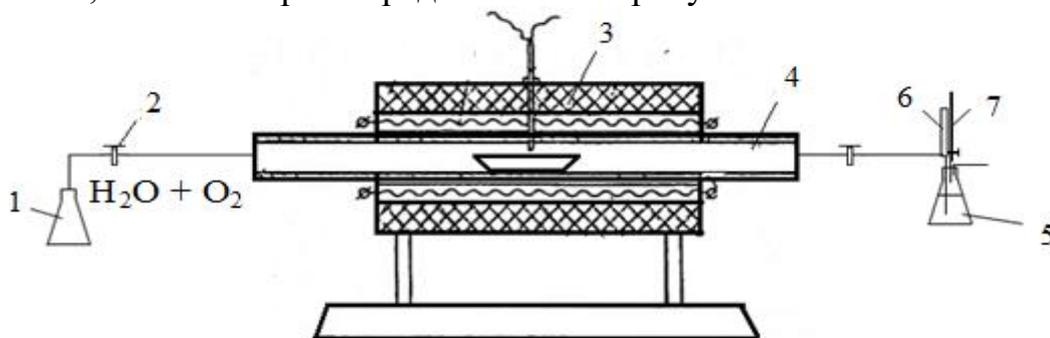
2.2 Основные материалы, применяемые при исследованиях, приготовление исходного сырья, методика выполнения экспериментов по высокотемпературному гидролизу

Основные материалы, применяемые при исследованиях:

- Растворы хлористого железа;
- Хлорид железа (III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки Х.Ч.;
- Стружка металлического железа;
- Моногидрат лимонной кислоты;
- Соляная кислота HCl марки А;
- Едкий натрий NaOH марки ОСЧ;
- Цинк металлический Zn ;
- Дистиллированная вода ГОСТ 6709 – 72;
- Азот чистый.

Подготовка кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ для процесса высокотемпературного гидролиза. Полученные растворы FeCl_2 [65,66] подвергался очистке от примесей и цветных металлов, упариванию до появления первых кристаллов, его помещали в водяную баню и при температуре 313 К проводили процесс кристаллизации. Полученные кристаллы отфильтровывали от маточника при

помощи воронки Бюхнера с вакуумным насосом. Отфильтрованные образцы гидроксида железа сушились в вакуумном сушильном шкафу в течение 3 часов при температуре 60 °С. Методика выполнения экспериментов по высокотемпературному гидролизу. Высокотемпературный гидролиз проводили на установке, схема которого представлена на рисунке 1.



1 – парогенератор; 2 – стеклянный кран; 3 – печь; 4 – реакционная кварцевая труба; 5 – кислотосборник; 6 – холодильник; 7 – бюретка с раствором NaOH.

Рисунок 1 – Схема установки для гидротермического разложения хлористого железа

Навеска кристаллов хлористого железа устанавливалась в алуноводной лодочке в реакционную трубу (3). С обоих концов труба закрывалась резиновыми пробками с отверстиями для ввода пара и для отвода газов из реакционного пространства. В одно из отверстий в пробке вставлялась термопара в кварцевом чехле.

По достижении в реакционной зоне заданной температуры лодочка с навеской хлорида вдвигалась в зону заданной температуры под горячий спай термопары. Разложение проводилось в токе пара, который подавался в реакционную трубу из парогенератора (1). Паропровод от испарителя до реакционной трубы обогревался для предотвращения конденсации пара.

Масса навески кристаллов хлористого железа при изучении механизма и кинетики составляла 5 грамм, при выполнении технологических опытов 20 грамм. На протяжении опыта температура в реакционной зоне поддерживалась постоянной с точностью ± 5 °С. При достижении заданной температуры включалась подача пара в реакционную зону, и начинался отсчет продолжительности опыта.

Образующиеся в процессе газы отводились в холодильную установку. Из холодильника раствор с комнатной температурой поступал в кислотосборник – стеклянную колбу.

Расчет степени разложения непрерывно определялся по количеству образовавшейся соляной кислоты. Полученные в результате гидролиза порошки окисленного железа были подвергнуты комплексной аттестации их свойств [64, 67, 68, 69-71].

2.3 Термодинамический анализ высокотемпературного гидролиза кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Предварительными исследованиями установлено, что в результате одностадийного высокотемпературного гидролиза кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в присутствии окислителя кислорода воздуха образуются порошки смешанного состава (магнетит:гематит). На основании термодинамического анализа и результатов рентгенофазовых исследований полученных порошков (описанных в главе технологические исследования высокотемпературного гидролиза кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) выполним обоснование результирующей реакции принятой за основу в опытах по высокотемпературному гидролизу кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Термодинамика основных реакций одностадийного высокотемпературного гидролиза кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ представлена в Приложении Б [64, 67, 68].

Полученные результаты расчета позволяют предположить два механизма протекания результирующей реакции 7:

1-й механизм - при высокотемпературном гидролизе $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в окислительной атмосфере возможно образование, магнетита (реакция 1), гематита (реакция 2), так и FeCl_3 (реакция 3), который будет гидролизоваться до гематита (реакция 4). Отсюда следует, что в присутствии кислорода результирующей реакцией высокотемпературного гидролиза $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ будет реакция 7, с получением смеси порошков магнетита и гематита, соляной кислоты и водяных паров;

2-й механизм - при высокотемпературном гидролизе $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в окислительной атмосфере возможно образование, магнетита и FeCl_2 (реакция 5 неполное разложение), далее при полном разложении FeCl_2 полученный магнетит окисляется кислородом воздуха до гематита (реакция 6). Также отсюда следует, что в присутствии кислорода результирующей реакцией высокотемпературного гидролиза $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ будет реакция 7, с получением смеси порошков магнетита и гематита, соляной кислоты и водяных паров.

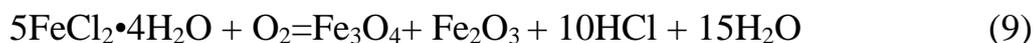
Как и по первому механизму, так и по второму, конечными продуктами высокотемпературного гидролиза кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ являются смесь порошков магнетита и гематита, соляной кислоты и водяных паров. Механизм протекания процесса высокотемпературного гидролиза будет раскрыт в главе технологические исследования высокотемпературного гидролиза кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

2.4 Изучение механизма, кинетики и условий процесса высокотемпературного гидролиза хлоридов железа

2.4.1 Изучение механизма, кинетики и условий процесса высокотемпературного гидролиза двухвалентного хлористого железа ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) в окислительной атмосфере

Так как процесс высокотемпературного гидролиза планируется осуществлять в печи кипящего слоя, исследования по высокотемпературному гидролизу выполнены в присутствии кислорода воздуха.

На основании термодинамического анализа и рентгенофазовых исследований за основу изучения механизма, кинетики и определение условий процесса высокотемпературного гидролиза принята реакция:



Результаты разложения кристаллов хлористого железа $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ от температуры и продолжительности представлена в Приложение В [67].

Степень разложения кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ непрерывно определялась по количеству образовавшейся соляной кислоты. Повышение температуры высокотемпературного гидролиза $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ выше 803 К заметного влияния на степень разложения не оказывает. При 803 и 903 К практически полное разложение $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ происходит за 40 минут. Понижение температуры до 703 К увеличивает время разложения до 180 минут. При более низкой температуре 603 К за 180 минут степень разложения составила только 44,46 процента (представлено в Приложение В, рисунок В.1).

