

АННОТАЦИЯ

Диссертационной работы на тему:
«ПЕРЕРАБОТКА РАСТВОРОВ ХЛОРИСТОГО ЖЕЛЕЗА»
представленной на соискание степени доктора философии (PhD)
по специальности 6D070900 – «Металлургия»
МОТОВИЛОВА ИГОРЯ ЮРЬЕВИЧА

Оценка современного состояния решаемой научной или научно-технологической проблемы. Анализ мирового рынка ультрадисперсных порошков свидетельствует о широком применении порошков в наукоемких и высокотехнологичных сферах жизнедеятельности человека. Ультрадисперсные порошки оксидов железа вследствие их доступности, высокой технологичности процессов получения и низкой токсичности для организма человека являются перспективными материалами для промышленности и медицины.

Для получения ультрадисперсных порошков, в основном, используют физические и химические методы. Физические методы, как правило, требуют высоких энергетических затрат, что увеличивает стоимость конечного продукта. Использование химических и химико-металлургических способов позволяет снизить себестоимость готового продукта, а также, в ряде случаев, имеет определенные технологические преимущества, например, возможность химическими методами контролировать размер и форму частиц, получать частицы с узким распределением по размерам, что необходимо для получения устойчивых магнитных жидкостей и качественных композитных покрытий.

В мире выполнено значительное количество работ, посвященных этой теме, однако, многие аспекты получения ультрадисперсных порошков оксидов железа с заданными свойствами требуют дальнейшего исследования. Задача разработки новых или усовершенствования уже существующих методов получения ультрадисперсных порошков оксидов является в настоящее время актуальной и для Казахстана, где потенциальная потребность в ультрадисперсных порошках оксидов железа составляет 5-10 тыс. тонн в год.

Основным недостатком известных процессов является использование дорогостоящего сырья. В работе в качестве исходного сырья использовались отходы производства и вторичное сырье.

В цветной и черной металлургии наряду с основной продукцией выделяются попутные продукты (железосодержащие материалы, травильные растворы, пиритное сырье, вторсырье), переработка которых до конечной продукции по существующим технологиям экономически нерентабельна.

Данные продукты могут быть переработаны по экономичной солянокислотной технологии с использованием процессов выщелачивания, очистки растворов от примесей, кристаллизации, высокотемпературного гидролиза с получением порошков оксидов железа и регенерацией соляной кислоты.

В диссертации разработана технологическая схема получения порошков окисленного железа с использованием процесса высокотемпературного гидролиза из растворов хлористого железа очищенных от примесей.

Основание и исходные данные для разработки темы. Основанием для разработки темы является потребность и возможность организации в Казахстане производства ультрадисперсных порошков оксидов железа с вовлечением в производство попутных и отвальных продуктов черной и цветной металлургии.

В диссертации на основании критического анализа литературы по переработке растворов хлорида железа приняты исходные данные для разработки темы – технологии высокотемпературного гидролиза растворов хлористого железа, получающихся в качестве попутного продукта при гидromеталлургической переработке сырья Казахстана.

Актуальность темы диссертационной работы. Актуальность работы связана с общей проблемой получения ультрадисперсных порошков и изделий на их основе, обладающих комплексом свойств и предназначенных для использования в различных областях науки и техники, в том числе и в энергетике. Синтез ультрадисперсных порошков с высокой удельной поверхностью представляет интерес с позиции их каталитической активности, а ультрадисперсных (меньше 10 нм) – с точки зрения их магнитных характеристик. Анализ литературных данных указывает на необходимость решения задачи производства таких видов порошков, а также проблемы утилизации отходов металлургического производства.

На основании вышесказанного следует, что выбор направления исследований настоящей диссертационной работы является актуальным, а результаты, полученные в ходе работы, имеют научную и практическую значимость.

Новизна темы заключается в разработке замкнутой технологии переработки растворов хлористого железа высокотемпературным гидролизом с получением ультрадисперсных порошков оксидов железа заданного состава и регенерацией соляной кислоты.

Научная новизна полученных результатов:

– термодинамически, при разложении хлорида железа должны образовываться совместно магнетит и гематит с предпочтительным образованием гематита. Установлено, что при разложении в первую очередь образуется преимущественно магнетит, а с увеличением степени разложения хлорида железа повышается содержание гематита в продуктах высокотемпературного гидролиза кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которое обусловлено изменением (уменьшением) скорости выделения в газовую фазу газообразного продукта реакции - HCl при увеличении степени разложения хлорида. Это приводит к увеличению скорости диффузии кислорода газовой фазы в зону реакции, что влечет за собой образование совместно с магнетитом гематита.

