Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

УДК 669.12:66.093.8:669.053.4(043) На правах рукописи

МОТОВИЛОВ ИГОРЬ ЮРЬЕВИЧ

Переработка растворов хлористого железа

6D070900 – Металлургия

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:
докт. техн. наук, профессор
Луганов В.А.
КазНИТУ имени К.И. Сатпаева
Республика Казахстан

доктор PhD, профессор
Мишра Б.
Вустерский политехнический
институт, США

Республика Казахстан
Алматы, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ 5
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ 6
ВВЕДЕНИЕ 7
1 ОБОСНОВАНИЕ ВЫБРАННОГО НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ 13
1.1 Области применения ультрадисперсных порошков оксидов железа 13
1.1.1 Промышленность 13
1.1.1.1 Катализаторы 13
1.1.1.2 Пигменты и покрытия 14
1.1.1.3 Магнитные жидкости 15
1.1.1.4 Очистка воды 15
1.1.1.5 Другие области использования 15
1.1.2 Медицина 16
1.1.3 Военное дело 17
1.1.4 Сельское хозяйство 17
1.2 Мировой опыт получения ультрадисперсных оксидов металлов 18
1.2.1 Получение металлического железа 21
1.2.2 Способы получения оксидов железа 22
1.2.2.1 Механические способы 23
1.2.2.2 Химическое осаждение 23
1.2.2.3 Электрохимические методы 24
1.2.2.4 Аэрозольный метод 24
1.2.2.5 Метод быстрого термического разложения прекурсоров в растворе 25
1.2.2.6 Золь-гель метод 26
1.2.2.7 Химико-металлургические методы 28
1.3 Применение соляной кислоты в металлургии 37
1.3.1 Выщелачивание пиритных концентратов и штейнов цветных металлов соляной кислотой 37
1.3.2 Травление поверхности железа соляной кислотой 41
1.3.3 Переработка штейнов с использованием соляной кислоты 43
1.3.3.1 Выщелачивание штейна сульфидирующей плавки окисленной никелевой руды Шевченковского месторождения 43
1.3.3.2 Очистка растворов хлористого железа от примесей цветных металлов 48
1.3.3.3 Осаждение гидроксидов железа из раствора хлористого железа с помощью оксидов кальция и магния 50
1.3.3.4 Прокалка гидроксида железа в окислительной атмосфере 51
1.4 Выводы по 1 главе и постановка задачи исследований 52

2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГИДРОЛИЗА ХЛОРИДОВ 54
2.1 Термодинамический анализ высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ 54
2.2 Термодинамический анализ высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_3*6H_2O$ 57
2.3 Выводы по главе 2 57
3 МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГИДРОЛИЗА ХЛОРИДОВ ЖЕЛЕЗА 59
3.1 Методика выполнения экспериментов 59
3.2 Изучение механизма и кинетики высокотемпературного гидролиза хлоридов железа 62
3.2.1 Изучение механизма и кинетики высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ в окислительной атмосфере 62
3.2.2 Изучение механизма и кинетики высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_3*6H_2O$ в окислительной атмосфере 67
3.3 Выводы по главе 3 70
4 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГИДРОЛИЗА И ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА 72
4.1 Технологические исследования высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ в окислительной атмосфере 72
4.1.1 Изучение состава и свойств порошков полученных высокотемпературным гидролизом $FeCl_2*4H_2O$ физико-химическими методами исследований 72
4.2 Технологические исследования высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_3*6H_2O$ 80
4.2.1 Изучение состава и свойств порошков полученных высокотемпературным гидролизом $FeCl_3*6H_2O$ физико-химическими методами исследований 80
4.3 Технологические исследования получения порошков оксидов железа золь-гель методом 86
4.3.1 Изучение состава и свойств порошков, полученных золь-гель методом $FeCl_3*6H_2O$ физико-химическими методами исследований 87
4.4 Сравнительный анализ результатов физико-химических методов исследований порошков полученных различными методами 91
4.5 Выводы по главе 4 92
5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГИДРОЛИЗА 94
5.1 Технологическая схема получения порошков оксидов железа 94

5.2 Расчет материального баланса высокотемпературного гидролиза 95
5.3 Выводы по главе 5 99
6 ОРИЕНТИРОВОЧНЫЙ ЭКОНОМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ 100
6.1 Ориентировочный технико-экономический расчет переработки растворов хлористого железа по разработанной технологии 100
6.2 Выводы по главе 6 103
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 104
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 109
ПРИЛОЖЕНИЕ А – Список публикаций по теме исследований 119
ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Акт внедрения результатов исследований в учебный процесс 121

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

СТ РК ГОСТ Р 15.011- 2005– Патентные исследования.

ГОСТ 15.01-82 – Система разработки и постановки продукции на производство. Порядок проведения патентных исследований.

ГОСТ 8.326-89 ГСИ – Метрологическая аттестация средств измерения.

ГОСТ 8.315-97 – Стандартные образцы состава и свойств вещества и материалов.

ГОСТ 7.32-2001 – Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСТ 7.12-93 – Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

РГП «НЦ КПМС РК» - Республиканское государственное предприятие национальный центр комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан
ПАВ – поверхностно активные вещества
К – температура в градусах по шкале Кельвина
МРТ – магнитно-резонансная томография
СТТ – смесевое твердое топливо
pH – водородный показатель
БЭТ – метод математического описания физической адсорбции
ВТСП – высокотемпературный сверхпроводимый порошок
ИМЕТ РАН – институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук
ПКЖ – пентакарбонил железа
ОТР – отработанные травильные растворы
ФРГ – Федеративная Республика Германия
ССГПО – Соколовско-Сарбайское горно-обогатительное производственное объединение
HSC – программа расчетов термодинамических показателей
РФА – рентгенофазовый анализ
Е – энергия активации
ДСК – дифференциально сканирующая калориметрия
ХЧ – химически чистый

ВВЕДЕНИЕ

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 [1,2].

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 [3]. 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 производства попутных и отвальных продуктов черной

и цветной металлургии.

В диссертации на основании критического анализа литературы по переработки растворов хлорида железа [4, 5, 6] приняты исходные данные для разработки темы – технологии высокотемпературного гидролиза растворов хлористого железа, получающихся в качестве попутного продукта при гидрометаллургической переработке сырья Казахстана.

Обоснование необходимости проведения научно-исследовательской работы

Необходимость выполнения настоящей научно-исследовательской работы продиктована мероприятиями, намеченными Государственной Программой индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2015-2019 годы. В частности, в Программе сказано, что в числе ключевых проблем сектора цветной металлургии находится "...истощение запасов богатых и легкодоступных руд цветных металлов и сложность обогащения из-за многокомпонентности минеральных составов...". В перечне задач Программы отмечается необходимость: "...расширения существующего производства и освоение выпуска новой продукции из базовых металлов для смежных секторов; сокращение объемов импорта металлопродукции за счет развития отечественного конкурентоспособного производства..."[7].

Т.о., в силу растущей потребности в ультрадисперсных порошках, разработка данной технологии является востребованной и своевременной.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них

Проведен анализ литературных данных и патентных исследований в области переработки растворов хлористого железа.

Анализ патентных исследований показал, что в данном направлении имеется ряд запатентованных работ: Способ утилизации отработанных травильных растворов, содержащих сульфаты и хлориды железа (II) /Патент RU 2428522 Кл. C23G1/36, C23F1/46 2011. Способ регенерации оксида железа и хлористоводородной кислоты /Патент RU 2495827 Кл. C23G1/36, C25F7/02 1996. Способ получения оксида железа / Патент RU 2489358 Кл. C01G49/06 2013. Способ получения кристаллического оксида железа /Патент RU 2501737 Кл. C01G 49/06 2013. В данных способах переработки растворов хлористого железа, железо из растворов осаждают щелочами в виде гидроксидов и подвергают прокалке. Оставшиеся растворы рекомендуют использовать в качестве коагулянтов.

Результаты патентных исследований показали, что отсутствует эффективная безотходная технология переработки растворов хлористого железа.

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации

При проведении комплекса научно-исследовательских работ метрологическое обеспечение гарантировалось применением в исследованиях комплекса физико-химических методов исследований, выполненных с использованием поверенных приборов и средств измерения:

– в лабораториях инженерного профиля НАО «КазНИТУ им. К.И.

Сатпаева» №KZ.T.02.1177;

– в физико-аналитических лабораториях РГП «НЦ КПМС РК», свидетельство № 35/16;

– в лабораториях института геологических наук им. К.И. Сатпаева свидетельство № 27/09.

Актуальность темы

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 [8-14].

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 $FeCl_2*4H_2O$, 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 $FeCl_2*4H_2O$ при неполном разложении (не более 60 %) является магнетит, а при более полном разложении – смесь порошков магнетита и гематита;

– процесс высокотемпературного гидролиза $FeCl_2*4H_2O$ и $FeCl_3*6H_2O$ 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 (Е) процесса высокотемпературного гидролиза $FeCl_2*4H_2O$ в интервале температур 603-903 К – 9,732 кДж/моль, реакции гидролиза $FeCl_3*6H_2O$ 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 $FeCl_2*4H_2O$ в интервале температур 703-903 К и продолжительности 40 минут;

– при необходимости получения порошка оксидов железа, представленных гематитом, высокотемпературный гидролиз необходимо выполнять на кристаллах $FeCl_3*6H_2O$ 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 гг.

Цель исследований – 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.

Объект исследований – растворы хлористого железа, получаемые при травлении металлического проката и выщелачивании железосодержащего сырья соляной кислотой.

Предмет исследований – термодинамика, кинетика и технология высокотемпературного гидролиза кристаллов хлоридов железа $FeCl_2*4H_2O$ и $FeCl_3*6H_2O$, полученных из растворов хлористого железа, и технология золь-гель метода с получением оксидов железа, а также комплексное изучение состава и свойств получаемых оксидных порошков.

Задачи исследования, их место в выполнении научно-исследовательской работы в целом

К числу основных задач исследований относятся:

– обоснование выбранного направления исследований;

– термодинамическое обоснование процесса высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ и $FeCl_3*6H_2O$;

– выбор методов исследований и анализа получаемых продуктов;

– изучение механизма и кинетики процессов высокотемпературного гидролиза хлоридов железа;

– изучение влияния технологических факторов на процесс высокотемпературного гидролиза;

– сравнительный анализ физико-химических свойств порошков оксидов железа полученных высокотемпературным гидролизом и золь-гель методом;

– разработка технологической схемы переработки растворов хлористого железа и выполнение расчета материального баланса;

– расчет экономических показателей разработанной технологии.

Каждая отдельная задача, решаемая в настоящей диссертационной работе, логически связана с остальными и нацелена на достижение общей цели, которой посвящена работа.

Методологическая база исследований

К числу основных методов исследования и анализа, применяемых при выполнении диссертационной работы, относятся:

– критический анализ и выбор направления исследований;

– расчет термодинамических характеристик реакций высокотемпературного гидролиза выполнен с использованием программы термодинамических расчетов HSC – 5.0 компании Outokumpu Ou;

– кинетические исследования высокотемпературного разложения выполнены на установке, с использованием 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;

– рентгеновский микроспектральный 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 прибора сканирующий электронный микроскоп 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.

Положения, выносимые на защиту

На защиту диссертационной работы выносятся следующие положения:

– обоснование метода переработки растворов хлористого железа с получением оксидов;

– результаты термодинамического анализа высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ и $FeCl_3*6H_2O$;

– результаты изучения механизма и кинетики процессов разложения $FeCl_2*4H_2O$ и $FeCl_3*6H_2O$

– результаты изучения влияния технологических факторов на процесс высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ и $FeCl_3*6H_2O$ и 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.

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.

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, цитируемом по базе Scopus, 7 тезисов докладов, издана 1 монография, подана заявка на получение патента.

Структура и объем диссертации. Диссертации состоит из введения, 6 глав, заключения и 2 приложений. Работа изложена на 121 страницах машинописного текста, содержит 36 таблиц, 37 рисунков. Список использованных источников включает 137 наименований.

1 ОБОСНОВАНИЕ ВЫБРАННОГО НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1 Области применения ультрадисперсных 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 [15]. Наиболее распространенными являются оксиды FeO, Fe_3O_4 и 4 полиморфные модификации Fe_2O_3; гидроксиды $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$; оксигидроксиды $Fe_5HO_8*4H_2O$ и 5 полиморфных модификаций FeOOH. Эти соединения в основном имеют кристаллическую структуру, за исключением ферригидрита ($Fe_5HO_8*4H_2O$), который является низко кристаллическим. Оксиды обладают низкой растворимостью и яркими цветами. В составе большей части оксидов присутствует трѐхвалентное железо. Оксиды могут быть синтезированы различными методами, однако адаптация размеров частиц в нано масштабе и их морфологии для конкретной цели по-прежнему остается сложной и актуальной задачей.

В зависимости от размера частицы принято разделять на мелкодисперсные и ультрадисперсные [16]. 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 [17]. За счет увеличения поверхностной энергии таких частиц резко меняются прочностные и электромагнитные свойства материалов.

Нанокластеры имеют размер, по крайней мере по одному направлению, от 1 до 10 нм и узкое распределение по размерам. Нанопорошки представляют собой агломераты наночастиц или нанокластеров. Наноразмерные монокристаллы, а также монодоменные ультрадисперсные частицы называют нанокристаллами.

Исследование наноразмерных частиц представляет огромный научный интерес благодаря широкому спектру применения таких наноматериалов.

1.1.1. Промышленность

1.1.1.1 Катализаторы

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 [18]. Оксиды железа применяются для восстановления растворимого урана (VI) до урана (IV) [19]. 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 [20, 21] при использовании для катализа реакции окисления углекислого газа и окислительного пиролиза биомассы [22-23]. 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 [24]. 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.

1.1.1.2 Пигменты и покрытия

Оксиды железа использовались в качестве пигментов на протяжении тысячелетий. Они используются как пигменты черного (магнетит), красного (гематит), коричневого (маггемит) и желтого (гетит) цветов. Эффективные и недорогие способы получения оксидов железа представляют значительный интерес при использовании таких материалов в качестве добавки в строительные материалы и покрытия. Большинство выпускаемых пигментов оксидов железа применяются при окраске бетона, кирпича, черепицы, плитки и других строительных материалов. Пигменты красного цвета также добавляются в автомобильную грунтовку для уменьшения коррозии металла. Оксиды железа также улучшают термостойкость покрытий, что позволяет им быть более устойчивым к неблагоприятным погодным условиям. Большую часть мирового потребления пигментов (63 %) составляют синтетические порошки, а остальные 37 % – материалы природного происхождения.

Создание наноразмерных пигментов размером от 2 до 10 нм существенно расширило область применения. Наночастицы оксидов железа обладают способностью удерживать ультрафиолетовые волны, что делает такие наночастицы идеальными для использования в оптических приборах в качестве добавки при нанесении покрытий на стекла и линзы. Малые размеры частиц позволяют снизить интерференционные эффекты до минимума, увеличив прозрачность [25].

Тонкие пленки и покрытия могут наноситься посредством испарения или аэрозольных методов, таких как химическое осаждение из паровой фазы или лазерного пиролиза. Электрохимические процессы позволяют наносить покрытия методом электролиза. Также применяются сонохимические способы, использующие ультразвуковые волны для создания улучшенных материалов на основе оксидов железа с новыми свойствами. Такие пленки имеют хорошую устойчивость к температурным воздействиям: красный пигмент может

выдерживать температуру до 573 K, а желтый, черный и коричневый – до 433 K. Способность поглощать ультрафиолетовое излучение позволяет использовать пленки оксидов железа в автомобильной и строительной краске, при производстве промышленных покрытий, пластика, нейлона и резины [26].

1.1.1.3 Магнитные жидкости

Магнитные порошки оксидов железа нашли широкое применение в составе магнитных жидкостей [27]. Порошки маггемита и магнетита выступают в роли коллоидных частиц, которые являются основой магнитной жидкости. Частицы оксидов стабилизируются добавлением ПАВ в жидком носителе [28].

Магнитные жидкости используются в промышленности для передачи крутящего момента, уплотнения смазочных узлов, в подшипниках, в электродинамических головках громкоговорителей, различных измерительных устройствах. В автомобилестроении за счет использования магнитной жидкости достигается регулирование жесткости подвески. Магнитные свойства Fe_3O_4 используются в порошковой магнитной дефектоскопии [29]. Магнитная суспензия наносится тонким слоем на контролируемую поверхность. Магнитное поле, создаваемое на поверхностном слое изделия, образует поля рассеивания над дефектами в изделиях из металла. При этом наибольшая плотность оседания частиц наблюдается над дефектом в изделии.

1.1.1.4 Очистка воды

Гидроксид железа применяется как адсорбент мышьяка и многих других веществ из водных растворов [30]. Удаление мышьяка из воды может производиться различными адсорбентами, такими как: активированным оксидом алюминия, активированным бокситом, гидроксидом железа и некоторыми композиционными материалами. Гидроксид железа похож по своей структуре на акагенит (β-FeOOH) и обладает существенно большим сродством к мышьяку, чем активированный оксид алюминия. Кроме того, процесс очистки воды с помощью гидроксида железа значительно проще, что также является преимуществом перед другими адсорбентами.