Полученные результаты обработаны по топокинетическому уравнению Ерофеева – Колмогорова $\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}$ [130]. В координатах $\lg[-\ln(1-\alpha)] - \lg t$ (представлено в Приложение В, рисунок В.2), полученные результаты удовлетворительно укладываются в прямую линию, что указывает на топохимический характер реакции и свидетельствует о том, что зародышеобразование новой фазы и ее рост протекает на поверхности кристаллов хлоридов железа. Зависимость константы скорости реакции от температуры подчиняется уравнению Аррениуса - в координатах $\lg K - 1/T$ результаты удовлетворительно укладываются на прямую линию (представлено в Приложение В, рисунок В.3). Кажущаяся энергия активации процесса высокотемпературного гидролиза $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ равна $E = 9,732$ кДж/моль.

Температурные коэффициенты констант скоростей реакций $\gamma = K_{t+10}/K_t$, рассчитанные по уравнению $\lg \gamma = 2E/T^2$, равны: $\gamma_{603-703} = 2,13$; $\gamma_{703-803} = 2,74$; $\gamma_{803-903} = 1,35$. Значения кажущихся энергий активации и температурных коэффициентов скоростей реакций показывают, что при всех изученных температурах скорость процесса разложения лимитируется скоростью подвода паровоздушной смеси к зоне реакции – процесс протекает в диффузионной области.

2.4.1.1 Технологические исследования высокотемпературного гидролиза двухвалентного хлористого железа ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) в окислительной атмосфере

Согласно кинетическим исследованиям практически полное разложение $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ достигается при температуре 803-903 К за 40 минут.

Технологические исследования проводились по той же методике, что и кинетические, процесс осуществляли при температурах 603, 703, 803, 903 К и продолжительности 40 мин, масса навески кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ составляла 20 граммов.

На полученных порошках с целью установления их состава выполнены рентгенофазовые анализы. В работе использовался рентгенофазовый дифрактометр XPertMPDPRO (PANalytical) и дифрактометр ДРОН-3 с $\text{CuK}\alpha$ – излучением, β -фильтр. Рентгеновские дифрактограммы образцов, снятые при комнатной температуре представлены в Приложение Г, на рисунках Г.1-4. Межплоскостные расстояния и фазовый состав образцов представлены в Приложение Г, в таблицах Г.1-4. Результаты полуколичественного РФА сведены представлены в Приложение Д, в таблице Д.1. Результаты (Приложение Д, в таблице Д.1) показывают, что при температурах гидролиза 603-803 К в порошке обнаруживается хлорид железа содержание которого снижается с 71,5 процента до 6,5 процента. При температуре 903 К хлорид железа не обнаруживается. Содержание магнетита с повышением температуры возрастает от 28,5 процента до 62 процента. При температуре 803 К в порошке обнаруживается гематит и при увеличении температуры процесса до 903 К содержание его растёт от 32 процента до 37,7 процента [67].

Полученные результаты рентгенофазовых анализов и приведенные ранее рассуждения о поведении компонентов (в главе термодинамический анализ $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) позволяют установить механизм протекания высокотемпературного гидролиза $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в окислительной атмосфере:

- при температурах 603, 703 К и продолжительности высокотемпературного гидролиза в течении 40 минут, в присутствии кислорода воздуха происходит неполное разложение кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ не более 60 процента. В продуктах реакции устойчивой оксидной фазой является магнетит, что объясняется высокой скоростью выделения паров соляной кислоты, которая блокирует доступ кислорода к поверхности образованного магнетита, процесс протекает по реакции:



С повышением температуры высокотемпературного гидролиза 803, 903 К и при сохранении остальных параметров процесса, происходит полное разложение кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ скорость выделения паров соляной кислоты снижается и кислород воздуха вступает в контакт с оксидной фазой магнетита, который частично диссоциирует до гематита по реакции:



Суммарная реакция высокотемпературного гидролиза с учетом полного разложения $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имеет вид:



Технологическими исследованиями установлено, что полное разложение кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ достигается при температуре 903 К.

Полученные порошки оксидов железа подвергались различным физико-химическим анализам результаты, которых описаны в главе изучение состава полученных порошков оксидов железа физико-химическими методами.

3 Экономическая часть

3.1 Техничко – экономические показатели

Таблица 3.1 – Техничко-экономические показатели

Показатели	Значения
Капитальные затраты на оборудование, тг	340000
Затраты на исследования, тг	195876,3
Заработная плата и начисления, тг	120000
Накопления на исследования, тг	121176
Накопления на исследования за 1 год, тг	133293
Накопления на исследования за 2 год, тг	146623
Стоимость проекта, тг	317052,3
Стоимость проекта за 1 год, тг	329169,3
Стоимость проекта за 2 год, тг	342499,3
Срок окупаемости, г.	5
10%-ная рентабельность за год, тг	32916,99
10%-ная рентабельность за второй год, тг	29264,74

Расчеты экономических затрат показали, что основную часть затрат составляют капитальные затраты и затраты на заработную плату исполнителей научно-исследовательской работы. Экономический эффект при 10 %-ной рентабельности работы по результатам первого года может составить – 32916,99 тенге, по результатам второго года – 29264,74 тенге. Срок окупаемости научно-исследовательской работы в этих условиях составит 5 лет.

4 Безопасность и охрана труда

Трудовое законодательство Республики Казахстан основывается на Конституции Республики Казахстан и состоит из Трудового кодекса, законов Республики Казахстан и иных нормативных правовых актов Республики Казахстан. Если международным договором, ратифицированным Республикой Казахстан, установлены иные правила, чем те, которые содержатся в настоящем Кодексе, то применяются правила международного договора. Международные договоры, ратифицированные Республикой Казахстан, к трудовым отношениям применяются непосредственно, кроме случаев, когда из международного договора следует, что для его применения требуется издание закона [72].

Целью трудового законодательства Республики Казахстан является правовое регулирование трудовых и иных отношений, непосредственно связанных с трудовыми, направленное на защиту прав и интересов сторон трудовых отношений, установление минимальных гарантий прав и свобод в сфере труда.

Задачами трудового законодательства Республики Казахстан является создание необходимых правовых условий, направленных на достижение баланса интересов сторон трудовых отношений, экономического роста, повышение эффективности производства и благосостояния людей.

Для обеспечения безопасности работы на предприятиях, в организациях с работниками проводится инструктаж. Инструктаж подразделяется на вводный инструктаж и инструктаж на рабочем месте (агрегатный), который делится на: а) первичный; б) повторный; в) внеочередной.

Профилактика профессиональных и профессионально обусловленных заболеваний – система мер медицинского (санитарно-эпидемиологического, санитарно-гигиенического, лечебно-профилактического и т.д.) и не медицинского (государственного, общественного, экономического, правового, экологического и др.) характера, направленных на предупреждение несчастных случаев на производстве, снижение риска развития отклонений в состоянии здоровья работников, предотвращение или замедление прогрессирования заболеваний, уменьшение неблагоприятных последствий. Развитие многих профессиональных заболеваний и профессионально обусловленных заболеваний зависит от комплексного взаимодействия повреждающих факторов и от качества трудовой жизни. Все работники должны приобретать гигиенические знания и навыки, выполнять нормы и требования, обеспечивающие безопасность труда.