Конечным продуктом высокотемпературного гидролиза кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при неполном разложении (не более 60 %) является магнетит, а при более полном разложении – смесь порошков магнетита и гематита;

– процесс высокотемпературного гидролиза $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в стационарном слое в присутствии кислорода имеет топокинетический характер, что свидетельствует о том, что зародышеобразование новой фазы и ее рост

протекает на поверхности кристаллов хлоридов железа. Кажущаяся энергия активации (E) процесса высокотемпературного гидролиза $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 603-903 К – 9,732 кДж/моль, реакции гидролиза $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 503-603 К – 2,16 кДж/моль, а при 453-503 К – 5,574 кДж/моль;

– при необходимости получения порошка оксидов железа, представленных смесью магнетита и гематита, высокотемпературный гидролиз необходимо выполнять на кристаллах $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 703-903 К и продолжительности 40 минут;

– при необходимости получения порошка оксидов железа, представленных гематитом, высокотемпературный гидролиз необходимо выполнять на кристаллах $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 453-603 К и продолжительности 50 минут.

Связь работы с другими научно-исследовательскими работами: исследования проводились в рамках Бюджетной программы 217 «Развитие науки», подпрограммы 102 «Грантовое финансирование научных исследований» приоритет «Рациональное использование природных ресурсов, переработка сырья и продукции» по теме №1390/ГФ4 «Разработка технологии получения порошков металлического и окисленного железа нанодисперсных размеров» на 2015-2017 г.г.

Цель работы – обоснование и разработка физико-химических основ и технологии переработки растворов хлористого железа с получением порошковой композиции ультрадисперсных оксидов железа химико-металлургическим способом, а именно высокотемпературным гидролизом.

Объектами исследования являются растворы хлористого железа, получаемые при травлении металлического проката и выщелачивании железосодержащего сырья соляной кислотой.

Предметом исследования являются термодинамика, кинетика и технология высокотемпературного гидролиза кристаллов хлоридов железа $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученных из растворов хлористого железа, и технология золь-гель метода с получением оксидов железа, а также комплексное изучение состава и свойств получаемых оксидных порошков.

Основные задачи исследований:

- обоснование выбранного направления исследований;
- термодинамическое обоснование процесса высокотемпературного гидролиза кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- выбор методов исследований и анализа получаемых продуктов;
- изучение механизма и кинетики процессов высокотемпературного гидролиза хлоридов железа;
- изучение влияния технологических факторов на процесс высокотемпературного гидролиза;
- изучение физико-химических свойств порошков оксидов железа, полученных высокотемпературным гидролизом и золь-гель методом;
- сравнительный анализ порошков оксидов железа, полученных разными методами;

- разработка технологической схемы переработки растворов хлористого железа и выполнение расчета материального баланса;
- расчет экономических показателей разработанной технологии.

Методы исследования и анализа:

- критический анализ и выбор направления исследований;
- расчет термодинамических характеристик реакций высокотемпературного гидролиза выполнен с использованием программы термодинамических расчетов HSC – 5.0 компании Outokumpu Oy;
- кинетические исследования высокотемпературного разложения выполнены на установке, с использованием автоматического титрования соляной кислоты, образующейся в результате гидролиза, раствором едкого натра;
- технологические исследования высокотемпературного гидролиза выполнены на установке, включающей трубчатую печь с кварцевым реактором диаметром 40 мм, оборудованную системой автоматического регулирования температуры OMRON E5CC;
- рентгенодифрактометрический анализ оксидных порошков проведен на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3;
- микронзондовый анализ оксидных порошков выполнен на электронно-зондовом микроспектроанализаторе JCXA 733.;
- термический анализ полученных в результате гидролиза оксидов железа выполнен на анализаторе STA-449 с совмещенным ИК-Фурье спектрометром TENSOR™-27 Bruker Optics и на дифференциально сканирующем анализаторе STA 409 PC PG компании NETZSCH;
- Мессбауэровская спектроскопия оксидных порошков выполнена на Мессбауэровском спектрометре Ms-1104Em;
- электронная сканирующая микроскопия оксидных порошков выполнена с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL (JSM-6610LV, Япония, 2013г.);
- определение размеров и морфологических особенностей порошков окисленного железа осуществлялось при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100F;
- определение магнитной восприимчивости порошков оксидов железа выполнено с использованием каппаметра SatisGeo KM-7.