1.1.1.5 Другие области использования

Оксиды железа также применяются для повышения эксплуатационных свойств ремонтного компаунда, таких как растекаемость, атмосферостойкость и деформационно-прочностные свойства. Максимальные значения растекаемости и механических характеристик наблюдаются при добавлении ультрадисперсного модификатора в количестве 0,3-0,4 % от массы состава.

При изготовлении литых изделий одним из основных способов повышения эксплуатационных свойств является модифицирование [31]. Нанопорошки оксидов железа, вводимые в жидкий металл, служат центрами кристаллизации. Результатом модифицирования металлических композиций является улучшение технологических свойств на стадии получения литых изделий, а также увеличение прочностных и пластических характеристик готовых изделий.

Нанопорошок оксида железа Fe_3O_4 относится к материалам с высоким показателем поглощения солнечной энергии. Это свойство используется при изготовлении солнечных коллекторов. Покрытие, состоящее из наночастиц оксида железа обеспечивает поглощение 99 % солнечной энергии.

Нанопорошки оксидов железа являются основой для изготовления гибких теплопроводящих систем [32]. 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 [33]. 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 [34].

1.1.2 Медицина

Применение магнитных частиц оксидов железа в медицине можно разделить на 2 области – внутри организма (*in vivo*) и вне организма (*in vitro*). Применение оксидов железа внутри организма включает в себя терапевтические области и диагностические (магнитно-резонансная томография (МРТ). К терапевтическим областям относится возбуждение контролируемых тепловых эффектов в заданных областях организма (гипертермия) и адресная доставка лекарств. При использовании магнитных фаз оксидов железа в данных областях важнейшей проблемой является создание защитной оболочки на частицах магнитного порошка, которая стабилизирует частицы и позволяет использовать их при введении в организм, не нанося ему вреда. Для этой цели могут применяться гуминовые кислоты. Они выступают в качестве ПАВ и при контакте с наночастицами оксида железа препятствуют агломерации частиц. Коллоидные растворы магнитных частиц оксидов железа размером от 5 до 20 нм, покрытых биосовместимой функциональной оболочкой, широко применяются для гипертермии, иммунологических обследований, исследований внутренних органов, идентификации и изоляции клеток крови и антител, а также для адресной доставки лекарств. Поверхностное покрытие магнитных частиц дает возможность получать однородные суспензии в различных растворителях – магнитные жидкости. Такая суспензия может быть размещена в определенной области организма под воздействием внешнего магнитного поля, что используется при МРТ и терапии раковых опухолей. Благодаря малым размерам и большой площади поверхности магнитные наночастицы проявляют особые свойства – парамагнетизм и квантовое туннелирование намагниченности, что раскрывает высокий потенциал для применения в биомедицине [35-43]. В этом случае, магнитный момент частицы неустойчив к воздействию тепловой энергии, в то время как индивидуальные моменты

атомов сохраняют свое упорядоченное состояние относительно друг друга, что приводит к исчезновению гистерезиса при сохранении сигмоидальной формы кривой намагниченности.

1.1.3 Военное дело

Одним из направлений использования оксидов железа в военной технике является область ракетостроения. Оксиды железа являются катализаторами горения твердых смесевых ракетных топлив на основе перхлората аммония. Эффективность каталитических добавок зависит от таких характеристик как дисперсность, форма частиц, характер локализации частиц в топливе [44]. Оксиды железа, стабилизированные добавлением ПАВ, вводятся в состав твердых ракетных топлив в количестве от 0,5 до 5 %. Использование наноразмерного оксида железа позволяет повысить скорость горения безметального смесевого твердого топлива (СТТ) в 1,75 раза, а металлизированного СТТ – в 2,25 раза, в то время как добавка микронного порошка оксида железа приводит к увеличению скорости горения в 1,25 и 1,3 раза соответственно. Наряду с оксидами железа в качестве катализаторов горения ракетных топлив также используется композиционный материал, представляющий собой смесь углеродных микроволокон и ультрадисперсных частиц железа. Такие материалы обеспечивают прирост скорости горения до 60%. Добавка ультрадисперсной сажи, также снижает относительную массу шлаков, образующихся при горении СТТ на основе нитрат аммония [45]. В баллиститных твердых ракетных топливах также наиболее эффективными катализаторами являются композиции оксидов железа и сажи с размером частиц до 100 нм.

1.1.4 Сельское хозяйство

Наночастицы в силу своих физических особенностей – ультрамалых размеров и большой удельной поверхности – обладают множеством полезных свойств, таких как повышенная каталитическая активность, способность проникать через мембраны клеток, биодоступность, низкая токсичность и др. Эти особенности позволяют изготавливать на основе нанопорошков железа и его оксидов биологически активные препараты, которые могут с успехом применяться в различных областях сельского хозяйства для увеличения эффективности производства [46-49]. Использование таких препаратов в растениеводстве [50-52], животноводстве [53, 54], птицеводстве [55, 56], рыбоводстве и кормопроизводстве [57-60] позволяет увеличить эффективность сельскохозяйственного производства и улучшить качество продукции. Выступая в роли катализаторов, наночастицы оксидов железа усиливают обмен веществ организмов растений и животных, что приводит к увеличению урожайности сельскохозяйственных и технических культур, ускоренному набору массы животных, а также способствует повышению естественной резистентности организма. По показателям биодоступности и токсичности такие препараты существенно превосходят аналоги на основе солей металлов и оксидов металлов более крупных размеров [61].

1.2 Мировой опыт получения ультрадисперсных оксидов металлов

Доля стран СНГ, включая Казахстан, в общемировом технологическом секторе составляет около 0,3 %, на рынке нанотехнологий - 0,04 %, на рынке нанопорошков - менее 0,003 %. Одной из причин отставания является тот факт, что наши страны обратили свое внимание на наноразработки на 7–10 лет позже, чем зарубежные страны. Однако на сегодняшний день в результате потребности отечественного рынка в нанотехнологической продукции во многих социально значимых сферах существенно, в десятки раз, превышает объемы ее реального производства.

Согласно мировому опыту, нанопорошки оксидов металлов составляют не менее 80 % всей производимых нанопорошков. Порошки чистых металлов составляют значительную и все возрастающую долю всего объема производства. Сложные оксиды и смеси имеются в ограниченном количестве. Однако ожидается, что их использование возрастет в долгосрочной перспективе, рисунок 1.

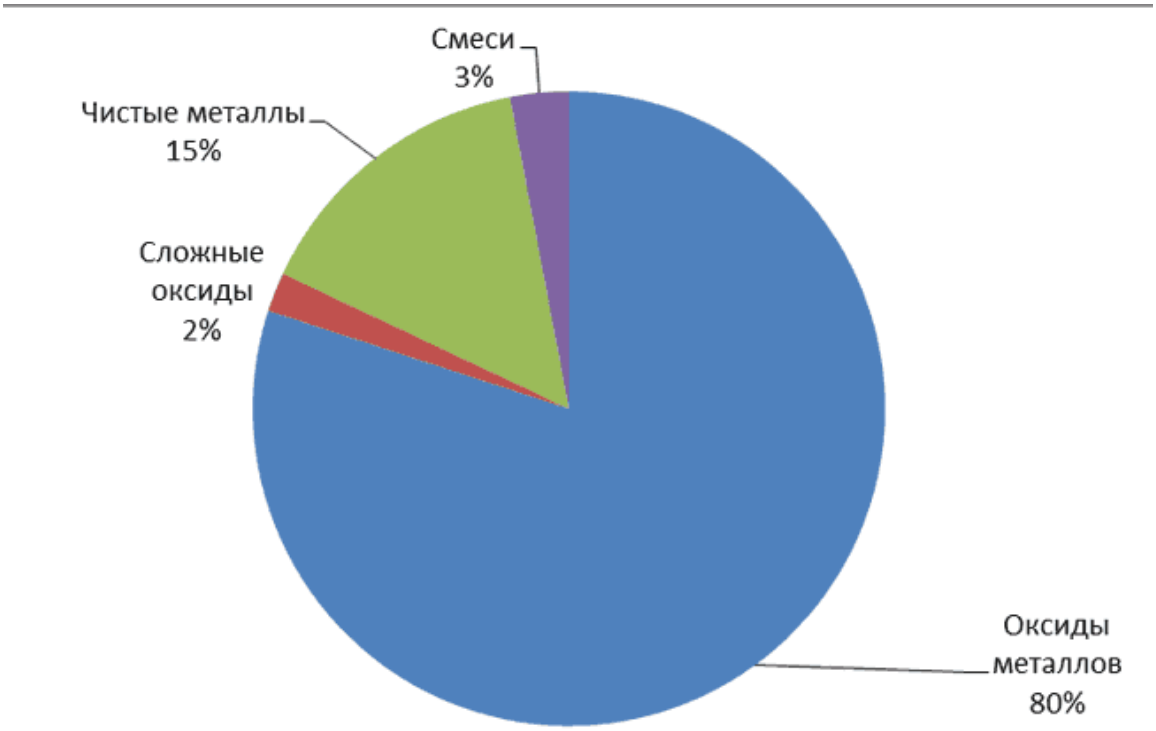


Рисунок 1 – Структура, выпускаемых нанопорошков в мире

Примерные мировые объемы производства порошков чистых металлов (в натуральном и стоимостном выражении) представлены в следующей таблице 1 и диаграмме рис. 2.

Таблица 1 - Мировые объемы производства порошков чистых металлов

Металл	Годовой объем производства в МТ	Годовой объем производства в млн. USD
Железо	1250	320
Кобальт	750	300
Никель	1500	440
Медь	1500	380
Цинк	750	220
Алюминий	1300	320
Титан	1300	450
Вольфрам	500	180
Молибден	500	150

При этом размеры наночастиц порошка чистых металлов варьируются в широком диапазон от 15 до 200 нм.

Типы порошков, производимых по регионам. На диаграмме рис. 2 производство по регионам разбито на производство оксидов металлов, оксидных смесей, порошков чистых металлов и их смесей. Производство в Северной Америке и Азии имеет сходный профиль, при том, что в Азии наблюдается небольшой перевес в сторону производства чистых металлов. По сравнению с этим Европа производит значительно больше оксидов металлов, рисунок 2.

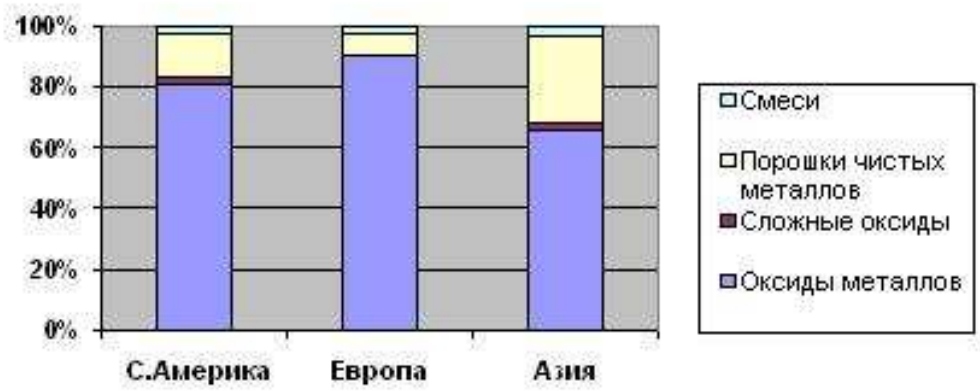


Рисунок 2 - Объемы производства порошков с разбивкой по регионам и по типам

На рисунке 3 представлены отрасли, на которые направлено производство нанопорошков, с разбивкой по регионам

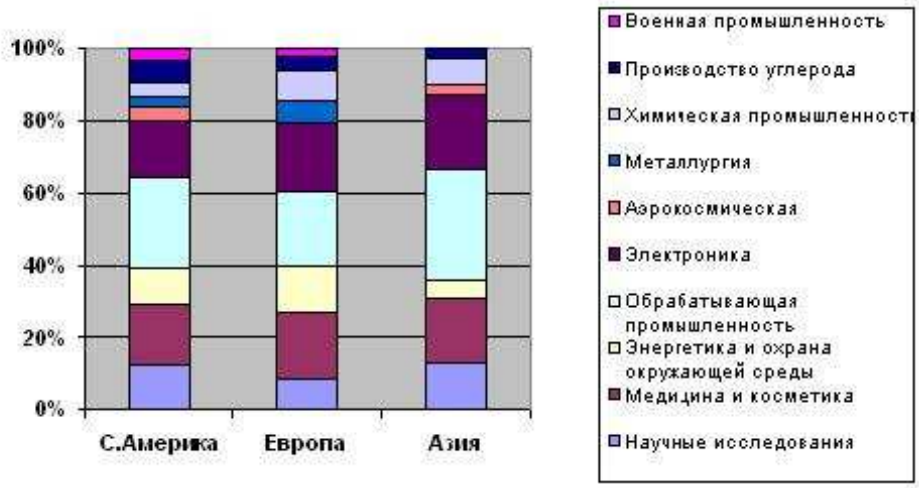


Рисунок 3 - Диаграмма отраслей, на которые направлено производство нанопорошков, с разбивкой по регионам

На диаграмме рис. 3 показано, как две потребительские отрасли – *электроника и оптика* и *обрабатывающая промышленность* – потребляют более 70 % мирового производства порошков. Эти категории в некоторой степени перекрывают друг друга, поскольку многие абразивы, используемые в *электронике и оптике*, широко используются в *обрабатывающей промышленности*, и наоборот. На третьем месте, после некоторого разрыва, стоят *энергетика и экология*, которые включают в себя добычу полезных ископаемых, перерабатывающую промышленность, производство электроэнергии и переработку отходов и потребляют около 8 % всего объема производства нанопорошков.

Медицина и косметическая промышленность потребляют только 7 % нанопорошков, однако ожидается, что их применение в этой области будет вести за собой большую часть нанотехнологических исследований в ближайшие 10-15 лет. Две категории – *аэрокосмическая промышленность* и *металлургия* – не включены в категорию «*Прочие*», поскольку они являются потребителями значительного количества нескольких важных порошков рис. 4.

Рисунок 4 - Диаграмма потребления порошков по отраслям

Рисунок 5 - Диаграмма распределения типов порошков, потребляемых по регионам

На диаграмме рис. 5 потребление по регионам представлено с разбивкой на оксиды металлов, сложные оксиды, порошки чистых металлов и смеси. Профиль потребления почти идентичен по всем регионам.

1.2.1 Получение металлического железа

Металлическое ультрадисперсное железо может получаться непосредственно восстановлением хлоридов железа, или восстановлением оксидов. В работе рассмотрен метод восстановления водородом из хлоридов железа.

Сущность этого гидрометаллургического метода заключается в растворении исходного железосодержащего материала в соляной кислоте с образованием раствора хлористого железа (примеси и балластные вещества отделяются в виде нерастворимого остатка) и последующем его восстановлении водородом с получением чистого порошка железа. В основе процесса лежит реакция $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2 – Q$, протекающая в первой фазе процесса (растворение железа, содержащегося в исходном материале) слева направо, а на заключительной стадии (восстановление полученного хлорида железа водородом) справа налево. Промежуточные стадии процесса (фильтрация раствора хлорида железа, его упаривание и кристаллизация) осуществляются с изменением агрегатного, но не химического состояния перерабатываемого продукта.

Одна из возможных технологических схем хлоридного способа включает операции загрузки в обогреваемый паром герметичный реактор (с кислотостойкой футеровкой), стального (чугунного) скрапа, стружки, лома или дешевой железной губки, заливки его 15–20 %-й соляной кислотой и слива раствора хлорида железа в отстойник через фильтр.

После этого раствор направляют в упариватель, где при разрежении 400–650 гПа и температуре 333 K получают насыщенный горячий раствор,

который направляют в кристаллизатор, где при охлаждении до 278 K выпадают кристаллы $FeCl_2*4H_2O$, в которые переходит до 75 % Fe.

Примеси, присутствующие в исходном железосодержащем материале, остаются в отвальном кеке после фильтрации раствора, а небольшое количество некоторых примесей, перешедших в раствор (Ca, Mg и др.), остается в маточном растворе.

Выпавшие кристаллы хлорида железа после центрифуги обезвоживают в сушильной камере при температуре до 333 K и разрежении 250–400 гПа до состава $FeCl_2*2H_2O$ или $FeCl_2$ и брикетируют на прессе, после чего направляют в восстановительную печь.

Хлорид железа плавится при 946 K, поэтому восстановление ведут подогретым водородом при 823-873 K в шахтной печи периодического действия с загрузкой большого числа брикетов. Равновесное парциальное давление водорода в 7-8 раз выше парциального давления хлористого водорода, это вынуждает подавать водород в печь с большим избытком по отношению к количеству образующегося в единицу времени хлористого водорода [12 – 288 С. , 62].