При организации строительной площадки, размещении участков и рабочих мест, проездов, проходов необходимо установить опасные для людей зоны. Под опасной зоной понимают часть пространства, в которой действуют постоянно или возникают периодически факторы, создающие угрозу жизни и здоровью работающих. Опасные зоны обозначаются знаками безопасности и надписями установленной формы. Все опасные для людей зоны разделяются на две группы: зоны с постоянно действующими производственными факторами,

зоны с потенциально действующими опасными производственными факторами [72].

Эстетическая оценка конструируемого предмета (пространства), производимая в ходе самого функционального проектирования и конструирования, контролирует на каждом этапе правильность принятого решения и служит надежной гарантией высокого уровня функционального совершенства конечного результата. Красота становится своеобразным инструментом технического и технологического творчества. Вместе с тем, включение эстетического критерия в проектирование позволяет рассматривать предмет деятельности не только с точки зрения узко утилитарного интереса, но и в широком социальном и культурно - историческом контексте, соотносить этот предмет как целостность с другими предметами, т.е. рассматривать его как социокультурную ценность. Эстетическая оценка поэтому всегда целостный по своей природе критерий совершенства того или иного произведения (предмета).

Пожарную безопасность на участках работ и рабочих мест следует обеспечивать в соответствии с требованиями Технического регламента «Общие требования к пожарной безопасности» от 16 января 2009 года № 14. В зданиях должны быть предусмотрены конструктивные, объемно-планировочные и инженерно-технические решения, обеспечивающие в случае пожара [72].

Средства индивидуальной защиты работающих находят широкое применение. Во многих случаях их использование является обязательным и необходимым. Индивидуальная защита имеет вспомогательный характер и ее никак нельзя подменить техническими мероприятиями по обеспечению нормальных условий труда. Спецодежда служит для защиты работающего от неблагоприятных воздействий различных сред, не нарушая при этом нормального функционирования организма.

К индивидуальным средствам защиты относятся приборы и приспособления для защиты дыхания, зрения, слуха, головы, рук, ног, кожи. Для защиты от вредных веществ основное значение имеют средства индивидуальной защиты органов дыхания, спецодежда, спецобувь, средства защиты рук [72].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Солянокислотное выщелачивание является перспективным методом при переработке некондиционного сырья.

Термодинамические расчеты реакций разложения хлористого железа показывают, что в результате гидротермического разложения возможно образование FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , с повышением температуры от 573 до 873 К термодинамическая вероятность разложения хлористого железа увеличивается.

Оптимальная температура процесса гидротермического разложения составляет 823 – 873 К, продолжительность 40 минут. Степень разложения хлористого железа при этом – 97,25 процента;

Процесс гидротермического разложения подчиняется топокинетическим закономерностям; константы скорости равны 0,025 /мин и 0,08 /мин; кажущаяся энергия активации – 137327 Дж/моль; коэффициенты константы скорости реакции равны $\gamma_{673} = 1,327$, $\gamma_{773} = 1,288$; процесс протекает в диффузионной области.

В случае присутствия в газовой фазе сероводорода с парциальным давлением 5066 – 20265 Па (0,05 – 0,2 атм.), происходит сульфидирование образующихся оксидов железа, и содержание серы в продуктах разложения при температуре 823 – 873 К достигает 0,93-0,96 процента.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Луганов В.А., Спитченко В.С., Григорьев А.И. Осаждение никеля и кобальта из железистых растворов. // Научные труды КазПТИ. - 1967. - No 27. - С. 23-26.
- 2 Ионин М.В., Казакова А.А., Никитина В.Г. Гидролиз хлоридов железа в парах воды. // Журнал прикладной химии. - 1962. - Вып. 35. - С. 800-902.
- 3 Ремонд Ж. Приготовление соляной кислоты и хлоридных полупродуктов. Три новых раствора. // Рев. Про. Хим. 64. - 1961. - Вып. 8. - С. 37-41.
- 4 Браун К.М. Высококчистые окислы железа из солянокислых травильных растворов. // АИМЕ Конф.Серия. 49, под ред. Т.Р. Янгрехана. - Нью-Йорк. - 1967. - С. 93-104. 112 Дмитриев А.Н. Прогнозы и развитие промышленных нанопорошков // Труды 1 Конгресса РосНАНО. - М.: 2014. - С. 86-99.
- 5 Mohapatra M., Anand S. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides // International Journal of Engineering, Science and Technology. – 2010. - Vol. 2, No. 8. - pp. 127-146.
- 6 Rahman M.M., Khan S.B., Jamal A., Faisal M., Aisiri A.M. Iron oxide nanoparticles // Nanomaterials, INTECH Open Access Publisher. - 2011. - pp. 43-66.
- 7 Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения: учебное пособие. –М.: АгроПрессДизайн, 2007. –125 с.
- 8 Miyata, T., Ishino, Y., Hirashima T. Catalytic reduction of aromatic nitro compounds with hydrazine hydrate in the presence of iron(III) oxide hydroxide // Synthesis. - 1978. - pp. 834-835.
- 9 Jung J.-H., Dempsey B.A., Burgos W.D. Reduction of U(VI) by Fe(II) in the presence of hydrous ferric oxide and hematite: Effects of solid transformation, surface coverage, and humic acid // Water Research.- 2008. V. 42. - pp. 2269-2277.
- 10 Walker J.S., Stragauzzi G.I., Manogue W.H., Schuit G.C.A. Carbon monoxide and propene oxidation by iron oxides for auto-emission control // J. Catal., 1988. - V. 110. - pp. 298-309.
- 11 Li P., Miser D., Rabiei S., Yadav R., Hajaligol M.R. The removal of carbon monoxide by iron oxide nanoparticles // Appl. Catal. B: Environ, 2003. - V. 43. - pp. 151-162.
- 12 Li P., Shin E.J., Miser D., Hajaligol M.R., Rasouli F. In: Nanotechnology in Catalysis Kluwer Academic/Plenu, New York. - 2004. - pp.515.
- 13 Shin E.J., Hajaligol M.R., and Rasouli F. Heterogeneous cracking of catechol under partially oxidative conditions // Fuel. - 2004. - V. 83, No.11-12. - pp. 1445-1453.
- 14 Wang C., Diamon H., Sun S. Dumbbell-like Pt-Fe₃O₄ nanoparticles and their enhanced catalysis for oxygen reduction reaction // Nano Letters. – 2009. - No 4 V. 9. - pp. 1493-1496.
- 15 Elizabeth P. Nanotechnology yields transparent magnet-tiny iron oxide particles become more transparent than in bulk form – brief article // Science News, 1992, July 11.