Практическая значимость работы – создана технология переработки растворов хлористого железа высокотемпературным гидролизом с получением ультрадисперсных порошков оксидов железа регулируемого состава, пригодных для использования в порошковой металлургии. Технология рекомендуется к полупромышленной проверке.

Положения, выносимые на защиту:

- обоснование метода переработки растворов хлористого железа с получением оксидов;
- результаты термодинамического анализа высокотемпературного гидролиза кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

- результаты изучения механизма и кинетики процессов разложения $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- результаты изучения влияния технологических факторов на процесс высокотемпературного гидролиза кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также на состав и свойства получаемых оксидных порошков;
- результаты изучения физико-химических свойств продуктов высокотемпературного гидролиза и золь-гель метода;
- технологическая схема переработки растворов хлористого железа и расчет материального баланса.

Апробация работы: основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на 5 международных конференциях и одном научном семинаре, в их числе:

- XII российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2015);
- XXVIII International Mineral Processing Congress Proceeding (Canada, 2016);
- Международные Сатпаевские чтения «Научное наследие Шахмардана Есенова» (Алматы, 2016);
- XIV Международная конференция РАН института металлургии им. А.А. Байкова "Физикохимия и технология неорганических материалов» (Москва, 2017);
- International conference wastes: solutions, treatments and opportunities (Porto Portugal, 2017);
- Научный семинар кафедры «Металлургии цветных металлов», ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (Екатеринбург 2017 г).

Публикации: по теме диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ, в том числе 4 статьи из списка научных журналов, рекомендованных ККСОН МОН РК, 1 статья в зарубежном журнале, входящем в базу Scopus, 7 тезисов докладов, издана 1 монография, подана заявка на получение патента.

Структура и объем диссертации. В состав диссертационной работы входят следующие элементы: "Нормативные ссылки", "Обозначения и сокращения", "Введение", литературный обзор, посвященный проблемам переработки растворов хлористого железа, экспериментальная часть из 5 глав, "Заключение", "Список использованных источников" и "Приложения".

В первой главе диссертации обосновано выбранное направление исследований. В главе описаны свойства и области применения порошков оксидов железа, методы их получения. Обоснована эффективность применения соляной кислоты при гидрометаллургической переработке штейнов и травлении поверхности железа, а также приведены результаты выполненных поисковых исследований по переработке штейна, с получением пигментной композиции порошка оксидов железа.

Вторая глава посвящена термодинамическому анализу реакций высокотемпературного гидролиза. На основании термодинамических расчетов реакций высокотемпературного гидролиза кристаллов хлористого железа в безокислительной и окислительной атмосферах определена термодинамическая возможность образования магнетита и гематита, выполнено обоснование результирующей реакции и предложено два механизма ее протекания.

В третьей главе описаны методики выполнения и приведены результаты исследований механизма и кинетики процесса высокотемпературного гидролиза хлоридов железа. Результатами исследований установлены технологические параметры: температура и продолжительность, использованные при выполнении технологических экспериментов.

Раскрыт механизм высокотемпературного гидролиза хлористого железа в окислительной атмосфере. Установлено, что при разложении $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с увеличением степени разложения хлорида наблюдается изменение состава твердой фазы – изменяется соотношение магнетит : гематит – увеличивается доля гематита в продуктах гидролиза. Это обусловлено изменением (уменьшением) скорости выделения в газовую фазу HCl , что приводит к увеличению скорости диффузии кислорода газовой фазы в зону реакции, и влечет за собой образование совместно с магнетитом гематита.

В четвертой главе изложены результаты технологических исследований получения оксидных порошков железа высокотемпературным гидролизом и золь-гель методом. Полученные порошки подвергнуты рентгенофазовым, микронзондовым анализам, дифференциальной сканирующей калориметрии, Мессбауэровской спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, определена магнитная восприимчивость порошков. Установлено, что наиболее мелкий порошок (крупностью 20-40 нм) получается высокотемпературным гидролизом $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при температуре 903 К, технология получения которого рекомендуется к полупромышленной проверке. В качестве реактора для проведения процесса рекомендуется печь «кипящего слоя».

В пятой главе на основании выполненных исследований разработана принципиальная технологическая схема переработки с использованием процесса высокотемпературного гидролиза хлористого железа, выполнены расчеты материального баланса.

В шестой главе представлен ориентировочный экономический расчет, который показал, что рентабельность разработанной технологии составит 35 %. Себестоимость 1 кг нанодисперсного порошка оксида железа 4 \$ США при рыночной цене 5-6 \$/кг.