В ИМЕТ РАН был разработан способ низкотемпературного водородного восстановления нанодисперсного гидроксида железа [63]. Двухстадийный химико-металлургический способ с использованием водорода в качестве восстановителя применялся для получения нанодисперсных порошков железа [64-68]. Способ является двухстадийным и включает в качестве первой стадии приготовление сырья, нанодисперсного гидроксида железа, а второй – низкотемпературное восстановление полученного гидроксида в потоке водорода с сохранением коллоидных размеров частиц восстанавливаемого сырья. Восстановлением гидроксида железа в потоке водорода были получены порошки α-железа со средним размером частиц около 20 нм с содержанием железа до 98 %. Способ низкотемпературного водородного восстановления не требует значительных затрат при создании технологического оборудования, в отличие от электрохимических или гидротермических методов, и позволяет применять доступные исходные химические соединения. В качестве исходного сырья могут использоваться как искусственно приготовленный гидроксид железа, так и рудное сырье [69]. Снижение дисперсности восстанавливаемого сырья позволяет сместить температуру восстановления в область ниже 773 K. Восстановление при более высоких температурах малоэффективно ввиду незначительной пористости из-за спекания твердой фазы во время восстановления при температуре 873 K и выше.

1.2.2 Способы получения оксидов железа

В настоящее время существует большое количество методов получения оксидов железа, которые включают в себя как физические, так и химические способы. Различные способы получения оксидов железа обладают своими преимуществами и недостатками. В зависимости от того, какими свойствами должен обладать материал для достижения поставленной цели, выбирают тот или иной метод получения. Для получения крупных партий порошков оксидов

железа используют наиболее производительные методы. Во многих случаях трудно синтезировать частицы оксидов железа заданной формы и размеров. Морфология частиц оксидов железа зависит от множества факторов процессов зародышеобразования, роста и агрегации частиц [70]. Для получения порошков заданной дисперсности, формы и с узким распределением частиц по размеру используют методы, позволяющие контролировать рост частиц на каждом этапе процесса синтеза [71-74].

Способы получения оксидов железа отличаются производительностью, сложностью используемого оборудования, безопасностью, диапазоном размеров частиц получаемого материала, а также экономической эффективностью.

1.2.2.1 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.

Положительной стороной таких методов является большой объем получаемых порошков, но в тоже время измельчаемый порошок может загрязняться истирающими материалами, а распределение частиц по размерам очень велико.

Помимо истирающих установок для измельчения частиц используется также ультразвук. Такой способ носит название *ультразвуковое диспергирование макроскопических частиц в растворах*.

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.

1.2.2.2 Химическое осаждение

Химическое осаждение один из самых распространенных способов получения частиц оксидов железа. Оксиды железа FeOOH, Fe_3O_4 и γ-Fe_2O_3 обычно получают при добавлении растворов щелочей в растворы солей железа, контролируя процесс старения суспензии. 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 [75]. Контроль размеров частиц необходимо осуществлять в течение первой стадии, поскольку конечное число частиц определяется по окончанию 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) [76-81].

1.2.2.3 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 [82]. 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/см^2 и частоте 20 Гц. Температура электролита составляла 343 К. Удельная поверхность частиц порошка оксида железа, измеренная методом БЭТ, составляет 90 м^2/г, а частицы имеют плоскую форму. Такой способ получения является более эффективным по сравнению с методом «мокрого» сжигания [83]. 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 [84]. 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.

1.2.2.4 Аэрозольный метод

К аэрозольным методам относятся процессы испарения металлов или растворов прекурсоров (пиролиз аэрозолей) высокоэнергетическими методами с последующей конденсацией паров. Процессы протекают в атмосфере инертного газа [85]. Аэрозольные методы позволяют достигать высоких скоростей производства конечного продукта [86], поэтому данный способ используется для крупномасштабного получения нанодисперсных порошков. Таким образом получают, в частности, порошки оксида железа γ-Fe_2O_3 для магнитных лент. Данным способом можно получать частицы металлов, оксидов и других соединений металлов в широком диапазоне варьируя различными

условиями испарения и конденсации (скорость процесса испарения, давление в реакторе, условия конденсации и т.д.) [87].

Процесс пиролиза аэрозолей заключается в испарении растворов солей в высокотемпературной реакционной камере с последующей конденсацией конечного продукта на фильтре при выходе из реакционной зоны печи. Для получения наночастиц оксидов железа используют раствор соли трехвалентного железа и восстановителя в органическом растворителе. Раствор распыляют при помощи ультразвука, и полученный аэрозоль в потоке инертного газа поступает в реактор, где происходит процесс пиролиза. Сконденсированный и высушенный продукт представляет собой порошок, размер частиц которого зависит от первоначального размера капель аэрозоля. Частицы маггемита различной формы и размером от 5 до 60 нм были получены при использовании спиртовых растворов различных солей железа [88]. В качестве испарителя используют также лазерное излучение, нагревающее газообразную смесь прекурсора и газа-носителя. В результате образуются монодисперсные нанопорошки с узким распределением частиц по размеру. Данный способ применяется для получения частиц маггемита размером до 10 нм [89, 90]. В работе [91] авторы исследовали синтез наночастиц маггемита при воздействии лазерного излучения на газообразный ПКЖ на воздухе. Изучалось влияние исходного соотношения Fe/O_2 в системе на размер получаемых частиц.

Пиролиз аэрозолей используют для получения высокотемпературных сверхпроводимых (ВТСП) порошков. За счет смешения компонентов в растворе и быстрому процессу разложения данный способ позволяет получать гомогенный продукт. Недостатком такого метода является тщательная очистка газа-носителя. В случае использования кислорода возможно образование карбонатов, вызванное наличием примесей газа. Для получения чистого конечного продукта также необходимо исключить загрязнение порошков материалом реактора.

1.2.2.5 Метод быстрого термического разложения прекурсоров в растворе

Данный метод заключается в быстром охлаждении пересыщенных водных растворов солей металлов. В результате происходит кристаллизация осадка, содержащего наноразмерные частицы. Исходные пересыщенные растворы получают растворением в воде солей металлов, которые в дальнейшем быстро нагревают до температуры 623 K при повышенном давлении (3 – 100 МПа). Затем раствор помещают в охлаждаемый сосуд при атмосферном давлении, и происходит мгновенная кристаллизация раствора в результате его перехода в докритическое состояние. Во время процесса охлаждения и снижения давления образуются многочисленные зародыши продукта реакции, что способствует замедлению роста кристаллов. В результате получаются наноразмерные частицы продукта реакции.

Таким способом получают оксиды железа Fe_2O_3. Размеры частиц полученных оксидов составляют примерно 25-27 нм.

Недостатком метода является неравновесность процессов и строгий контроль условий синтеза, а также необходимость работы при повышенном давлении.

1.2.2.6 Золь-гель метод

Интерес к золь-гель методу получения твердофазных материалов возник в середине 1800-х годов и связан с работами Ebelmen M. (1846 год) и Graham T. (1864 год) по получению силикагеля. С тех пор этот метод находит всё более широкое применение для синтеза как простых, так и сложных оксидов. Традиционно под термином «золь-гель метод» понимают совокупность стадий, включающих приготовление раствора прекурсора, последовательный перевод его сначала в золь, а затем в гель, последующее старение и термообработка которого приводят к получению материалов с требуемыми свойствами.

В золь-гель технологии прекурсор – это вещество, которое при определенных условиях может образовывать полимолекулы, полисольватированные группы, мицеллы, из которых будут формироваться зародыши наночастиц золя [92]. В зависимости от выбора прекурсора существует большое количество вариантов проведения синтеза золь-гель методом. К наиболее распространенным вариантам проведения золь-гель синтеза можно отнести комбинированные методы, использование гидролизующих прекурсоров, а также использование полностью или частично коллоидных золей.

Гидролизующиеся прекурсоры. Среди гидролизующих прекурсоров наиболее широкое применение нашли алкоксиды металлов. Здесь золь образуется после реакции гидролиза алкоксидов с последующей конденсацией полученного продукта. В зависимости от относительной скорости реакций гидролиза и конденсации могут быть получены золи, полимерные гели, коллоидные гели или гелеобразные осадки [93].

Преимуществами золь-гель синтеза материалов с использованием алкоксидов металлов является то, что, во-первых, большинство из $M(OR)_n$ ($n \leq 3$) производных может быть легко подвергнуто глубокой очистке дистилляцией, сублимацией (ниже 473 К) или перекристаллизацией из органических растворителей. Во-вторых, они легко гидролизуются, образуя гидратированные оксиды, не содержащие посторонних анионов (в отличие от осаждения из водных растворов неорганических солей). Варьируя температуру дегидратации, можно регулировать дисперсность порошков (и морфологию частиц), их фазовый состав и физические свойства. В-третьих, применение алкоксидов металлов в синтезе многокомпонентных оксидов обеспечивает высокую химическую однородность получаемого продукта, что позволяет существенно снизить температуру формирования оксидных фаз, тем самым, препятствуя потере более летучих компонентов и способствуя сохранению стехиометрии. При этом процесс не требует сложного оборудования.

При проведении алкоксидного золь-гель процесса сталкиваются и с рядом проблем, основной из которых является сложность регулирования скорости реакций гидролиза и конденсации. Кроме того, недостатком такого рода

прекурсоров является их высокая чувствительность к влаге. Таким образом, все операции с алкоксидами должны выполняться в инертной атмосфере (например, азота или аргона), с использованием абсорбентов влажности и безводных растворителей. Зачастую алкоксидный подход ограничен из-за довольно сложного синтеза и коммерческой недоступности некоторых алкоксидов металлов.

Использование полностью или частично коллоидных золей. Подход, основанный на применении в качестве прекурсоров коллоидных золей, позволяет избежать ряда трудностей, с которыми можно столкнуться при использовании алкоксидов металлов или при сжигании гелей. Среди них можно отметить простоту, коммерческую доступность и дешевизну золей, полное или частичное отсутствие органических веществ, что снижает взрывоопасность метода и позволяет существенно уменьшить загрязнение углеродом конечного продукта. Готовые золи являются стабильной смесью диспергированных в жидкости частиц в пределах данного диапазона размеров. В отличие от обычной золь-гель реакции гидролиза-полимеризации алкоксидов, процессы получения золей и гелей могут быть изолированы и выполняться в два этапа, что позволяет проводить контроль над размером частиц, степенью кристалличности и микроструктурой продукта.

Одним из известных примеров синтеза оксида из коллоидных растворов является метод Yoldas B.E., при котором провели гидролиз вторичного бутоксида алюминия с последующей пептизацией кислотой для получения коллоидного золя [94].

Комбинированные методы. При комбинированном методе используют смесь прекурсоров. Наиболее широко применяющиеся цитрат-нитратный метод и метод Печини используют лимонную кислоту и этиленгликоль в качестве хелатных агентов.

Цитрат-нитратный золь-гель метод является низкотемпературным способом получения ультрадисперсных порошков оксидов металлов. Метод основан на термолизе солей металлов с органическим веществом, выполняющим роль комплексообразующего агента в золь-гель процессе. За счет выделения газообразных продуктов, образующихся в условиях низкотемпературной реакции горения между нитратами металлов, используемых в качестве окислителя, и лимонной кислотой, используемой как хелатообразующий агент, формируется пористое соединение.

В основу метода Печини положена способность α-гидроксокарбоновых кислот: а) образовывать стабильные хелатные комплексы со многими катионами, б) вступать в реакцию поликонденсации с многоатомными спиртами. Лимонная кислота в этом методе используется за счет способности образовывать стабильные комплексы с катионами металлов, а этиленгликоль выполняет роль растворителя на начальных этапах синтеза.

На начальном процессе происходит растворение солей металлов в избытке лимонной кислоты, в результате которого образуется металл-цитратный комплекс. При добавлении этиленгликоля к этому комплексу, а затем нагревании полученного раствора до 373-413 К происходит реакция

поликонденсации между молекулами этиленгликоля и лимонной кислоты, в результате которой образуется сложный эфир. Так как полученный продукт по-прежнему содержит две спиртовые гидроксильные и две карбоксильные группы, есть возможность протекания реакции между ними с получением еще большей молекулы. При увеличении температуры до 453-473 К происходит испарение воды, из-за чего повышается вязкость системы и образуется полимерный вязкий гель. Дальнейшее разложение полученного геля под воздействием температуры способствует удалению органических соединений и получению конечного продукта необходимого состава.

Среди преимуществ золь-гель метода можно выделить: низкие температуры синтеза (за счет чего и низкие энергозатраты); высокую однородность и чистоту получаемых материалов; относительную простоту исполнения и оборудования; возможность получения материалов различных форм, размеров, свойств и назначений; возможность введения и равномерного распределения легирующей добавки на стадии синтеза.

Данный метод представляет интерес для изучения и получения условий и свойств оксидов железа.

1.2.2.7 Химико-металлургические 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 373-473 K при различных значениях pH раствора. В интервале значений pH 8,0-10,0 образуется гетит и гематит. Более высокие значения pH 10,5-10,8 способствуют синтезу гетита, а при более низких pH продуктом реакции является только гематит [95]. Процесс дегидратации гетита до гематита в нейтральной и слабощелочной среде можно наблюдать при температуре около 423 K. Впервые исследование скорости кристаллизации аморфного гидроксида железа (III) в реакционной смеси было проведено при помощи порошковой рентгеновской дифракции [96]. В работе [97] был рассмотрен низкотемпературный ультразвуковой способ получения гетита с использованием нанопорошков железа при температуре 358 K [98]. За счет варьирования показателя pH в интервале от 3 до 10 и увеличения температуры реакции до 453 K удалось получить частицы гематита различной формы и размеров [99]. Размер частиц уменьшался с увеличением значений pH. В работе [100] были получены нанодисперсные порошки α-Fe_2O_3, Fe_3O_4 гидротермической обработкой при 423 K в присутствии гидразина. В этом случае морфология частиц оксидов железа также сильно зависит от значения pH раствора. Порошки оксидов железа представляли собой отдельные сферические частицы со средним размером около 70 нм.

Использование в качестве исходного сырья хлорида железа описано в работах [101-106]. 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 [105] в качестве прекурсора использовался шестиводный хлорид железа $FeCl_3*6H_2O$. Было отмечено, что размер и форма полученных наночастиц оксида железа зависят от времени выдерживания хлорида железа в 2-пирролидоне (C_4H_7NO). С изменением времени выдержки от 1 до 24 часов размер частиц увеличивается от 4 до 60 нм, а форма меняется от сферической (на начальной стадии) до кубической (после 24 часов).

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 333 K воду, нагревался до 523-573 K 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 окислов железа и серы из железосодержащих сульфидов. Оксид железа и HCl получались нагревом $FeCl_2$ до 523 K в среде воздуха или его смеси с паром.

Метод разложения $FeCl_2$ при температуре больше его точки плавления (946 K) предварительно нагретым воздухом или кислородом, при этом (1103-1173 K) 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 713-873 K.

В работе [107] предложено слой хлоридов, толщиной менее 5 мм нагревать за время, меньшее, чем это необходимо для реакции. Это должно устранить трудности, связанные с испарением хлоридов и образованием оксихлоридов и других полупродуктов.

В работах [108] предложено использовать перегретый пар (T = 473-623 K), где для реакции $FeCl_2 + H_2O = FeO + 2HCl$ логарифм Кр составляет – 8,8 при 473 K и – 5,3 при 623 K. Более высокая температура будет способствовать успешности процесса, что подтверждено работой Ионина.

В работах [109, 110] считается, что в практических условиях лучше использовать для гидролиза пар и воздух.

Нагрев водного хлорида до 393 K 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 398 K с получением Fe_2O_3 и HCl, идущей в оборот.

Железосодержащие растворы, очищенные от цветных металлов, могут быть переработаны с получением оксидов и гидроксидов 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 5-6 при температуре 283-311 K и при подаче воздуха в пульпу.

При прокатке стальных болванок, перед холодной прокаткой или другим процессом, на поверхности металла образуется слой оксида. Простейший способ его удаления – кислое травление. Для этой цели обычно использовалась серная кислота, благодаря своей доступности и дешевизне. Использование травильных растворов, содержащих Fe_2SO_4 представляет серьезную проблему.

Использование HCl снимает проблему переработки травильных растворов, кроме того, травление идет быстрее и с меньшим объемом кислоты (расход HCl в 5 раз меньше, чем H_2SO_4). Другим преимуществом HCl является получение более чистой поверхности стали.

Процесс Ruthner-Dravo. В июне 1964 г. первый завод в Северной Америке, перерабатывающий травильные растворы, содержащие $FeCl_2$ пущен в действие в Гадстине, штат Алабама. Использован австрийский процесс, включающий обработку стальных изделий соляной кислотой в вертикальной башне последующей нейтрализацией и промывкой стали. Раствор содержит примерно 13 % (вес) $FeCl_2$, 11 % HCl непрерывно обезвоживается и гидролизуется в печи с получением HCl и Fe_2O_3.

Процесс Nardac-Aman. Заключительная стадия предыдущего процесса – обжиг в распыленном состоянии является результатом развития процессов, описанных в работе [111]. Первоначально установка представляла из себя противоточный газожидкостный реактор, отапливаемый газовыми или мазутными горелками. Плавленный гидраты или концентрированный водные растворы $MgCl_2$, $CaCl_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $MgSO_4$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$ атомизировались (диспергировались) в нем.