- 16 Sreeram K.J., Indumathy R., Rajaram A., Nair B.U., Ramasami T. Template synthesis of highly crystalline and monodisperse iron oxide pigments of nanosize // *Materials Research Bulletin*. - 2006. - V.41, No.10. - pp. 1875-1881.
- 17 Горбик П.П., Абрамов Н.В., Петрановская А.Л., Турелик М.П., Пилипчук Е.В., Оранская Е.И., Кончиц А.А., Шевченко Ю.Б. Синтез и свойства магнитных жидкостей на основе наноразмерного Fe₃O₄ // *Поверхность*. - 2011. - Т. 3, №18. - с. 245-257.
- 18 Алексашкин И.В., Першина Е.Д., Каздобин К.А. Оптимизация условий синтеза магнитной жидкости // *Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология. Химия»*. - 2010. - Т. 23 (62), No 3. - С. 227-235.
- 19 Бакунов А.С., Горкунов Э.С., Щербинин В.Е. Магнитный контроль: учеб. пособие / под общ. ред. В.В. Ключева. М.: Издательский дом «Спектр», 2011. – 192 с.
- 20 Streat M., Hellgardt K., Newton N.L.R. Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment. Part 1. Preparation and physical characterization // *Process Safety and Environmental Protection*. - 2008. - V. 86. - pp. 1-9.
- 21 Новоселова С.Н., Углова Т.К. Повышение эксплуатационных свойств ремонтного компаунда модификацией его наночастицами оксида железа // *Ползуновский вестник*. - 2010. - No 3. - С. 130-132.
- 22 Фолманис Г.Э. Разработка химико-металлургического способа получения ультрадисперсных порошков железа и их применение в отраслях экономики: Автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.16.06; [Место защиты: ИМЕТ РАН]. – М., 2000. – 30 с.
- 23 Голев С.А., Рыжов А.А. О некоторых новых средствах тушения различных веществ и материалов // *Современные технологии обеспечения гражданской обороны и ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций*. – 2015. - Т. 2, No 1. - С. 183-184.
- 24 Патент РФ No2477162. Аэрозольобразующий состав (АОС) и средство объемного пожаротушения / Куцель В.В; опубл. 10.03.2013, Бюл. No 7.
- 25 Reimer P., Weissleder R. Development and experimental use of receptor specific MRcontrast media // *Radiology*, 1996, V. 36, pp. 153-163.
- 26 Arbab A.S., Bashaw L.A., Miller B.R., Jordan E.K., Lewis B.K., Kalish H., Frank J.A. Synthesis of complexable fluorescent superparamagnetic iron oxide nanoparticles (FL SPIONS) and its cell labeling for clinical application // *Radiology*. - 2003. - V. 229. - pp. 838-846.
- 27 Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine // *J. Phys. D Appl. Phys.* - 2003. V. 36. - pp. 167-181.
- 28 Цуцуран В. И., Петрухин Н. В., Гусев С. А. Военно-технический анализ состояния и перспективы развития ракетных топлив: Учеб. - М.: МО РФ, 1999. – 332 с.
- 29 Попок В.Н., Попок Н.И., Савельева Л.А., Синогина Е.С. Влияние ультрадисперсных порошков на горение конденсированных систем на основе нитрат аммония // *Ползуновский вестник*. - 2007. - No 3. - С. 91-97.

- 30 Каплуненко В.Г., Косинов Н.В., Бовсуновский А.Н., Черный С.А. Нанотехнологии в сельском хозяйстве // *Зерно*. - 2008. - No 4. - С. 46-54.
- 31 Itoh H., Sugimoto T. Systematic control of size, shape, structure, and magnetic properties of uniform magnetite and maghemite particles // *J. Colloid Interf. Sci.* - 2003. - V. 265, No.2. - pp. 283-295.
- 32 Thapa D., Palkar V.R., Kurup M.B., Malik S.K. Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route // *Mater. Lett.* - 2004. - V. 58. - pp. 2692-2694.
- 33 Tominaga M., Matsumoto M., Soejima K., Taniguchi I. Size control for two-dimensional iron oxide nanodots derived from biological molecules // *J. Colloid Interf. Sci.* - 006. - V. 299, No.2. - pp.761-765.
- 34 Никифорова Е.Ю., Килимник А.Б. Синтез ультрамикродисперсного железо-никелевого порошка электрохимическим способом // *Вестник ТГТУ*. - 2012. - Т. 18. - С. 65-67.
- 35 Ткачев, А.Г. Разработка технологии и оборудования для промышленного производства наноструктурных углеродных материалов: дис. д-ра техн. наук: 05.17.08, 05.02.03: защищена 1605.08 / А.Г. Ткачев. – Тамбов, 2008. – 374 с.
- 36 Zhang Z., Zhang Q., Xu L., Xia Y. Preparation of nanometer γ -Fe₂O₃ by an electrochemical method in non-aqueous medium and reaction dynamics // *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*. - 2007. - V.37. - pp. 53–56.
- 37 Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Коллоидно-химические аспекты нанохимии – от Фарадея до Пригожина // *Вестник Московского Университета. Сер. 2. Химия*. - 2001. - Т. 42, No5. - С. 300-305.
- 38 Veintemillas-Verdaguer S., Bomati-Miguel O., Morales M.P. Effect of the process conditions on the structural and magnetic properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles produced by laser pyrolysis // *Scr. Mater.* - 2002. - V.47. - pp. 589-593.
- 39 Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986. – 367 с.
- 40 Veintemillas-Verdaguer S., Morales M. P., Serna C. J. Effect of the oxidation conditions on the maghemites produced by laser pyrolysis // *Appl. Organomet. Chem.* - 2001. - V. 15. - pp. 365-372.
- 41 Morales M.P., Bomati-Miguel O., Perez de Alejo R., Ruiz-Cabello J., Veintemillas-Vendaguer S., Ogrady K. Contrast agents for MRI based on iron oxide nanoparticles prepared by laser pyrolysis // *J. Magn. Magn. Mater.* - 2003. - V. 266. - pp. 102-109.
- 42 Veintemillas-Vendaguer S., Morales M.P., Bomati-Miguel O., Batista C., Zhao X., Bonville, P., Perez de Alejo, R., Ruiz-Cabello J., Santos M., Tendillo-Cortijo J., Ferreiros J. Colloidal dispersions of maghemite nanoparticles produced by laser pyrolysis with applications as NMR contrast agents // *J. Phys.* - 2004. - V.37. - pp.2054-2059.
- 43 Bomati-Miguel O., Mazeina L., Navrotsky A., Veintemillas-Verdaguer S. Calorimetric study of maghemite nanoparticles synthesized by laser-induced pyrolysis // *Chem. Mater.* - 2008. - V. 20. - pp. 591–598.