Гидролиз с образованием оксидов и кислоты проходил при температуре 1200 °C в потоке инертного газа, паров воды, их смеси.

При вспрыскивании раствора в реактор $FeCl_2$ кристаллизуется. Вода и HCl быстро удаляются, а частицы $FeCl_2$ быстро прогреваются и гидролизуются. При температуре отходящих газов 573-673 K HCl – влажный, не агрессивный газ и специальные материалы для реактора не требуются.

После улавливания частиц оксидов в циклоне хлористый водород из газов поступает в абсорбер и извлекается в виде соляной кислоты концентрацией 20 % (по массе). Используя противоток в нескольких колоннах, можно получить 36 % HCl. Печь выложена графитовыми блоками и 4 высокоскоростных горелки устанавливаются тангенциально над конической частью печи. Использование титановых насосов, разбрызгивающих головок, полипропилена, гуммирование позволяет работать с горячим водородом под

давлением. В жидкости не должно быть твердых частиц, т.к. это будет сказываться на работе титановых деталей.

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.

$$FeCl_2 + HCl + ¼\ O_2 = FeCl_3 + ½\ H_2O$$

$$FeCl_3 + 3/2H_2O = ½\ Fe_2O_3 + 3HCl$$

Процесс был опробован на пилотной установке в течение 12 месяцев. В 1965 г. компания решила построить установку по схеме Ruthner-Dravo стоимостью 2 млн. долларов. Система регенерации соляной кислоты включает 2 печи, производительностью 21 галлон в минуту раствора, содержащего 13 % $FeCl_2$; промышленная установка, состоящая из двух ниток, работает по настоящее время.

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 % $FeCl_2$. Материал слоя – песок. $t_{кс}$ = 1073 K. Оксиды обладают хорошей объемной плотностью и очень низким содержанием хлора.

Турбулентный процесс. Процесс предложен для переработки травильных растворов, содержащих от 0,5 до 11 % HCl и до 35 % $FeCl_2$.

В Европе работает 8 заводов, использующих этот способ. К основному оборудованию относится – высоко-турбулентный реактор, воздухонагреватель, электрофильтр, абсорбционная колонна.

Механизм химических превращений процесса тот же, что и в описанных способах. Высоко-турбулентный реактор состоит из четырех частей: камеры сжигания, завихряющей части, реакционной части и распыляющей аппаратуры. Топливо (природный газ или легкая нефть) смешивается с пропорциональным количеством воздуха для получения желаемой температуры в камере сжигания. Продукты сжигания, проходя через завихряющую часть, приобретают спиральное движение. Эти газы через циклонные двухсторонние сопла попадают в реакционную зону. Часть газов уходит через верх, а остающаяся спирально опускается навстречу потоку входящего газа. Высокий тепло- и массообмен, способствующий выравниванию температур в реакторе, характерен для зоны встречи противоположно направленных газов.

Раствор, распыляемый в верхней части реакционной зоны, быстро обезвоживается в потоке газов. Продукты реакции, выводимые при температуре, примерно, 873 K 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 673 K в электрофильтре, а в адиабатической абсорбционной колонне получается соляная кислота концентрацией 18-20 %.

Существует способ утилизации отработанных травильных растворов, содержащих сульфаты и хлориды железа. Изобретение относится к утилизации отработанных кислых (солянокислых и сернокислых) травильных растворов сталепрокатных заводов и может быть применено в металлургической промышленности, промышленной экологии, а также в процессах водоочистки с использованием коагулянтов. Отработанные травильные растворы, содержащие сульфаты и хлориды железа (II), утилизируют окислением катионов железа (II) с применением окислителя и целевым использованием переработанных растворов. В качестве окислителя применяют концентрат гипохлорита натрия, содержащий гипохлорит натрия и гидроксид натрия. Полученную суспензию обрабатывают минимальным количеством минеральной кислоты до растворения осадка, а переработанные растворы используют как коагулянты в процессах водоочистки. Технический результат: полная безотходная утилизация отработанных травильных растворов с целевым использованием окисленных растворов в качестве коагулянтов в процессах водоочистки.

На сталепрокатных заводах перед процессом нанесения цинкового покрытия поверхность стали очищают последовательной обработкой концентрированными растворами серной и соляной кислот. При продолжительном применении этих растворов кислоты истощаются (до 10 г/л H_2SO_4 и 25 г/л HCl) и образуются отработанные травильные растворы (ОТР), содержащие (на примере одного из заводов РФ) до 300 г/л сульфатов и до 450 г/л хлоридов железа (II). Такие растворы не могут быть использованы в процессах травления, так как уже не способны очищать поверхность стали из-за низкой концентрации кислот. Поэтому их выводят из технологического цикла и отправляют на нейтрализацию.

В настоящее время ОТР объединяют с другими стоками и на очистных сооружениях заводов нейтрализуют оксидом кальция. В результате образуются известковый шлам (до 5000 т/год) и сточная вода (до 12000 $м^3$/год). Эту сточную воду, перед сбросом в коллектор, необходимо разбавить в сотни раз, так как она содержит хлорид кальция в количествах до 100 г/л.

При длительном стоянии в шламах, содержащих соли железа (II) и (III), а также сульфат кальция, происходят химические превращения, в результате которых возрастает доля трехвалентного железа, а гидроксиды железа, выветриваясь, превращаются в соответствующие оксиды (до 32 % Fe_3O_4). Эти известковые шламы не востребованы и за их хранение предприятия оплачивают штрафы.

Таким образом, для утилизации ОТР ежегодно потребляется около 1400 т CaO и 1 млн. $м^3$ технической воды. В результате за год безвозвратно теряются около 2700 т сульфата и 320 т хлорида железа (II), 100 т серной и 20 т соляной кислот.

Известен способ утилизации отработанных солянокислых травильных растворов окислением хлорида железа (II) хлором и выделением из раствора хлорида железа (III) [112].

Недостатками этого способа утилизации являются его трудоемкость и энергоемкость, обусловленные необходимостью выделения из концентрированных водных растворов кристаллического хлорида железа (III) испарением воды и применением токсичных окислителей. Растворимость хлорида железа (III) в воде (с разложением в результате гидролиза) составляет 91,9 г/100 г воды, или 48 %. Это значит, что для выделения из воды кристаллогидрата $FeCl_3*12H_2O$ необходимо удалить воду из сильно концентрированных сиропов выпариванием. Известно, что при нагревании в водных растворах хлорид железа (III) гидролизуется, с образованием хлорида гидроксожелеза (III), поэтому воду удаляют под вакуумом. Применение агрессивного и сильно токсичного окислителя - хлора делает этот процесс не технологичным.

Однако, главным недостатком описанного способа является то, что он может быть использован только для утилизации солянокислых ОТР, тогда как на сталепрокатных заводах образуются также и сернокислые ОТР в объемах, в 15 раз превосходящих солянокислые. Таким образом, рассмотренный способ не позволяет утилизировать весь объем образующихся ОТР.

Известен способ утилизации сернокислого травильного раствора выделением из него кристаллизацией $FeSO_4*12H_2O$ и серной кислоты. Данный способ отличается следующими недостатками: энергоемкостью, трудоемкостью и может быть использован только для утилизации сернокислых ОТР.

Наиболее близким к настоящему изобретению является способ утилизации кислых железосодержащих травильных растворов нейтрализацией этих растворов гидроксидом калия при pH = 9-10 с последующим окислением железа (II) до железа (III) раствором 3 %-ной перекиси водорода. Осадок фильтруют и подвергают сушке при температуре 393 K, получая железоокисные пигменты как основу для приготовления красок и эмалей. Фильтрат утилизируется в виде жидких калийных удобрений. Данный способ имеет ряд недостатков: а) сложность технологического оборудования, обусловленная необходимостью осуществления процессов окисления перекисью водорода (3 %) в суспензии гидроксидов железа (II) и (III), фильтрации и сушки пигментов - оксидов железа; б) хранение и транспортировка больших объемов разбавленных водных растворов калийного удобрения. Задача изобретения - усовершенствование и упрощение процесса утилизации кислых ОТР.

Технический результат - полная безотходная утилизация ОТР с целевым использованием окисленных растворов в качестве коагулянтов в процессах водоочистки. Это достигается тем, что утилизацию ОТР, содержащих сульфаты и хлориды железа (II), осуществляют окислением катионов железа (II) с применением окислителя, и целевым использованием переработанных растворов. В качестве окислителя применяют концентрат гипохлорита натрия,

содержащий гипохлорит натрия и гидроксид натрия. Полученную суспензию обрабатывают минимальным количеством минеральной кислоты до растворения осадка, а переработанные растворы используют как коагулянты в процессах водоочистки.

Способ позволяет упростить и усовершенствовать процесс утилизации ОТР, так как может быть использован для переработки всех видов кислых железосодержащих ОТР, а также любых смесей хлоридов и сульфатов железа. При этом процесс осуществляется без образования побочных продуктов, загрязняющих окружающую среду.

Процесс окисления осуществляют при комнатной температуре при совместном отстаивании концентрата гипохлорита натрия и смеси травильных растворов. Способ позволяет полностью вовлекать в цикл утилизации все виды железосодержащих ОТР. При этом предотвращается образование сточных вод и шламов, все расходы на процесс утилизации травильных растворов окупаются, так как переработанная смесь ОТР используется как коагулянт в процессах водоочистки и может заменить применяемый в настоящее время дорогостоящий сульфат алюминия. Таким образом, предлагаемый способ утилизации ОТР имеет несомненные эколого-экономические преимущества по отношению к ранее существующим способам.

Известен способ регенерации оксида железа и хлористоводородной кислоты. Для переработки отходов растворов хлорида железа, содержащего хлорид железа (II), хлорид железа (III) или возможные смеси этих веществ и необязательно свободную хлористоводородную кислоту указанные отходы концентрируют при пониженном давлении до получения концентрированной жидкости, с общей концентрацией хлорида железа, по меньшей мере, 30 мас. %, предпочтительно, по меньшей мере, 40 мас. %. При необходимости хлорид железа (II), содержащийся в полученной концентрированной жидкости, окисляют до хлорида железа (III) для получения жидкости, содержащей хлорид железа (III). Далее эту жидкость гидролизуют при температуре 428-623 K, поддерживая концентрацию хлорида железа (III) на уровне, по меньшей мере, 65 % масс. для получения потока, содержащего хлористый водород, и жидкости, содержащей оксид железа (III). Затем проводят стадию разделения, на которой оксид железа (III) отделяют от жидкости, содержащей оксид железа (III). После чего проводят стадию извлечения, на которой поток, содержащий хлористый водород, полученный на указанной стадии гидролиза, конденсируют для извлечения хлористоводородной кислоты с концентрацией, по меньшей мере, 10 % масс. предпочтительно, по меньшей мере, 15 % масс. При этом энергию конденсации потока, содержащего хлористый водород, полученного на стадии извлечения, прямо или косвенно используют в качестве источника нагрева на стадии концентрирования. Изобретение позволяет получить высокочистый и легко фильтрующийся оксид железа(III), регенерировать хлористоводородную кислоту и снизить потребление энергии на 30-40 %.

В черной металлургии, в оцинковании широко используется промывка хлористоводородной кислотой для удаления ржавчины и увеличения адгезии (снятия окалины), с поверхности продуктов или готовых товаров. Кроме того,

выщелачивание из железной руды часто выполняется при помощи хлористоводородной кислоты. Также выводные рамки полупроводников часто подвергаются травлению хлористоводородной кислотой. При этих обработках концентрацию хлористоводородной кислоты обычно поддерживают в диапазоне 12-18 % масс. В ходе обработки, свободная хлористоводородная кислота превращается в соли железа и других металлов, постепенно снижая таким образом способность к отмывке и травлению. Поэтому, обычно добавляют свободную хлористоводородную кислоту, создавая таким образом большое количество низко концентрированных жидких отходов, содержащих хлорид железа и необязательно свободную хлористоводородную кислоту.

Эти отходы растворов хлорида железа включают хлорид железа (II), хлорид железа (III) или их комбинацию и необязательно продукты реакции с хлористоводородной кислотой других обрабатываемых металлов, подобные хлоридам цинка, никеля, меди, и т.д., и такие жидкости утилизируют как промышленные отходы. В последние годы, затраты на утилизацию или переработку таких промышленных отходов резко повысились, а сама хлористоводородная кислота является относительно дорогой. В связи с этим неэкономично таким образом утилизировать отходы растворов хлорида железа. Учитывая, что такая утилизация также создает большие экологические проблемы и проблемы, связанные с загрязнением, предложены способы регенерации хлористоводородной кислоты, оксида железа, хлорида железа (II) или их комбинаций из отходов растворов хлорида железа.

Одним таким способом является обжиг. В способе обжига отходы растворов хлорида железа, содержащие хлорид железа (II), обжигают и окисляют в обжиговой печи и разделяют на оксид железа и газ, содержащий хлористый водород, из которого газообразную хлористоводородную кислоту поглощают в абсорбере и выделяют в виде хлористоводородной кислоты, с относительно низкой концентрацией около 18 % масс.

Другим способом является способ окисления хлором в жидкой фазе, в котором хлор реагирует с отходами растворов хлорида железа, содержащих хлорид железа (II), в результате чего хлорид железа (II) превращается в хлорид железа (III), который или снова используют в качестве жидкости травления или выделяют в виде хлорида железа (III) для водоподготовки. Так как, в этом способе хлор также реагирует с растворенным железом для получения хлорида железа (III), необходимы переработка и утилизация лишнего хлорида железа (III).

Предложен способ, в котором отходы растворов хлорида железа, содержащее хлорид железа (II), концентрируют выпариванием, жидкие отходы с более высокой концентрацией хлорида железа (II) окисляют для превращения хлорида железа (II) в хлорид железа (III), и жидкость с высокой концентрацией хлорида железа (III) гидролизуют для получения оксида железа и извлечения высококонцентрированной, по меньшей мере, 20 % масс. хлористоводородной кислоты. Этот способ подобен так называемому процессу PORI как, например, описано в US 3682592 B.

Однако, так как в вышеуказанном способе обжига нагрев требует очень большого количества топлива, затраты на регенерацию хлористоводородной кислоты неизбежно очень высоки. Кроме того, т.к. в процессе сжигания образуются газообразные отходы, следует предпринимать меры по устранению NOx, и возникают проблемы выброса в атмосферу HCl, Cl_2, пыли и т.д. Кроме того, эмиссия CO_2 от использования топлива также стала проблемой в последние годы.

С другой стороны, в указанном способе окисления хлором в жидкой фазе, хлорид железа (II) может быть превращен в хлорид железа (III) в реакторе. Оборудование является подходящим для небольших объемов и может быть изготовлено по низкой цене. Однако, поскольку используется опасный газообразный хлор под высоким давлением, такое оборудование нуждается в мерах по обеспечению безопасности при использовании газа высокого давления и оборудования для удаления газообразного хлора. Большая проблема заключается в том, что регенерация ограничена хлоридом железа (III) и хлористоводородная кислота извлекается не всегда.

Кроме того, способ, описанный в японском патенте JP, 2006-137118 A, является эффективным способом, в котором железо извлекают из отходов хлорида железа, содержащего хлорид железа (II), в виде пригодного оксида железа и хлористоводородную кислоту извлекают с высокой концентрацией, по меньшей мере, 20 % масс. Однако у получаемого оксида железа очень небольшой диаметр частиц, так что его трудно отделить от маточного раствора, и он содержит хлор. Кроме того, трудно эффективно использовать производимую энергию, и поэтому этот способ не эффективен в плане баланса энергии.

Целью способа регенерации оксида железа и хлористоводородной кислоты является создание способа, в котором оксид железа легко может быть выделен из раствора хлорида железа, как описано выше, с более высокой чистотой и более широким диапазоном применений, чем в обычных способах. Указанный способ, является легко осуществимым с использованием очень небольшого количества энергии, и кроме того целью изобретения является создание способа, в котором регенерируют хлористоводородную кислоту с соответствующей концентрацией, которая используется для промывки, выщелачивания и травления. Установлено, что при концентрировании указанных отходов растворов хлорида железа до концентрированной жидкости, с содержанием хлорида железа, по меньшей мере, 30 % масс. предпочтительно, по меньшей мере, 40 % масс. затем превращении хлорида железа (II) (если присутствует) в хлорид железа (III) на стадии окисления и гидролизе полученной жидкости, содержащей хлорид железа (III) при температуре 428-623 K, при поддержании концентрации хлорида железа (III), по меньшей мере, 65 % масс, гидролиз будет намного быстрее и более эффективен, и отделенный оксид железа содержит только незначительное количество примесей, таких как хлор и т.д., без образования оксихлорида железа (FeOCl) в качестве побочного продукта. Кроме того, было установлено, что его легче отделить от маточного раствора, из-за большего среднего диаметра частиц.

Было установлено, что на стадии конденсации потока, содержащего хлористый водород, выделяющийся на стадии гидролиза, для регенерации хлористоводородной кислоты, также возможно вернуть энергию конденсации созданием температуры, по меньшей мере, 348 K на указанной стадии концентрирования, которую выполняют при пониженном давлении. Установлено, что это чрезвычайно выгодно, потому что тепловая энергия, используемая в общем процессе, может таким образом быть снижена на приблизительно 30-40 %. Кроме того, было установлено, что, когда гидролиз проходит в указанном выше диапазоне температур, концентрация регенерированной хлористоводородной кислоты может должным образом регулироваться и составляет, по меньшей мере, около 10 % масс., предпочтительно, по меньшей мере, 15 % масс. и следовательно может быть выбрана любая концентрация, подходящая для повторного использования.

Эти преимущества не могут быть достигнуты в обычном способе, описанном в JP 2006-137118 A, в котором жидкость, содержащая хлорид железа (III), гидролизуют при пониженном давлении 0,01-0,02 МПа (абсолютное давление), при более низкой температуре 398-423 K.

Из приведенных выше литературных данных следует, что переработка сульфатных, нитратных, хлоридных растворов у авторов вызывает интерес с 1921 года. Гидролиз солей железа был успешно апробирован в промышленных условиях, что подтверждается процессами Ruthner-Dravo, Nardac-Aman, Стилко, Лурги. Данный факт подтверждает, что выбранное направление требует дальнейшего изучения и адаптации к переработке растворов хлористого железа получаемых при травлении и в гидрометаллургии цветных металлов.

В следующем разделе приведены литературные данные по применению соляной кислоты в металлургии, в частности при выщелачивании сульфидного сырья и травление поверхности железа.

1.3 Применение соляной кислоты в металлургии

1.3.1 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 [113] 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 977 K.

Проводились исследования по изучению состава газовой фазы при термической диссоциации пирита. В работе [113 – 107 С.] изучалась термическая диссоциация пирита в «кипящем» слое. В зависимости от условий в газовую фазу выделялось от 40 до 50 % серы пирита, причем около 27 % отогнанной серы взаимодействовало с продуктами сжигания топлива. В газах содержалось порядка 3 % сероводорода, 0,5 % сероксидов углерода, 1 % сернистого ангидрида. В работе [114] также говориться о том, что порядка 25 % 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.

Имеется большое число предложений по гидрометаллургической переработке материалов, содержащих низшие сульфиды железа, никеля, кобальта, меди, свинца и т.д. Большинство работ (до 50-х годов) посвящено использованию в качестве растворителя серной кислоты. В дальнейшем появились предложения по использованию других растворителей – соляной кислоты, аммиака, по использованию автоклавного выщелачивания и т.д.

Форвард описал различные факторы, определяющие химизм растворения сульфидов, среди которых – разнообразные структуры сульфидов, изменения в структуре при растворении, большое разнообразие форм сульфидных продуктов.

Некоторое различие в поведении различных сульфидов при растворении или различные формы одного сульфида объясняется Форвардом различием связей металл-сера в различных сульфидах. Обычно эти связи коваленты по характеру, но их связующие электроны ведут себя иначе, чем в обычных ковалентных кристаллах.

Хорошим примером разнообразия структуры сульфида является пирит. В отличие от большинства сульфидов пирит имеет связь сера-сера. В связи с этим механизм его взаимодействий отличен от других сульфидов, не имеющих эти связи. Форвард считает, что т.к. каждый сульфид отличается от других, условия переработки каждого переработанного сульфидного материала должны находиться эмпирически, и для рассмотрения могут быть приняты только основные химические принципы. Различные формы сульфидов в сульфидных материалах определяют химизм их растворения.

Хотя термодинамические данные, необходимые для расчетов, известны, но многие из них даны лишь для комнатной температуры. Хальперн отметил необходимость наличия данных для высоких температур, данных по активности ионов в концентрированных растворах, большей информации по термодинамическим свойствам комплексных ионов. В настоящее время часть этих данных получена. В работе [115] делается вывод, что термодинамика гидрометаллургической реакции имеет большое значение, чем изучение кинетики и механизма.

Много гидрометаллургических систем было представлено в виде диаграмм потенциал – pH (3-6). Эти диаграммы дают наглядное представление о термодинамических данных.

Эксперименты показали, что при t<383 K почти полная конверсия элементарной серы достигается для галенита, пирротина и сфалерита, но не для пирита и медных материалов. Сера не превращается в элементарную при растворении в кислых растворах, а переходит в сульфатные соли и серную кислоту. Повышение температуры увеличивает получение элементарной серы из SO_4^{-2}, повышение кислотности приводит к тому же. Эксперименты показывают, что для различных сульфидов сера образуется при различных значениях pH [114].

В литературе описано много методов получения H_2S из минеральных сульфидов. Наиболее старым, известным в середине 20-х годов, был метод солевого выщелачивания руд, содержащих свинец. Типичные патенты были получены Христенсеном, в которых он упоминает об ингибиторном эффекте выделяющегося H_2S и о необходимости перемешивания для удаления этого газа из раствора. Эти патенты были основой для промышленного процесса, использованного National Lead Company для переработки комплексных сульфидных руд в опытной установке производительностью 250 т/сутки. Установка работала без успеха из-за технологических трудностей, одна из них – получение большого количества H_2S.

В 1963 году Тарабаев [116] селективно растворил цинк и свинец из флотационного концентрата, в 1963 авторы [117] использовали смесь $HCl + CaCl_2$ на опытной установке для переработки Cu-Zn-Pb сульфидного концентрата.

Известно много предложений по использованию кислот для растворения. Христенсен выщелачивал свинец и цинк сульфидной руды горячей концентрированной HCl для перевода ZnS в $ZnCl_2$.

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 % с последующим восстановлением газом, коксом или др. перед выщелачиванием рекомендуется другим патентом [118, 119]. Важность количества серы в штейне иллюстрируется рядом патентов. Например, в патенте ФРГ №1949488 (1972 г) утверждается, что Ni-Cu или Co-Cu штейн должен содержать серы от 1/3 до 1/5 от содержания меди, другой ФРГ №1942995 (1972 г) предусматривает содержание серы, равное ¼ от количества меди. Этот патент рекомендует использовать 25 % раствора HCl.

Время, необходимое для извлечения Cu-Ni штейна зависит от ряда факторов. В патенте ФРГ №1667633 (1972 г) установлено, что штейн при выщелачивании в HCl (10-30 %) требует для растворения от 1 до 10 часов. Время растворения определяется количеством штейна, его химсоставом и физическими условиями: концентрацией и количеством кислоты, количеством тепла, идущего на процесс. Рекомендовано: размер частиц – 60 меш и менее, температура 40-80 °F. В патенте ФРГ №2108282 (1972 г) найдено, что хорошая кристаллическая структура способствует быстрому растворению никеля. В этой

работе штейн охлаждался и гранулировался в холодной воде. Там же найдено, что хорошо гранулированный штейн, измельченный до - 80 меш, растворяется в концентрированной H_2SO_4 при 353-373 K за три часа и в остатке остается 0,2 % Ni. Таким образом, за одну операцию происходит отделение порядка 99,8 %. Крюкова патент ФРГ №2108284 (1972 г) растворяла никелевый штейн в растворе HCl.

В патенте ФРГ №2108285 (1972 г) предлагается Cu-Ni штейн (файнштейн) растворять в HCl для отделения никеля в виде хлорида от меди, остальное в осадке.

Извлечение Fe и S из пиритсодержащих материалов явилось объектом исследования многих авторов и получение H_2S является возможным на той или иной стадии процесса.

Принципиальная схема переработки пирита представлена на рисунке 6. Эта схема включает один обязательный передел – удаление одного атома серы из пирита.

Рисунок 6 - Принципиальная схема переработки пирита

Предложено много методов для удаления лабильной серы пирита, в работе ФРГ №1941703 (1972 г) описан способ подачи водорода к руде для перевода S в H_2S. Термическая декомпозиция пирита в вакууме изучалась ФРГ №3149920 (1972 г). При давлении 0,15 мм рт. ст. они отгоняли 50 % серы в виде S° за 30 мин при 1123 K.

Остаток выщелачивался в HCl (97 г/л) и извлекали 99,3 % Fe за 2 часа, при этом получали H_2S.

- Извлечение серы из пирита обжигом в отсутствии воздуха изучалось в патенте ФРГ №1170380 (1972 г), где варьировались размер частиц, время и температура, применялся обжиг в неподвижном и «кипящем» слое. Было найдено, что оптимальное условие для извлечения ~ 65 % серы было: размер частиц – 1-2 мм;
- продолжительность – 20 мин;
- температура – 923 K.

В КС наилучшие результаты были получены при 723 K и прочих равных условиях.

Диссоциация описывается многими авторами при 973-1173 K для получения серы и остатка, пригодного для выщелачивания в кислоте. Свинец извлекается электролизом. Хлористое железо переводится в Fe_2O_3 сушкой и реакцией с паром и воздухом. Сульфид меди остается в остатке выщелачивания.

Бэкон достиг многих результатов в извлечении серы из сульфидов в 30-е годы.

Переработка сфалеритовых руд газообразным HCl или раствором с получением H_2S и раствора $ZnCl_2$ при температуре 293-313 K. Раствор подвергался электролизу, с получением Zn°, а Cl_2 реагировал с H_2S с получением серы.

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

1.3.2 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.

Протравленные металлоизделия обладают развитой поверхностью, поэтому удаление травильного раствора, необходимое для предотвращения коррозии металла, качественного нанесения какого-либо покрытия, всегда необходимо. В настоящее время при создании травильно-регенерационных комплексов количество промывной воды для удаления травильного раствора является решающим фактором. Поэтому проблема уменьшения количества промывной воды с одновременным уменьшением количества попадающей в нее травильной жидкости была и остается весьма актуальной. Практические приемы сокращения попадания отработанных травильных растворов в промывной воде хорошо известны:

- удаление избытка травильного раствора с поверхности протравленного изделия за счет стекания (выдержка над ванной, встряска); сдув раствора; механическое удаление с полосы (отжимными валиками, резиновыми пластинами и др.);
- окунание изделия в непроточную ванну (ванну-ловушку);
- создание промывочных каскадов для уменьшения объемов промывной воды.

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

$3H_2SO_4 + Fe_2O_3 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$

$H_2SO_4 + FeO = FeSO_4 + H_2O$

$6HCl + Fe_2O_3 = 2FeCl_3 + 3H_2O$

$2HCl + FeO = FeCl_2 + H_2O$

В Казахстане и России преимущественно продолжает применяться сернокислое 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.

За рубежом применение горячих солянокислых растворов позволило без существенных затрат и реконструктивных мероприятий увеличить производительность действующих агрегатов на 50-80 %. Дальнейшее увеличение производительности нередко ограничивается только пропускной способностью головной и хвостовой частей агрегата. Улучшилось качество поверхности листового металла. Новые травильные агрегаты при применении соляной кислоты могут работать со скоростью 250-300 м/мин и более без применения дрессировочных клетей. Стало технически возможным сооружение непрерывного травильного агрегата, часовая производительность которого не уступает производительности самого высокоскоростного стана холодной прокатки.

Кроме технологических преимуществ – высокой скорости травления, отличного качества протравленной поверхности, сравнительно малого расхода промывной воды и др. – 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» [120].

Изучение механизма гидролиза растворов хлористого железа позволит не только регенерировать соляную кислоту, но и получать порошки оксидов железа заданного состава.

1.3.3 Переработка штейнов с использованием соляной кислоты

В рамках выполнения диссертационной работы нами изучалась технология переработки никель-кобальтсодержащих руд Шевченковского месторождения, включающая плавку на штейн с пиритными концентратами ССГПО на бедный штейн с последующей гидрометаллургической переработкой штейнов с использованием солянокислотного выщелачивания. Извлечение никеля и кобальта в штейн составляло свыше 95 – 98 %.

Извлечение никеля и кобальта из штейна плавки, возможно, растворением штейна в соляной кислоте и осаждения их сероводородом в виде сульфидного осадка. При выщелачивании в раствор извлекается практически всё железо, никель и кобальт. После очистки раствора от никеля и кобальта маточный раствор хлористого железа содержит от 140 до 190 г/л железа.

На стадии постановки задач по теме диссертации нами были выполнены исследования по следующей схеме [121, 122]:

- получение хлоридных растворов содержащих никель, кобальт и железо;
- очистка раствора (осаждение никеля и кобальта сероводородом);
- осаждение гидроксида железа из раствора оксидом кальция и магния:
- прокалка гидроксида железа с получением пигментной композиции оксидов железа;

Далее приведены результаты выполненных предварительных исследований.

1.3.3.1 Выщелачивание штейна сульфидирующей плавки окисленной никелевой руды Шевченковского месторождения

Исходные материалы: содержание основных компонентов в руде, %: никеля – 0,85, кобальта 0,08, железа 22,78, кремнезема 42,4, глинозема 3,1.

Для плавки на бедный штейн использовался флотационный пиритный концентрат Соколовского и Сарбайского месторождений следующего состава, %: серы – 45, железа – 42, кобальта – 0,15, никеля – 0,11, кремнезема – 2,98, глинозема – 1,72.

Плавку проводили при следующих параметрах: соотношение компонентов в шихте – руда : пиритный концентрат : известняк = 100:20:10; количество восстановителя – 5 % от веса руды.

В результате плавки получен металлизированный штейн выходом 24 % от шихты при извлечении в него кобальта 97 %, никеля 98 % и железа 94 %.

Состав полученного штейна, %: никеля – 3,5, кобальта – 0,4, железа 70, серы – 25.

Охлаждение штейна проводили в воде с получением гранул диаметром менее 7 мм.

В процессе изучения кинетики выщелачивания сульфидов железа соляной кислотой (таблица 2) было установлено, что растворение пирротина в области гомогенности протекает согласно уравнениям (1, 2):

$$Fe_{(1-x)}S + 2_{(y-x)}H^{+} = {}_{(y-x)}Fe^{2+} + {}_{(y-x)}H_2S + {}_{(1-y+x)}Fe_{(1-y)}/{}_{(1-y+x)}S \qquad (1)$$

$$_{(1-y+x)}Fe_{(1-y)}/_{(1-y+x)}S + 2_{(y-x)}H^{+} = {}_{(1-y)}Fe^{2+} + {}_{(1-y)}H_2S + {}_{x}S \quad (2)$$

Следует отметить, что получаемый при плавке сульфид железа по составу соответствует троилиту. Поэтому растворение его протекает по уравнению (3):

$$FeS + H^{+} = FeCl_2 + H_2S \quad (3)$$

В результате процесса не образуется элементной серы, которая замедляет процесс выщелачивания и сдвигает его в диффузионную область.

Обработка результатов выщелачивания по топокинетическому уравнению $\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}$, рекомендованному для количественного выражения скоростей реакций с изменяющейся степенью гетерогенности, показала, что в координатах в координатах lg[-ln(1-α)]-lgτ укладываются в прямую линию, что указывает на топокинетический характер протекаемых реакций (рис. 7).

Таблица 2 – Степень разложения соляной кислоты в зависимости от температуры и продолжительности при выщелачивании штейна

Продолжительность выщелачивания, мин	2	4	6	8	10	15
Температура выщелачивания 293 К						
Степень расхода соляной кислоты, %	0,543	0,72	0,82	0,9	1,0	1,13
Температура выщелачивания 313 К						
Степень расхода соляной кислоты, %	1,34	1,44	2,0	2,21	2,34	2,54
Температура выщелачивания 323 К						
Степень расхода соляной кислоты, %	2,63	3,28	3,78	4,46	4,07	5,41
Температура выщелачивания 333 К						
Степень расхода соляной кислоты, %	4,93	5,57	7,14	8,35	10,57	12,28
Температура выщелачивания 353 К						
Степень расхода соляной кислоты, %	7,71	11,0	13,29	14,57	16,14	19,02
Температура выщелачивания 363 К						
Степень расхода соляной кислоты, %	10,43	13,29	15,14	17,07	21,43	23,14

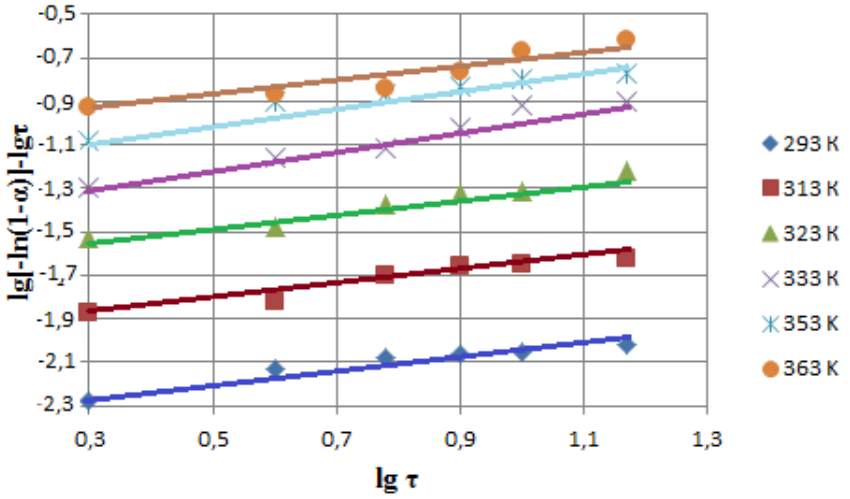


Рисунок 7 – Анализ экспериментальных данных по выщелачиванию штейна плавки пиритного концентрата соляной кислотой по уравнению $\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}$

Определенные из графика логарифмы констант скоростей реакций представлены в зависимости от обратной температуры рис. 8.