- 44 Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь–гель технологии нанодисперсного кремнезема // М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. - 208 с.
- 45 Handbook of Sol–Gel Science and Technology, Volume I, Sol–gel Processing / Volume editor H. Kozuka. - New York: Kluwer Academic Publishers. – 2005. - P. 680.
- 46 Максимов А. И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь–гель–технологии нанокompозитов // СПб.: ООО «Техномедиа», Изд–во «Элмор», 2007. – 255 с.
- 47 Christensen A.N. Hydrothermal preparation of goethite and hematite from amorphous iron (III) hydroxide // Acta Chem. Scand. - 1968. - V. 22. - pp. 1487–1490.
- 48 Christensena A.N., Jensenb T.R., Christian R.H., DiMasi B.E. Nano size crystals of goethite, α -FeOOH: Synthesis and thermal transformation // J. Solid State Chem. - 2007. - V. 180. - pp. 1431–1435.
- 49 Chen D., Xu R. Iron oxide synthesis using a continuous hydrothermal and solvothermal system // Mater. Res. Bull. - 1998. - V. 33. - pp. 1015-1021.
- 50 Yitai Q., Yi X., Chuan Jing H., L., Zuyao C. Hydrothermal preparation and characterization of ultrafine magnetite powders // Mat. Res. Bull. - 1994. - V. 29. - pp. 953-957.
- 51 Sahu K.K., Rath C., Mishra N.C., Anand S., Das R. P. Microstructural and magnetic studies on hydrothermally prepared hematite // J. Colloid Interf. Sci. - 1997. - V. 185, No. 2. - pp. 402-410.
- 52 Li Y., Liao H., Y. Qian. Hydrothermal synthesis of ultrafine α -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ powders // Mat. Res. Bull. - 1998. - V. 33. - pp. 841-844.
- 53 Дмитриев А.Н. Прогнозы и развитие промышленных нанопорошков // Труды 1 Конгресса РосНАНО. - М.: 2014. - С. 86-99.
- 54 Tananaev, I.G., Baldokhin, Yu.V. etc. Study of the nanostructures obtained by low-temperature hydrogen reduction of iron hydroxide. // Doklady Physics. - 2011. - Vol. 56, Issue 2 - pp.105-108.
- 55 Форвард Ф.А., Уоррен И.Х. Извлечение металлов з сульфидных руд мокрым способом. – Москва: Металлургия, 1960. - С. 137-164.
- 56 Патент 257.256 Канада. Переработка руд, содержащих сульфиды свинца, серебра, меди. / Кристепсен Н.С. заявлено 13.08.1996; опубл. 03.01.1997.
- 57 Тарабаев С.И. Извлечение цинка из концентратов солянокислотным методом. // Вестник АН КазССР. -1963. - No 3. - С. 41-45.
- 58 Zinkle S.J., Busby J.T.. Materials Today // JOM. – 2011. - pp.12-19.
- 59 Novikov V.P., Pan'kov V.V. and Kunitskii L.I. Preparation of Nickel, Iron, and Cobalt Nanopowders via Reduction of Salts with Sodium Dissolved in Liquid Ammonia // Inorganic Materials. - 2004. - Volume 40, Number 8. - pp. 809-814.
- 60 Paneva D., Zaharieva K., Grabis J., Mitov I., Vissokov G. Plasma synthesis, Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction studies of nanosized iron oxides. // Hyperfine Interactions. – 2010. - Volume
- 61 Numbers 1-3. - pp. 265-272. 120 Обзор рынка железного купороса (сульфата железа) в странах СНГ/ www.infomine.ru

- 62 Чепуштанова Т.А., Луганов В.А., Мотовилов И.Ю., Гусейнова Г.Д. Комплексная переработка бедных окисленных никелевых руд с получением порошков оксидов железа // XIV Российская международная конференция «Физико-химия и технология неорганических материалов». – М.: ИМЕТ РАН 17-20 октября 2017 г. - С.303-304.
- 63 Заявка на патент РК No2017/0597.1 Способ комплексной переработки бедных окисленных никелевых руд с получением порошков оксидов железа / Луганов В.А., Мотовилов И.Ю., Чепуштанова Т.А., Гусейнова Г.Д. от 14.07.2018 г.
- 64 Мотовилов И.Ю., Луганов В.А. Чепуштанова Т.А. Изучение процесса выщелачивания штейна плавки пиритного концентрата // Горный журнал Казахстана. - 2016 г. - No 11. - С. 34-37.
- 65 Luganov V. A., Motovilov I. U., Chepushtanova T.A., and Guseynova G.D. Combined technology of oxidized nickel ore processing // IMPC 2016: XXVIII International Mineral Processing Congress Proceeding. Canada. - 2016 - P. 1-11.
- 66 Чепуштанова Т.А., Мотовилов И.Ю., Луганов В.А., Гусейнова Г.Д., Токтагулова А.К., Получение нанопорошков оксидов железа методом восстановления хлоридов железа // Промышленность Казахстана. - 2017. - 1(100). - С. 78-82.
- 67 Мотовилов И.Ю., Луганов В.А. Высокотемпературный гидролиз хлорида железа (II) // Горный журнал Казахстана. - 2016. - No1. - С. 41-46. 14 Батыгин М.В., Добрынкин Н.М., Носков А.С. Получение бемита и гематита при совместном гидролизе карбамида, хлорида алюминия и хлорида железа (III) в гидротермальных условиях. // Журнал прикладной химии. - 2016. - 11(89). - С. 31-36.
- 68 Мотовилов И.Ю., Луганов В.А., Мишра Б. Изучение процесса выщелачивания термически разложенного в вакууме пиритного концентрата // Вестник КазНИТУ. - 2016 г. - No 6. - С.448-454. 1
- 69 Чепуштанова Т.А., Луганов В.А., Мотовилов И.Ю., Гусейнова Г.Д., Киллибаев Е.О. Технология получения порошков оксидов железа нанодисперсных размеров // XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». - М.: ИМЕТ РАН 13-16 октября 2015 г. - С.303-305.
- 70 Motovilov I.Y., Luganov V.A., Mishra B., Chepushtanova T.A. Oxide powders production from iron chloride // CIS Iron and Steel Review. - 2018. - (Vol. 15), No1 – pp. 28-32.
- 71 Шоркendorf I., Najmantsvedrajt H. Sovremennyj kataliz i himicheskaya kinetika. 2-e izd. – Dolgoprudnyj: Izdatel'skij Dom«Intellekt», 2010. - p. 504
- 72 Кукин П.П., Лапин В.Л., Пономарев Н.Л., Сердюк Н.И. Безопасность жизнедеятельности. Безопасность технологических процессов и производств (ОТ). – М.: Высшая школа, 2002. – 317 с.