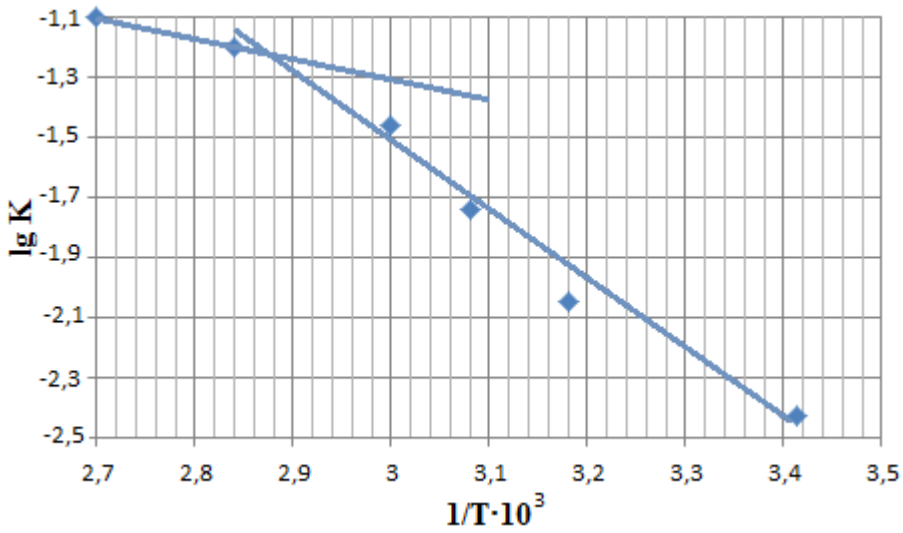


Рисунок 8 – Зависимость lg K реакции выщелачивания штейна плавки пиритного концентрата соляной кислотой от обратной температуры

Из графика зависимости логарифмов констант скоростей реакций от обратной температуры рис. 8, видно, что константа скорости реакции подчиняется уравнению Аррениуса. Результаты укладываются в прямую линию. На графике имеется перелом.

Согласно уравнению Аррениуса определены кажущиеся энергии активации для двух температурных интервалов протекания процесса 1-й для 293 – 350 К, 2-й для 350 – 363 К. Для первого температурного интервала энергия активации составила – 41,9 кДж/моль, для второго – 11,5 кДж/моль. Это можно объяснить изменением механизма растворения - дегидратацией хлористого железа при температуре 350 К описываемых уравнениями (4, 5):

$$FeS + H^+ + H_2O = FeCl_2{*}4H_2O + H_2S \quad (T = 293 – 350\ K) \qquad (4)$$

$$FeS + H^+ + H_2O = FeCl_2{*}2H_2O + H_2S \quad (T > 350\ K) \qquad (5)$$

Значения кажущихся энергий активации и температурных коэффициентов констант скорости реакций равных $\gamma_{293} = 1,71$, $\gamma_{313} = 1,6$, $\gamma_{323} = 1,55$, $\gamma_{333} = 1,51$, $\gamma_{353} = 1,055$, $\gamma_{363} = 1,068$, показывают, что до температуры 350 К процесс растворения штейна протекает в промежуточной области, выше температуры 350 К – в диффузионной.

Замедление процесса при температурах процесса до 350 К вызывается, по-видимому, несколькими факторами: скоростью подвода растворителя и отвода в объем продуктов реакции; скоростью выделения сероводорода, скоростью гидратации хлористого железа. При проведении выщелачивания при температуре выше 350 К, когда хлористое железо переходит из $FeCl_2{*}4H_2O$ в

$FeCl_2*2H_2O$ (уравнение 4, 5), процесс лимитируется лишь диффузионными факторами.

Как известно, при температуре 349,5 К $FeCl_2*4H_2O$ переходит в $FeCl_2*2H_2O$, можно сделать вывод, что скорости выщелачивания в большой степени лимитируются до температуры 349,5 К скоростью гидратации хлористого железа. Выше 349,5 К процесс лимитируется лишь диффузией растворителя и продуктов реакции.

Из сказанного следует, что при растворении штейна в соляной кислоте температура является весьма важным фактором. Однако, повышение температуры выше 353 К большого влияния на скорость процесса не оказывает. Об этом свидетельствуют и константы скорости реакций $К_{293}$ = 0,003377; $К_{313}$ = 0,00885; $К_{323}$ = 0,0185; $К_{333}$ = 0,03606; $К_{353}$ = 0,06411; $К_{363}$ = 0,07907.

Технологическими исследованиями по выщелачиванию штейна плавки пиритного концентрата, показали что возможные условия проведения выщелачивания штейна: температура – 353–373 К; продолжительность 1 – 2 часа; избыток растворителя 4 – 5 %, извлечение железа в раствор составляет 99,8 %. Остаточная кислотность при данных условиях составляет 5 – 7 г/л, выход твердого 1 – 2 % от исходного питания [123, 124].

Растворы после выщелачивания содержат 188 г/л железа, помимо железа в раствор переходит никель и кобальт и их содержание никеля – 4 г/дм^3, кобальта – 1 г/дм^3 .

Сквозное извлечение в раствор железа из сырого пиритного концентрата составляет 91,5 %.

Пульпа после выщелачивания хорошо отстаивается, фильтрация протекает с большой скоростью.

Выделяющейся в результате реакции растворения сероводород, может быть переработан на элементную серу стандартным методом Клауса согласно уравнения 6:

$$2H_2S + O_2 = 2S^0 + H_2O \qquad (6)$$

Выщелачивание чугуна

В результате сульфидирующей плавки окисленной никелевой руды Шевченковского месторождения, в сплаве образуется фаза металлического железа. Разработанная нами технология переработки растворов хлористого железа помимо использования в качестве исходного сырья металлизированного штейна может быть применена и при переработке продуктов травления поверхности железа, и собственно выщелачивания чугуна, например плавки титано-магнетитовых концентратов.

В связи с вышеперечисленным нами выполнены исследования по выщелачиванию металлического железа соляной кислотой.

Для выщелачивания использовался гранулированный серый чугун крупностью менее 1,5 мм содержащий 96,8 % железа.

Кинетика процесса выщелачивания чугуна

Предварительно изучали кинетику выщелачивания по степени использования соляной кислоты при выщелачивании чугуна. С увеличением температуры раствора полнота использования соляной кислоты при выщелачивания чугуна увеличивается и за 22 минуты достигает 80 % при 363 К (таблица 3).

В результате обработки по топокинетическому уравнению Ерофеева – Колмагорова $\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}$ в координатах lg[-ln(1-α)]-lgτ (рис. 9) полученные результаты удовлетворительно укладываются в прямую линию, что указывает на топокинетический характер реакции.

Таблица 3 – Влияние продолжительности и температуры на степень использования соляной кислоты при выщелачивании чугуна

Продолжительность выщелачивания, мин	1	2	4	6	9	12	17	22
Температура выщелачивания 303 К								
Степень использования соляной кислоты, %	3,23	5,07	7,84	10,14	14,75	18,9	24,11	29,63
Температура выщелачивания 323 К								
Степень использования соляной кислоты, %	5,07	8,76	17,05	23,0	33,6	41,04	51,62	58,53
Температура выщелачивания 343 К								
Степень использования соляной кислоты, %	7,88	11,97	23,0	33,64	45,62	54,38	67,74	76,96
Температура выщелачивания 363 К								
Степень использования соляной кислоты, %	8,76	16,13	25,39	36,82	48,39	58,58	65,59	80,00

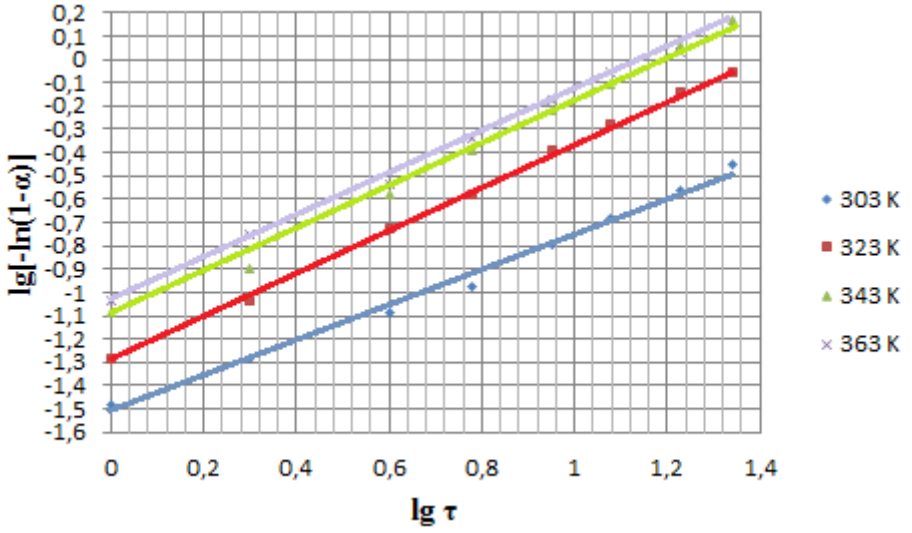


Рисунок 9 – Анализ экспериментальных данных по выщелачиванию чугуна соляной кислотой по уравнению $\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}$

Константы скорости реакции оказались равными: $К_{303}$ = 0,02198; $К_{323}$ = 0,05117; $К_{343}$ = 0,08091; $К_{363}$ = 0,09376.

По уравнению Аррениуса была определена кажущиеся энергии активации для обоих температурных участков процесса выщелачивания которые составили, 25,57 кДж/моль в интервале температур 303-343 К и 5,43 кДж/моль при температуре выше 343 К.

Температурные коэффициенты скорости реакции γ при 303, 323, 343 и 363 К соответственно равны: 1,4, 1,34, 1,3 и 1,005.

Величина энергии активации и значения температурных коэффициентов скорости реакции указывают на то, что в пределах 303 – 343 К растворение чугуна в соляной кислоте протекает в промежуточной области, а выше температуры 343 К в диффузионной. Характер изменения механизма процесса выщелачивания чугуна аналогичен изменению механизма выщелачивания металлизированного штейна.

Технологическими исследованиями по выщелачиванию чугуна, показали что условия проведения выщелачивания чугуна: температура – 353–373 К; продолжительность 30 – 60 минут; избыток растворителя 4 %, извлечение железа в раствор при этом составляет 99,8 %. Остаточная кислотность при данных условиях составляет 5 – 7 г/л, выход кека 1 – 2 % от исходного питания.

Растворы после выщелачивания содержат 190 г/л железа.

Пульпа после выщелачивания хорошо отстаивается, фильтрация протекает с большой скоростью.

1.3.3.2 Очистка растворов хлористого железа от примесей цветных металлов

Содержание металлов в растворе выщелачивания следующие: никеля – 4 г/дм^3, кобальта – 1 г/дм^3 и железа 190 г/дм^3.

Химические процессы осаждения можно представить в виде следующих уравнений (7, 8, 9):

$$CoCl_2 + H_2S \leftrightarrow CoS\downarrow + 2HCl \quad (7)$$

$$NiCl_2 + H_2S \leftrightarrow NiS\downarrow + 2HCl \quad (8)$$

$$2HCl + Fe \leftrightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow \quad (9)$$

Термодинамически осаждение кобальта и никеля возможно, исходя из произведений растворимости: железа – $1{,}5\cdot10^{-19}$; кобальта – $3{,}1\cdot10^{-23}$; никеля – $1{,}4\cdot10^{-24}$.

Технологические исследования.

Методика экспериментов

Осаждение никеля и кобальта проводили из раствора с pH=1,1. Для нейтрализации применялся серый чугун крупностью – 0,15 мм, содержавший 96,8 % железа.

Осаждение проводилось безавтоклавно в стеклянных сосудах с обратным холодильником и мешалкой с истиранием твердой фазы стеклянными шариками.

Навеска чугуна, запаивалась в стеклянную ампулу, загружалась в сосуд и заливалась раствором. Реакционный сосуд помещался в водяной термостат, температура в котором поддерживалась заданной с точностью ± 0,2º. После достижения заданной температуры включалась в работу мешалка. Отсчет времени начинался после разбивания ампулы. Одновременно включалась подача сероводорода. Сероводород получали в аппарате Кипа, очищали и пропускали через раствор.

Через заданные промежутки времени из реакционной колбы отбирали пробы. Жидкая фаза отделялась от твердой и анализировалась на содержание никеля и кобальта.

Результаты

Опыты по изучению влияния расхода нейтрализатора на степень осаждения никеля и кобальта проводились при температуре 353 К, продолжительность 2 часа, при различном расходе нейтрализатора от теоретически необходимого.

В таблице 4 представлены результаты степени осаждения никеля и кобальта сероводородом в зависимости от избытка нейтрализатора.

Таблица 4 – Степень осаждения никеля и кобальта сероводородом в зависимости от избытка нейтрализатора

Избыток чугуна	Конечная pH	Осаждение, %	
		Кобальт	Никель
0,5	1,4	6,6	3,0
0,67	1,9	42,0	71,3
0,83	2,0	48,3	84,9
1,05	2,1	65,1	99,5
1,17	2,8	72,5	99,6
1,5	3,6	92,8	99,9
1,83	3,95	94,7	99,9

Установлено, что при избытке нейтрализатора в 5 % никель осаждается на 99,5 %, а кобальт на 65,1 %. Для полного осаждения кобальта необходим избыток нейтрализатора в 50-83 %. Это обуславливается в первую очередь тем, что сульфид никеля имеет более низкое значение произведения растворимости, нежели сульфид кобальта.

Опыты по изучению влияния температуры и продолжительности на процесс осаждения никеля и кобальта проводились в интервале температур от 293 К до 379 К, и продолжительности от 30 до 480 мин. Результаты влияния продолжительности на степень осаждения сульфида никеля и кобальта представлены в таблице 5, а влияние температуры в таблице 6.

Таблица 5 – Результаты влияния продолжительности на степень осаждения сульфида никеля и кобальта сероводородом

Температура, К	Продолжительность, мин	Избыток нейтрализатора, %	Конечная pH	Степень осаждения, %	
				Co	Ni
106	30	5	1,15	22,5	53,1
106	60	5	1,85	29,3	92,0
106	120	5	2,10	65,1	100
106	240	5	2,10	82,0	98,8
106	480	5	2,15	99,1	97,6

Никель осаждается нацело при температуре 379 К за 2 часа, а кобальт на 65,1 % (табл. 5). Полное осаждение кобальта достигается за 6 часов.

Таблица 6 – Результаты влияние температуры на степень осаждения сульфида кобальта сероводородом

Температура, К	Продолжительность, мин	Избыток нейтрализатора, %	Конечная pH	Степень осаждения, %	
				Co	Ni
293	120	5	-	24,8	44,1
313	120	5	-	37,0	79,6
333	120	5	-	47,6	87,4
353	120	5	1,2	63,4	87,5
363	120	5	1,75	65,0	98,6
379	120	5	2,1	65,1	100

Никель осаждается на 98,6 % при температуре 363 К за 2 часа, а кобальт на 65 % (табл.6). При температуре 379 К никель осаждается на 100 %, а кобальт на 65,1 % т.

Таким образом, установлено, что оптимальные параметры ведения процесса осаждения следующие: избыток нейтрализатора чугуна 50 %; время осаждения 2 часа; температура процесса 363 К; тщательное истирание поверхности чугуна от слоя осажденных сульфидов; непрерывный и равномерный по поверхности подвод сероводорода.

Степень осаждения никеля составила – 99,9 %, кобальта 92,8 %. Из раствора содержащего никеля, кобальта: 4 г/дм^3; 1 г/дм^3, получен раствор с содержанием никеля 4 мг/дм^3; кобальта 1 мг/дм^3; железа – 190 г/дм^3 [125].

1.3.3.3 Осаждение гидроксидов железа из раствора хлористого железа с помощью оксидов кальция и магния

Целью исследований: определялась возможность использования растворов хлористого железа очищенных от цветных металлов для получения ультрадисперсных оксидов железа.

Изучалось влияние температуры, продолжительности, вида нейтрализатора, его расхода, концентрации железа в растворе и способа подачи

нейтрализатора в раствор на извлечение железа в осадок и на степень использования нейтрализатора.

По результатам исследований условия осаждения железа из раствора хлористого железа с помощью оксида кальция следующие:

- содержание железа в исходном растворе – 80-100 г/л
- коэффициент расхода нейтрализатора (CaO) – 1,0-0,95
- продолжительность – 20-30 мин.
- температура раствора, подаваемого на осаждение – 313-323 К.
- все количество нейтрализатора подается сразу.

При этих условиях степень использования нейтрализатора составляет 99,5-99,8 %, а извлечение железа в осадок – 99,5-99,7 %.

Фильтруемость полученных пульп – хорошая, при температуре процесса 313-333 К пульпа заметно окисляется на воздухе.

Оптимальными условиями осаждения железа из растворов хлористого железа с помощью оксида магния следующие:

- концентрация железа в растворе – 90-100 г/л;
- коэффициент расхода оксида магния – 0,95-1,0 от теоретического;
- продолжительность – 30-40 мин.
- температура – 308-313 К;
- все количество нейтрализатора подается сразу.

При этих условиях степень использования нейтрализатора не превышает 90,5-91,5 %. И в полученный осадок гидроксида железа будет переходить порядка 10 % оксида магния от загруженного.

1.3.3.4 Прокалка гидроксида железа в окислительной атмосфере

В результате гидролиза раствор хлористого железа в присутствии оксида кальция или оксида магния из раствора выделяется железо в виде гидроксида. Нами был проведен ряд экспериментов по прокалке этих осадков в окислительной атмосфере при повышенных температурах.

Осаждение железа из раствора проводилось при следующих, найденных ранее, условиях: исходная концентрация железа – 100 г/л, нейтрализатор – оксид кальция, расход нейтрализатора – 95 % теоретического, температура – 318 К, продолжительность – 30 мин. При этих условиях железо было осаждено на 95 % при полном использовании нейтрализатора. Осадок был отделен от раствора фильтрацией и промыт на фильтре. Прокалка осадка проводилось в муфельной печи при свободном доступе воздуха к навескам. Изучалось влияние продолжительности и температуры на полноту окисления. Огарки анализировались на содержание железа. Результаты анализов приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Содержание железа в огарках, %

Продолжительность, час	Температура, К				
	478	558	673	763	863
0,5	55,7	55,7	55,9	65,7	-
1,0	55,7	56,6	62,0	68,0	71,7
1,5	55,7	57,4	64,2	70,7	73,2
2,0	55,7	60,6	67,5	72,9	75,9
3,0	55,7	68,3	73,5	76,2	77,0

Как видно из полученных данных до температуры 473-573 К окисление идет незначительно и получаемый продукт в основном состоит из гидроксида (содержание железа в гидроксиде – 62,2 %). Выше 573 К происходит разложение гидроксида железа и его окисление.

При температурах порядка 873 К содержание железа в огарках превышает 70 %, что свидетельствует о наличии FeO (содержание железа в Fe_2O_3 – 70 %, в FeO – 77,7 %). Огарки, полученные при температуре выше 573 К, имеют темно-кирпичный цвет, спекание не наблюдается.

Выполненные исследования показали, возможность получения оксидов железа оксидами кальция и магния при прокалке которых в окислительной атмосфере образуется смесь магнетита и гематита в зависимости от температуры прокалки [126, 127].

Однако полученные оксиды железа загрязнены оксидами кальция или магния, а полученный в результате осаждения раствор содержит хлористый кальций, хлористый магний и остатки железа. Это не позволяет регенерировать соляную кислоту для возврата в технологический цикл и требует захоронения хлоридных растворов.

В связи с этим технология осаждения гидроксидов железа нейтрализацией оксидами кальция и магния для крупнотоннажного производства не рекомендуется.

1.4 Выводы по 1 главе и постановка задачи исследований

Порошки оксидов железа имеют огромное значение для применения в сфере производства красителей и пигментов, создании катализаторов, медицине, военном деле, сельском хозяйстве.

Имеется большое количество методов получения порошков оксидов железа, которые отличаются производительностью, сложностью используемого оборудования, безопасностью, диапазоном размеров частиц получаемого материала, а также экономической эффективностью.

Одним из способов получения ультрадисперсных порошков гематита, представляющих интерес, является золь-гель метод.

Возрастает интерес к использованию соляной кислоты в черной и цветной металлургии. Использование соляной кислоты позволяет дополнительно извлекать цветные металлы, а из очищенных растворов

получать товарные продукты в виде металлического железа и/или порошков оксидов железа и регенерировать соляную кислоту.

При применении оксида кальция или магния для осаждения железа из солянокислых растворов, получаемые оксиды железа будут загрязнены оксидами кальция или магния, а также их применение приведет к потере соляной кислоты с хлористым кальцием и магнием, или потребует дополнительного процесса гидролиза солей кальция и магния для извлечения соляной кислоты. Целесообразно процессы получения порошков оксидов железа и регенерации соляной кислоты совместить в одну операцию.

В связи с этим технология осаждения гидроксидов железа нейтрализацией оксидами кальция и магния для крупнотоннажного производства не рекомендуется.

Анализ литературных данных показал, что для решения поставленной задачи переработки растворов хлористого железа рекомендуется химико-металлургический способ, а именно высокотемпературный гидролиз с получением порошков оксидов железа и регенерацией соляной кислоты; хорошие результаты достигаются при получении ультрадисперсных порошков золь-гель методом.

Цель исследований – 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.

Объект исследований – растворы хлористого железа, получаемые при травлении металлического проката и выщелачивании железосодержащего сырья соляной кислотой.

Предмет исследований – термодинамика, кинетика и технология высокотемпературного гидролиза кристаллов хлоридов железа $FeCl_2*4H_2O$ и $FeCl_3*6H_2O$, полученных из растворов хлористого железа, и технология золь-гель метода с получением оксидов железа, а также комплексное изучение состава и свойств получаемых оксидных порошков.

Постановка задач по диссертационной работе. Исходя из анализа научной литературы, перед докторантом поставлены следующие задачи:

– термодинамическое обоснование высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ и $FeCl_3*6H_2O$;

– изучение механизма и кинетики процессов высокотемпературного гидролиза хлоридов железа;

– изучение влияния технологических факторов на процесс высокотемпературного гидролиза;

– сравнительный анализ физико-химических свойств порошков оксидов железа полученных высокотемпературным гидролизом и золь-гель методом;

– разработка технологической схемы переработки растворов хлористого железа и выполнение расчета материального баланса;

– экономическая оценка разработанной технологии.

2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГИДРОЛИЗА ХЛОРИДОВ

2.1 Термодинамический анализ высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_2*4H_2O$

Термодинамический анализ гидротермического разложения хлоридов железа выполнен с использованием программы HSC – 5.0 компании Outokumpu Ou.

Поступающие на гидротермическое разложение кристаллы $FeCl_2*4H_2O$ по мере повышения температуры в реакторе будут претерпевать изменения - будут разлагаться. В первую очередь следует ожидать удаления из кристаллов кристаллизационной влаги.

В таблице 8 приведены расчеты энергии Гиббса реакций дегидратации гидратированной соли в интервале температур 373 – 473 К.

Таблица 8 – Энергия Гиббса дегидратации кристаллов хлористого железа

№ реакции	Реакция	Энергия Гиббса ΔG° кДж/моль					
		Температура, К					
		373	393	413	433	453	473
1	$FeCl_2*4H_2O=FeCl_2*2H_2O+2H_2O$	1,4	-4,4	-10,3	-16,1	-21,9	-27,7
2	$FeCl_2*2H_2O=FeCl_2+2H_2O$	8,8	2,5	-3,6	-9,7	-15,8	-21,7
3	$FeCl_2*4H_2O=FeCl_2+4H_2O$	10,2	-1,9	-13,9	-25,8	-37,7	-49,5

Приведенные в таблице 8 термодинамические характеристики процесса показывают, что дегидратация может протекать в две (реакции 1 и 2) или в одну стадию (реакция 3). В любом случае термодинамически процесс возможен при температуре 393 К и выше.

Рассмотрим несколько реакций высокотемпературного гидролиза в без окислительной атмосфере с образованием магнетита и гематита в интервале температур 673 – 773 К, таблица 9.

Таблица 9 – Энергия Гиббса высокотемпературного гидролиза кристаллов хлористого железа в безокислительной атмосфере

№ реакции	Реакция	Энергия Гиббса ΔG° кДж/моль					
		Температура, К					
		673	693	713	733	753	773
1	$3FeCl_2+4H_2O=Fe_3O_4+6HCl+H_2$	3,87	-0,1	-4,02	-17,9	-11,72	-15,49
2	$2FeCl_2+3H_2O=Fe_2O_3+4HCl+H_2$	10,65	6,72	2,85	-0,96	-4,70	-8,39

Значения энергии Гиббса показывают, что высокотемпературный гидролиз $FeCl_2*4H_2O$ с образованием магнетита в безокислительной атмосфере термодинамически возможен при температуре 693 К и выше, а с образованием гематита при температуре выше 733 К. Во всем интервале температур

(693-773 К) термодинамически более вероятно образование магнетита, чем гематита.

Рассмотрим аналогичные реакции высокотемпературного гидролиза гидратированных кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ в присутствии окислителя в интервале температур 333 – 433 К, таблица 10.

Таблица 10 – Энергия Гиббса высокотемпературного гидролиза кристаллов хлористого железа

№ реак-ции	Реакция	Энергия Гиббса ΔG° кДж/моль					
		Температура, К					
		333	353	373	393	413	433
1	$3FeCl_2*4H_2O+0.5O_2=Fe_3O_4+6HCl+9H_2O$	33,32	19,40	5,58	-8,14	-21,78	-35,34
2	$2FeCl_2*4H_2O+0.5O_2=Fe_2O_3+4HCl+6H_2O$	1,98	-11,49	-24,86	-38,13	-51,32	-64,42

Значения энергии Гиббса показывают, что высокотемпературный гидролиз $FeCl_2*4H_2O$ с образованием магнетита в окислительной атмосфере термодинамически возможен при температуре 393 К и выше, а с образованием гематита при температуре выше 353 К. Во всем интервале температур (353-433 К) термодинамически более вероятно образование гематита, чем магнетита.

Сравнивая результаты, представленные в таблицах 9 и 10, можно сделать следующие выводы:

- образование магнетита в безокислительной атмосфере термодинамически возможно при температуре 693 К, а в окислительной при температуре 393 К. Образования гематита в безокислительной атмосфере термодинамически возможно при температуре 733 К, а в окислительной при температуре 353 К;

- в присутствии кислорода воздуха термодинамически более вероятно образование гематита, а в его отсутствии более вероятно образование магнетита.

Дальнейшее изучение высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ выполнены в присутствии кислорода воздуха.

На основании расчетов термодинамических показателей предполагаемых реакций выполним обоснование результирующей реакции принятой за основу в опытах по высокотемпературному гидролизу кристаллов $FeCl_2*4H_2O$.

Термодинамика реакций одностадийного высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ приведена в таблице 11.

Таблица 11 – Энергия Гиббса гидротермического разложения кристаллов хлористого железа

№ реак-ции	Реакция	Энергия Гиббса ΔG° кДж/моль					
		Температура, К					
		373	473	573	673	773	873
1	$3FeCl_2*4H_2O + 0.5O_2 = Fe_3O_4 + 6HCl + 9H_2O$	5,58	-62,22	-128,31	-193,12	-257,03	-320,36
2	$2FeCl_2*4H_2O + 0.5O_2 = Fe_2O_3 + 4HCl + 6H_2O$	-24,9	-90,4	-154,2	-216,7	-278,2	-339,0
3	$5FeCl_2*4H_2O + O_2 = 2FeCl_3 + Fe_3O_4 + 18H_2O + 4HCl$	-8,9	-68,98	-127,46	-187,36	-246,68	-305,48
4	$2FeCl_3 + 6H_2O = Fe_2O_3 + 3H_2O + 6HCl$	5,7	-42,52	-87,51	-122,29	-152,62	-179,63
5	$4FeCl_2*4H_2O + 1/2O_2 = Fe_3O_4 + FeCl_2 + 6HCl + 13H_2O$	6,7	-59,05	-123,12	-185,92	-247,8	-309,02
6	$2Fe_3O_4 + 1/2O_2 = 3Fe_2O_3$	-91,3	-84,5	-77,65	-70,7	-63,55	-55,95
Результирующая реакция принятая за основу в опытах по высокотемпературному гидролизу кристаллов $FeCl_2 \cdot 4H_2O$							
7	**$5FeCl_2*4H_2O + O_2 = Fe_3O_4 + Fe_2O_3 + 10HCl + 15H_2O$**	-6,6	-73,49	-138,66	-202,54	-265,5	-327,82

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

1-й механизм - при высокотемпературном гидролизе $FeCl_2*4H_2O$ в окислительной атмосфере возможно образование, магнетита (реакция 1), гематита (реакция 2) и $FeCl_3$ (реакция 3), который в свою очередь будет гидролизоваться до гематита (реакция 4). Отсюда следует, что в присутствии кислорода результирующей реакцией высокотемпературного гидролиза $FeCl_2*4H_2O$ будет реакция 7, с получением смеси порошков магнетита и гематита, паров соляной кислоты и водяных паров;

2-й механизм - при высокотемпературном гидролизе $FeCl_2*4H_2O$ 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 $FeCl_2*4H_2O$ будет реакция 7, с получением смеси порошков магнетита и гематита, паров соляной кислоты и водяных паров.

Как и по первому механизму, так и по второму, конечными продуктами высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ являются смесь порошков магнетита и гематита, паров соляной кислоты и водяных паров.

Механизм протекания процесса высокотемпературного гидролиза будет раскрыт в главе технологические исследования высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ [128].

2.2 Термодинамический анализ высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_3*6H_2O$

Предварительными исследованиями установлено, что в результате одностадийного высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_3*6H_2O$ в присутствии окислителя кислорода воздуха образуются порошки состоящие в основном из гематита.

Термодинамика основных реакций одностадийного высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_3*6H_2O$ приведена в таблице 12.

Таблица 12 – Энергия Гиббса гидротермического разложения кристаллов хлорного железа

№ реак-ции	Реакция	Энергия Гиббса ΔG^0 кДж/моль					
		Температура, К					
		353	403	453	503	553	603
1	$2FeCl_3+6H_2O = Fe_2O_3 + 3H_2O + +6HCl$	-15,79	-9,09	-33,12	-56,36	-78,78	-98,76
2	$3FeCl_3+6H_2O = Fe_3O_4 + 8HCl + +2H_2O + Cl$	72,83	51,9	31,55	11,73	-7,53	-24,62

Полученные результаты расчета показывают, что при высокотемпературном гидролизе в неокислительной среде $FeCl_3*6H_2O$ возможно образование, гематита (реакция 1), магнетита (реакция 2). Значения энергии Гиббса показывают, что высокотемпературный гидролиз $FeCl_3*6H_2O$ с образованием гематита в не окислительной атмосфере термодинамически возможен при температуре 393 К и выше, а с образованием магнетита при температуре выше 553 К. Во всем интервале температур (353-603 К) термодинамически более вероятно образование гематита, чем магнетита.

Реакция 1 принята за основу проведения кинетических и технологических исследований процесса высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_3*6H_2O$.

2.3 Выводы по главе 2

На основании результатов расчета термодинамических показателей можно сделать следующие выводы:

по высокотемпературному гидролизу $FeCl_2*4H_2O$:

- образование магнетита в безокислительной атмосфере термодинамически возможно при температурах выше 693 К, а в окислительной при температурах выше 393 К. Образования гематита в безокислительной атмосфере термодинамически возможно при температурах выше 733 К, а в окислительной при температурах выше 353 К;

- в присутствии кислорода воздуха термодинамически более вероятно образование гематита, а в его отсутствии более вероятно образование магнетита;

- возможно, предположить два механизма протекания высокотемпературного гидролиза $FeCl_2*4H_2O$:

по первому механизму возможно образование магнетита, гематита и хлорного железа, которое, в свою очередь, разлагается с образованием гематита;

по второму механизму возможно образование магнетита и хлористого железа с дальнейшим разложением его до магнетита и окислением образованного магнетита кислородом воздуха до гематита. Все описанные превращения термодинамически возможны во всем изученном интервале температур 473 – 973 К;

по высокотемпературному гидролизу $FeCl_3*6H_2O$:

- при высокотемпературном гидролизе в неокислительной атмосфере $FeCl_3*6H_2O$ возможно образование гематита при температурах выше 393 К, а при температуре выше 553 К возникает термодинамическая вероятность образования магнетита.

3 МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГИДРОЛИЗА ХЛОРИДОВ ЖЕЛЕЗА

3.1 Методика выполнения экспериментов

Основные материалы, применяемые при исследованиях:

Растворы хлористого железа

Хлорид железа (III) $FeCl_3*6H_2O$ марки Х.Ч.

Стружка металлического железа

Моногидрат лимонной кислоты

Соляная кислота HCl марки А

Едкий натрий NaOH марки ОСЧ

Дистиллированная вода ГОСТ 6709 – 72

Азот чистый

Получение кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ для процесса высокотемпературного гидролиза

Растворы хлористого железа могут быть получены выщелачиванием штейна плавки пиритного концентрата и чугуна. В результате выщелачивания могут быть получены растворы с различной концентрацией по железу, требующие очистку от примесей и цветных металлов.

На основание данных наших исследований приведенных в пункте 1.3.3.1 растворы хлористого железа могут быть получены при переработке металлизированного штейна плавки пиритных концентратов, при травлении проката. Составы раствора получающихся по разработанным технологиям аналогичны, растворы могут содержать от 140 до 190 г/л железа.

Т.к. для цели исследования высокотемпературного гидролиза изучение поведения примесей не предусматривалось, направлять на переработку можно очищенные растворы, то нами синтезировались растворы выщелачиванием железа в соляной кислоте. При этом получены растворы с концентрацией железа 148 г/л.