Приложения А

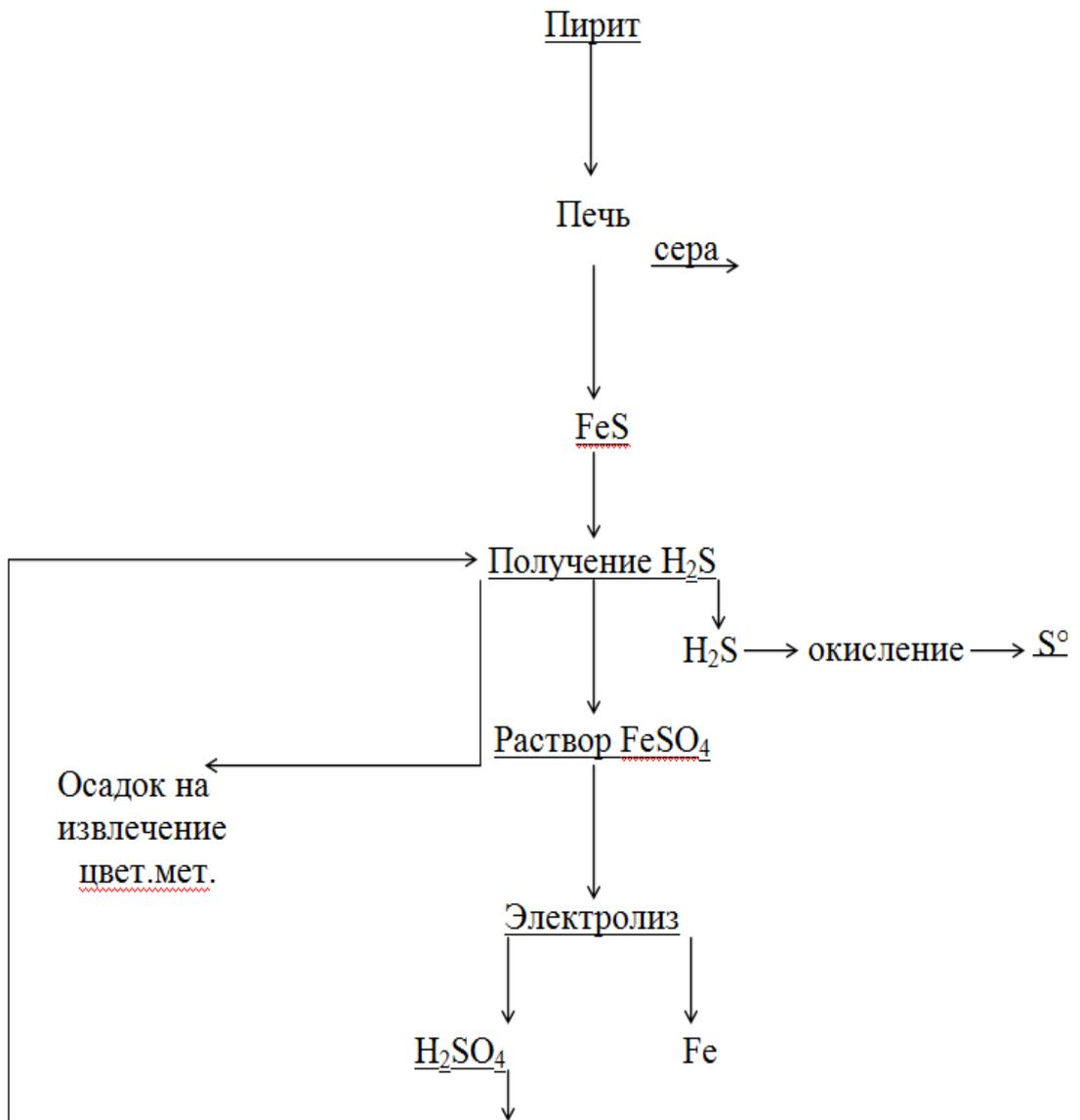


Рисунок А.1 – Принципиальная схема переработки пирита

Приложении Б

Таблица Б.1 – Энергия Гиббса гидротермического разложения кристаллов хлористого железа

№ реакции	Реакция	Энергия Гиббса ΔG° кДж/моль FeCl_2 (FeCl_3)					
		Температура, К					
		473	573	673	773	873	973
1	$3\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl} + 9\text{H}_2\text{O}$	-92,9	-206,3	-326,3	-454,3	-589,7	-731,6
2	$2\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$	-180,8	-308,4	-433,4	-556,4	-678,0	-798,5
3	$5\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{FeCl}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + 18\text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl}$	-344,9	-637,3	-936,8	-1233,4	-1527,4	-1819
4	$2\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{HCl}$	-87,0	-84,0	-96,0	-151,3	-271,6	-479
5	$4\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeCl}_2 + 6\text{HCl} + 13\text{H}_2\text{O}$	-236,2	-492,5	-743,7	-991,2	-1236,1	-1479,8
6	$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2 = 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	-169,0	-155,3	-141,4	-127,1	-111,9	-96,7
Результирующая реакция принятая за основу в опытах по высокотемпературному гидролизу кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$							
7	$5\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\text{HCl} + 15\text{H}_2\text{O}$	-87,8	-165,7	-242,1	-317,3	-391,7	-465,6

Приложении В

Таблица В.1 – Степень разложения $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от температуры и продолжительности процесса

Продолжительность, мин	5	10	15	20	30	40	50	60	80	100	120	180
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, T=603 K												
Степень разложения, %	4,87	11,80	14,45	16,96	20,50	24,70	30,30	32,74	37,16	39,59	40,41	44,46
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, T=703 K												
Степень разложения, %	19,10	25,14	29,49	31,70	35,76	43,65	50,58	58,47	70,86	86,56	93,49	95,11
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, T=803 K												
Степень разложения, %	41,95	68,87	85,16	94,82	96,00	≈100	≈100	≈100	≈100	≈100	≈100	≈100
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, T=903 K												
Степень разложения, %	60,53	92,83	97,40	≈100	≈100	≈100	≈100	≈100	≈100	≈100	≈100	≈100

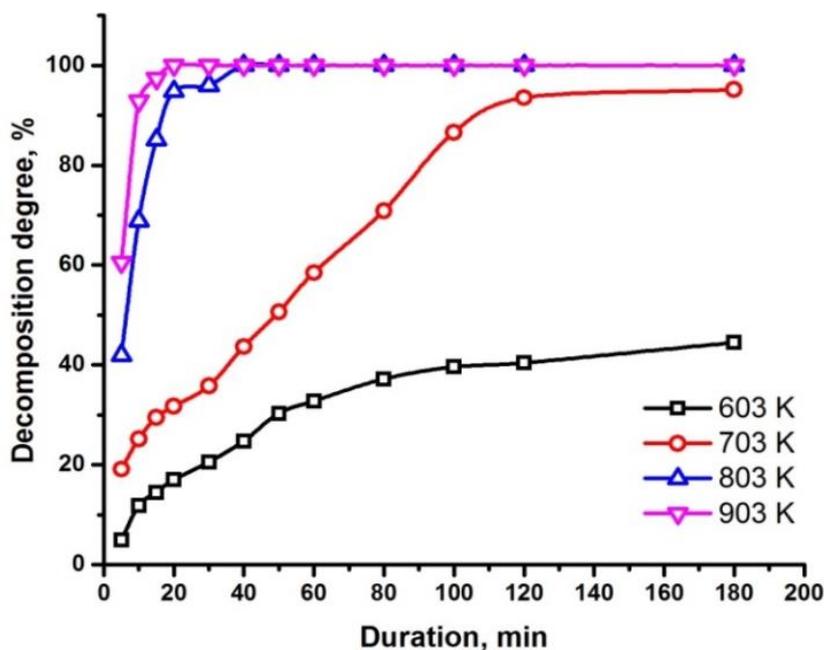


Рисунок В.1 – Зависимость степени разложения двухвалентного хлористого железа от температуры

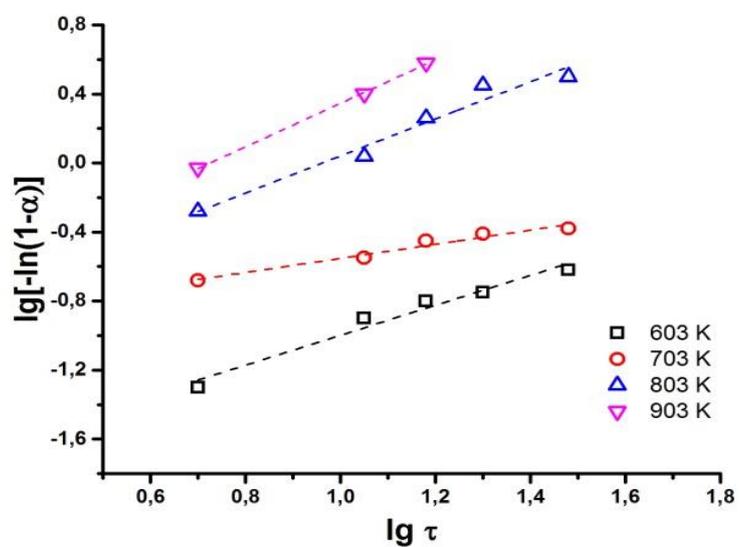


Рисунок В.2 – Анализ экспериментальных данных по высокотемпературному гидролизу $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ по уравнению $\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}$

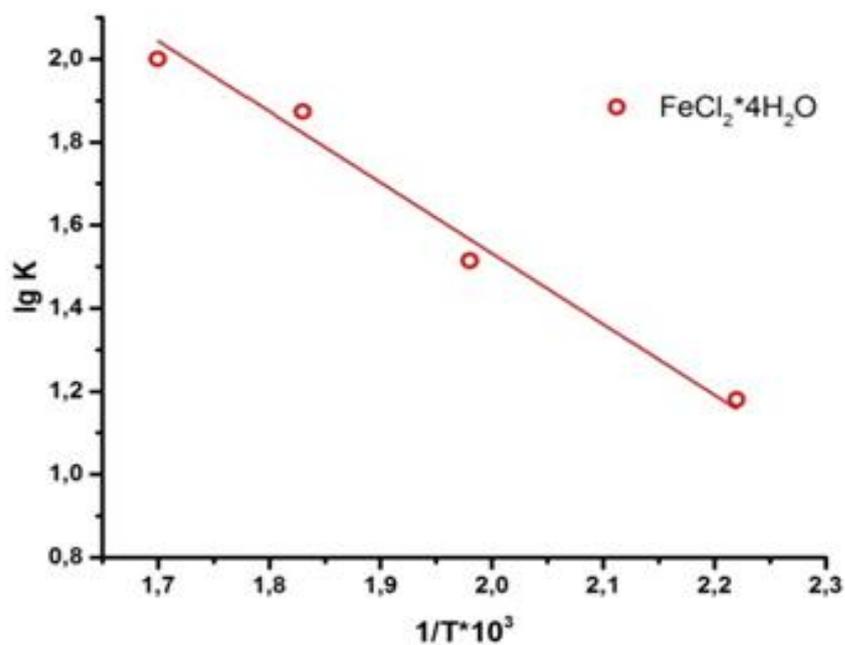


Рисунок В.3 – Зависимость lg K реакции высокотемпературного гидролиза $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ от обратной температуры

Приложение Г

Таблица Г.1 – Межплоскостные расстояния и фазовый состав полученного порошка высокотемпературным гидролизом $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $T = 603 \text{ K}$

$d, \text{Å}$	$I \%$	минерал	$d, \text{Å}$	$I \%$	минерал
4.80759	32.8	-	2.41768	40.0	-
3.97694	39.3	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.09522	47.3	-
3.00444	40.2	-	1.71332	38.7	-
2.96503	51.4	-	1.61388	51.7	-
2.52756	100.0	магнетит	1.48193	57.3	-

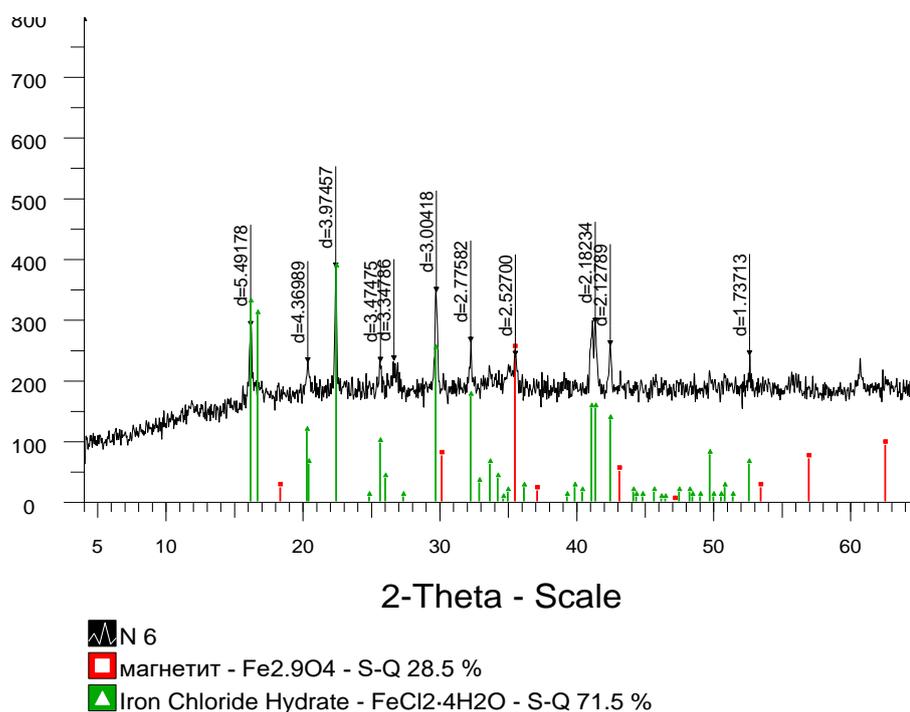


Рисунок Г.1 – Дифрактограмма полученного порошка высокотемпературным гидролизом $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $T = 603 \text{ K}$

Таблица Г.2 – Межплоскостные расстояния и фазовый состав полученного порошка высокотемпературным гидролизом $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $T = 703 \text{ K}$

$d, \text{Å}$	$I \%$	минерал	$d, \text{Å}$	$I \%$	минерал
5.49178	75.0	-	2.77582	68.2	-
4.36989	59.5	-	2.52700	62.3	магнетит
3.97457	100.0	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.19463	74.4	-
3.47475	59.7	-	2.18234	76.3	-
3.34786	60.3	-	2.12789	66.7	-
3.00418	89.6	-	1.73713	62.6	-

Продолжение Приложение Г

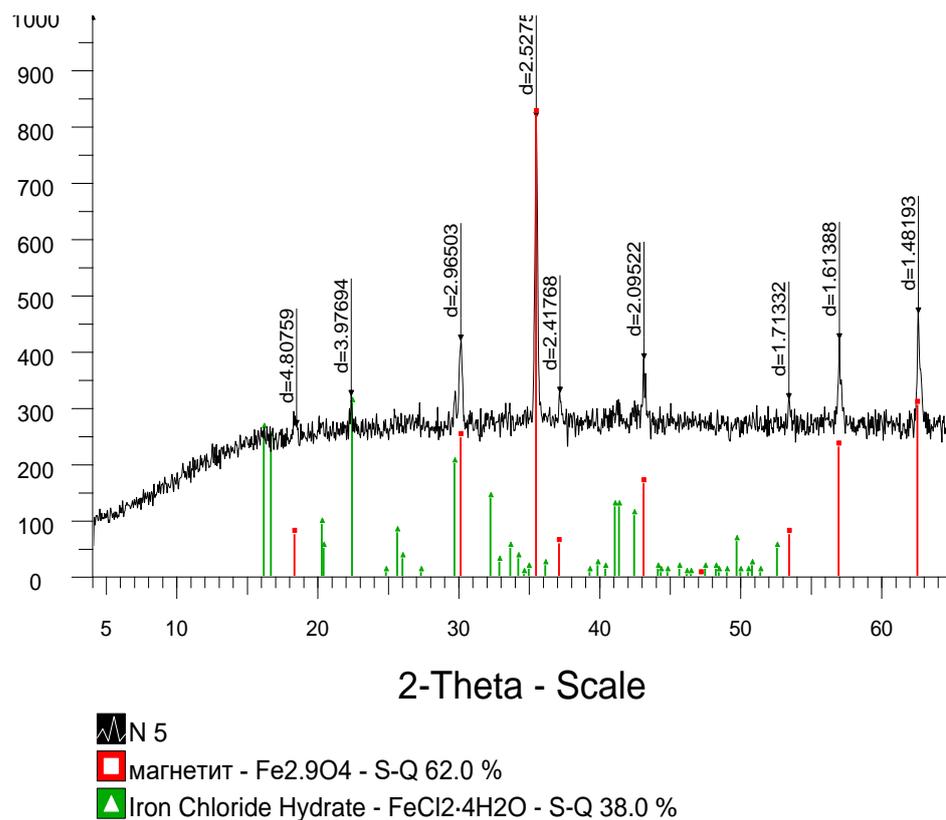


Рисунок Г.2 – Дифрактограмма полученного порошка высокотемпературным гидролизом FeCl₂·4H₂O T = 703 К

Таблица Г.3 – Межплоскостные расстояния и фазовый состав полученного порошка высокотемпературным гидролизом FeCl₂·4H₂O T = 803 К

$d, \text{Å}$	$I \%$	минерал	$d, \text{Å}$	$I \%$	минерал
4.82933	39.3	-	2.52686	100.0	магнетит
3.96534	45,5	FeCl ₂ ·4H ₂ O	2.42155	44.0	-
2.96428	58.8	-	2.09575	51.0	-
2.69870	40.8	гематит	-	-	-

Продолжение Приложение Г

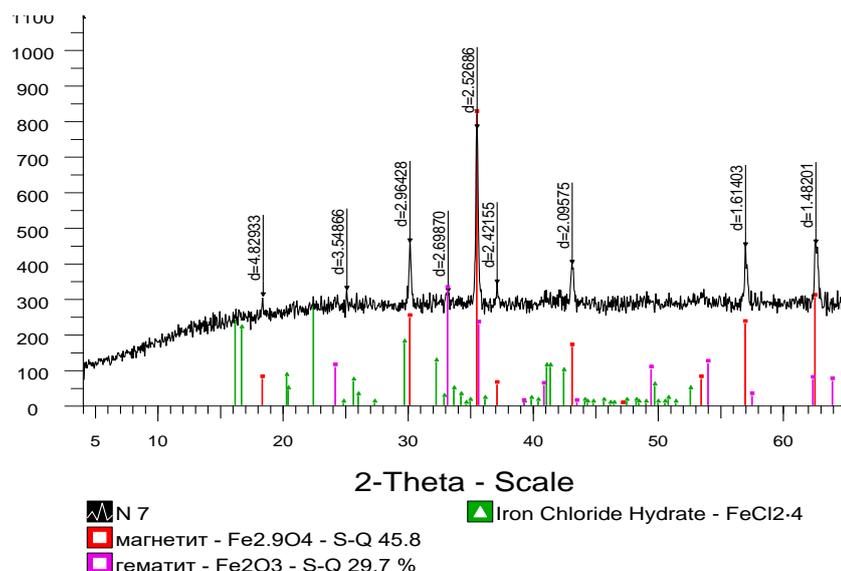


Рисунок Г.3 – Дифрактограмма полученного порошка высокотемпературным гидролизом $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $T = 803 \text{ K}$

Таблица Г.4 – Межплоскостные расстояния и фазовый состав полученного порошка высокотемпературным гидролизом $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $T = 903 \text{ K}$

$d, \text{Å}$	$I \%$	минерал	$d, \text{Å}$	$I \%$	минерал
4.84037	36.6	-	2.42369	39.1	-
2.96683	53.9	-	2.09653	43.9	-
2.69821	35.7	гематит	1.61509	50.2	-
2.52895	100.0	магнетит	1.48287	54.4	-

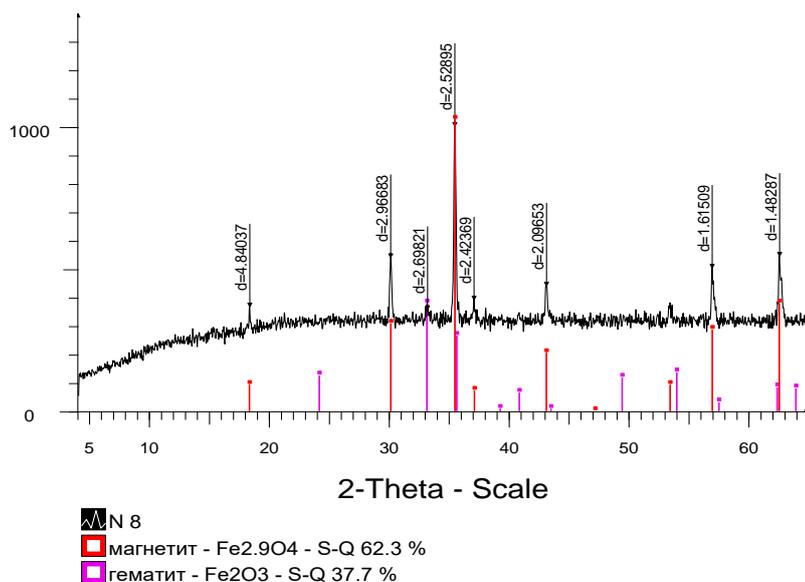


Рисунок Г.4 – Дифрактограмма полученного порошка высокотемпературным гидролизом $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $T = 903 \text{ K}$

Приложение Д

Таблица Д.1 – Результаты полуколичественного РФА гидролиза двухвалентного хлорида железа

Состав полученных продуктов	Химическая формула	Содержание, %
Температура гидролиза 603 К		
magnetite	Fe_3O_4	28,5
Iron Chloride Hydrate	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	71,5
Температура гидролиза 703 К		
magnetite	Fe_3O_4	62,0
Iron Chloride Hydrate	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	38,0
Температура гидролиза 803 К		
magnetite	Fe_3O_4	61,5
Hematite	Fe_2O_3	32
Iron Chloride Hydrate	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6,5
Температура гидролиза 903 К		
magnetite	Fe_3O_4	62,3
Hematite	Fe_2O_3	37,7