Концентрация железа в полученном растворе составила 148 г/л. Полученные растворы подвергались кристаллизации.

Кристаллизация кристаллов хлористого железа

$FeCl_2 * 4H_2O$ имеет молекулярную массу 198,83 - бесцветные кристаллы плотностью 1,93 г/см^3, желтеющие на воздухе. Плавится при 950 К, кипит – при 1299 К. Хорошо растворим в воде, этаноле, ацетоне.

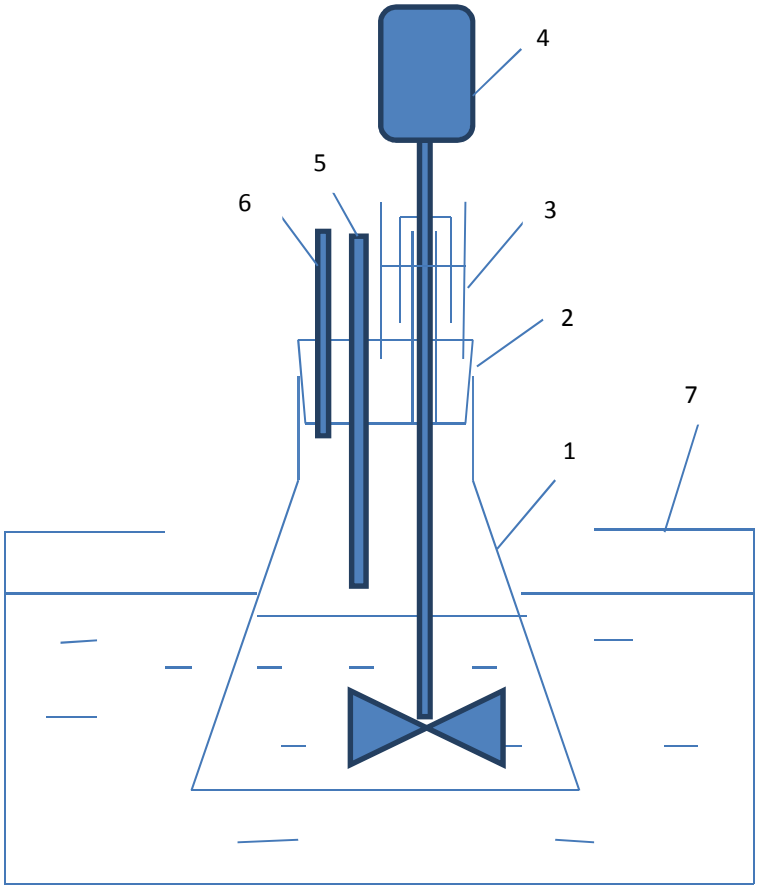
Не растворяется в диэтиловом эфире. При растворении в воде слабо гидролизуется. Из водных растворов при температуре ниже 285,3 К выкристаллизовывается $FeCl_2*6H_2O$; от 285,3 К до 349,5 К – $FeCl_2*4H_2O$; выше 349,5 К – $FeCl_2*2H_2O$, переходящий при температурах более 393 К в $FeCl_2 \cdot H_2O$.

Сухой хлорид железа(II) при нагревании на воздухе легко окисляется до хлорида железа(III).

Очищенные растворы упаривались до 40 % по объему, после чего их 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 кристаллы хлористого железа сушились в вакуумном сушильном шкафу в течение 3 часов при температуре 333 К.

На рисунке 10 представлена схема установки для кристаллизации.



1 – колба; 2 – резиновая пробка; 3 – гидрозатвор; 4 – мешалка; 5 – трубка для подачи нейтрального газа; 6 – трубка для отвода водяного пара; 7 – водяная баня

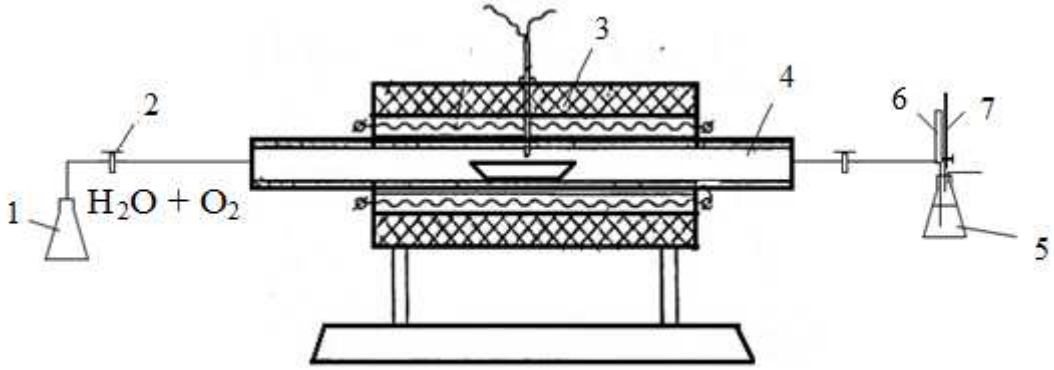
Рисунок 10 – Лабораторный кристаллизатор

Порция хлоридного раствора заливалась в колбу 1 и помещалась в водяную баню 7. Колба герметично закрывалось резиновой пробкой 2 с вмонтированной в нее мешалкой 4. Т.к. $FeCl_2$ в присутствии кислорода воздуха окисляется до $FeCl_3$ на вал мешалки было установлено гидрозатворное устройство для предотвращения попадания из атмосферы воздуха в колбу. В водяной бане создавали необходимую температуру и включали мешалку. Образующейся в колбе водяной пар выдувался газом носителем. В качестве газа носителя использовался азот.

Методика выполнения экспериментов

Высокотемпературный гидролиз проводили на установке, схема которого представлена на рисунке 11.

Установка высокотемпературного гидролиза состояла из кварцевого реактора (4) размещенного в трубчатой печи (3), оборудованной блоком автоматического регулирования температуры в зоне протекания реакции гидролиза (OMRON E5CC), парообразователя (1) и системы конденсации, сбору и анализу паровоздушных продуктов реакции (5,6,7).



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

Рисунок 11 – Схема установки для гидротермического разложения хлористого железа.

Навеска кристаллов хлористого железа устанавливалась в алундовой лодочке и помещалась в реакционную трубу (4). 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.

Разложение проводилось в токе пара, который подавался в реакционную трубу из парообразователя (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 °. При достижении заданной температуры лодочка с навеской кристаллов вдвигалась в зону реакции под горячий спай термопары (зону заданной температуры) включалась подача воздуха и 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 с установленным автоматическим титратором.

Расчет степени разложения непрерывно определялся по количеству образовавшейся соляной кислоты автоматическим титрованием раствором едкого натрия в интервале температур 603-903 К (разложение $FeCl_2*4H_2O$), 453-503 К (разложение $FeCl_3*6H_2O$) и продолжительности до 180 минут. При температурах процесса ниже 603 К разложение $FeCl_2*4H_2O$ практически не идет, а $FeCl_3*6H_2O$ заметно разлагается при температурах выше 453 К.

Полученные в результате гидролиза порошки окисленного железа были подвергнуты комплексной аттестации их свойств [128 – 29 С.].

3.2 Изучение механизма и кинетики высокотемпературного гидролиза хлоридов железа

3.2.1 Изучение механизма и кинетики высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ в окислительной атмосфере

Опыты по изучению механизма и кинетики высокотемпературного гидролиза выполнены по методике описанной выше. Масса навески кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ составляла 5 грамм.

Результаты разложения кристаллов хлористого железа $FeCl_2*4H_2O$ от температуры и продолжительности приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Степень разложения $FeCl_2*4H_2O$ в зависимости от температуры и продолжительности процесса

Продолжи-тельность, мин	5	10	15	20	30	40	50	60	80	100	120	180
$FeCl_2*4H_2O$, T=603 K												
Степень разложения α, %	4,87	11,80	14,45	16,96	20,50	24,70	30,30	32,74	37,16	39,59	40,41	44,46
$FeCl_2*4H_2O$, T=703 K												
Степень разложения α, %	19,10	25,14	29,49	31,70	35,76	43,65	50,58	58,47	70,86	86,56	93,49	95,11
$FeCl_2*4H_2O$, T=803 K												
Степень разложения α, %	41,95	68,87	85,16	94,82	96,00	≈100	≈100	≈100	≈100	≈100	≈100	≈100
$FeCl_2*4H_2O$, T=903 K												
Степень разложения α, %	60,53	92,83	97,40	≈100	≈100	≈100	≈100	≈100	≈100	≈100	≈100	≈100

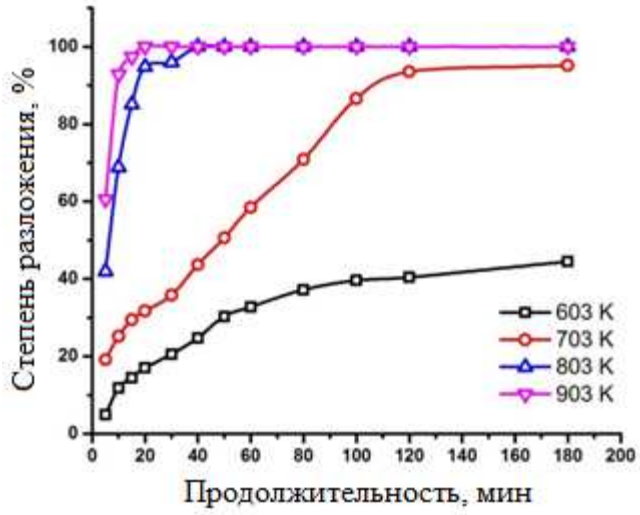


Рисунок 12 – Зависимость степени разложения двухвалентного хлористого железа от температуры и продолжительности

Полученные результаты показывают, что практически полное разложение $FeCl_2*4H_2O$ происходит при температурах процесса выше 803 К; при 803 К полное разложение завершается за 40 минут, а при 903 К за 20. При понижении температуры гидролиза до 703 К и ниже увеличивается время разложения и даже за 180 минут полного разложения достигнуть не удается (табл. 13, рис. 12) [128 – 29 С.].

Далее нами изучено влияние продолжительности процесса на степень разложения и состав твердых продуктов реакции высокотемпературного гидролиза.

Сущность эксперимента заключалась в проведении опытов по высокотемпературному гидролизу при постоянной температуре 703 К в течении минут – 20, 40, 60, 80, 100, 120 и в выполнении рентгенофазовых анализов полученных твердых продуктов реакции каждого опыта. Дифрактограммы рентгенофазовых анализов продуктов полученных при 20 и 120 минут (критические точки) приведены на рисунках 13 и 4, межплоскостные расстояния и фазовый состав приведены в таблицах 14 и 15.

Таблица 14 – Межплоскостные расстояния и фазовый состав полученного порошка высокотемпературным гидролизом за 20 минут (продолжительность опыта)

d, Å	*I*, %	минерал	*d*, Å	*I*, %	минерал
4.80759	32.8	-	2.41768	40.0	-
3.97694	39.3	$FeCl_2*4H_2O$	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	-

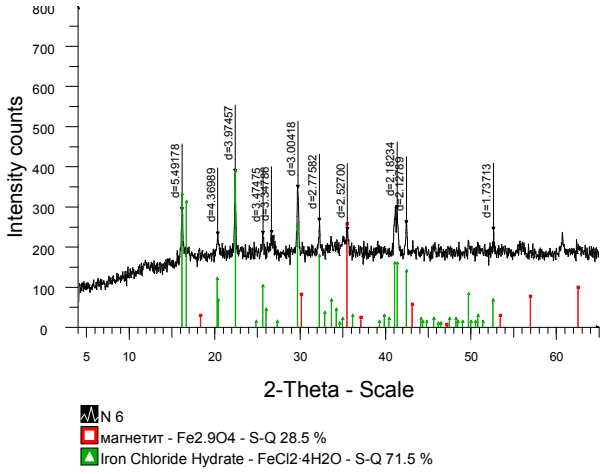


Рисунок 13 – Дифрактограмма полученного порошка высокотемпературным гидролизом за 20 минут (продолжительность опыта)

Таблица 15 – Межплоскостные расстояния и фазовый состав полученного порошка высокотемпературным гидролизом за 120 минут (продолжительность опыта)

d, Å	*I*, %	минерал	*d*, Å	*I*, %	минерал
4.82933	39.3	-	2.52686	100.0	магнетит
3.96534	45.5	$FeCl_2*4H_2O$	2.42155	44.0	-
2.96428	58.8	-	2.09575	51.0	-
2.69870	40.8	гематит	-	-	-

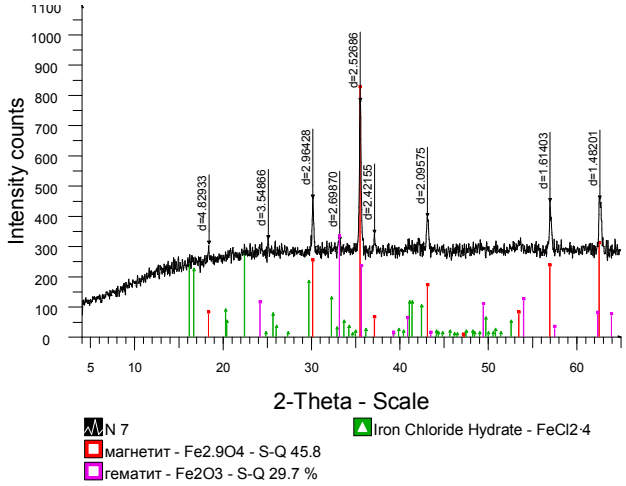


Рисунок 14 – Дифрактограмма полученного порошка высокотемпературным гидролизом за 120 минут (продолжительность опыта)

Навеска кристаллов на каждый опыт, как и при кинетических исследованиях, составляла 5 г. Полученные результаты сведены в таблицу 16 и приведены на рисунке 15.

Таблица 16 - Влияние продолжительности процесса на степень разложения и состав твердых продуктов реакции высокотемпературного гидролиза

Фазовый состав	Продолжительность разложения,мин и содержание фаз %					
	20	40	60	80	100	120
Fe_3O_4	30,5	44,5	58,8	59,5	61,5	62,0
$FeCl_2$	59,5	55,5	41,2	28,0	12,5	6,0
Fe_2O_3	-	-	-	12,5	26,0	32,0

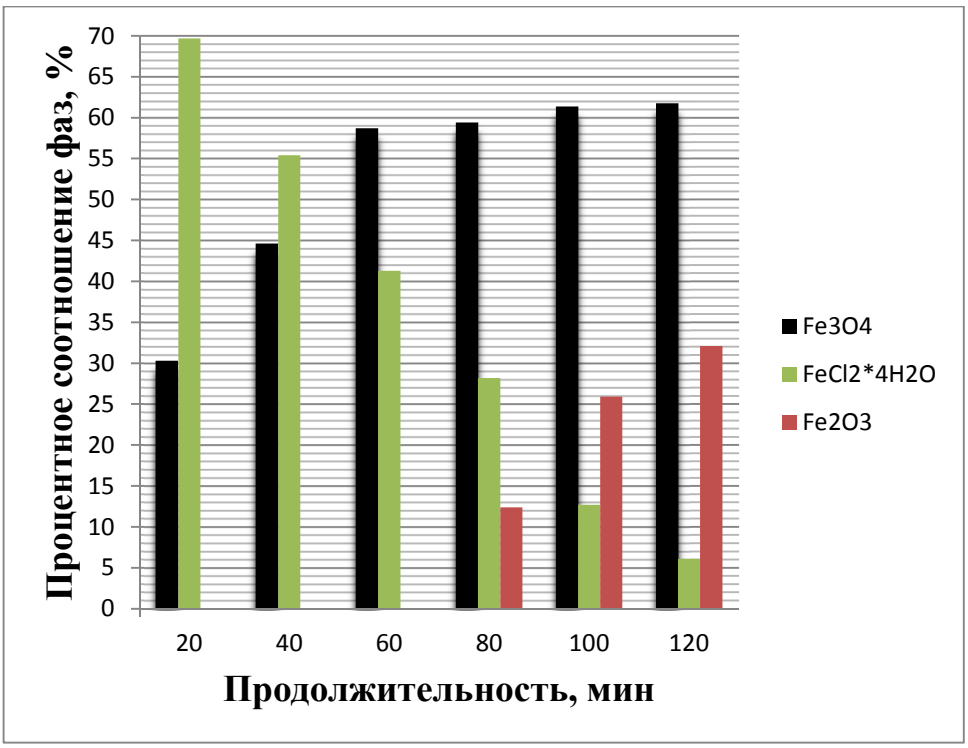


Рисунок 15 – Влияние степени разложения кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ на состав твердых продуктов реакции высокотемпературного гидролиза при Т = 703 К

Результаты рентгенофазовых анализов продуктов высокотемпературного гидролиза в зависимости от степени разложения (продолжительность) и свидетельствуют о том, что при степени разложения не более 60 % кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ устойчивой оксидной фазой является магнетит и в продуктах реакции присутствует хлорид железа (рис. 15, продолжительность 20,40,60 минут). При увеличении степени разложения кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ в оксидной фазе обнаруживается гематит, содержание которого возрастает по мере увеличения степени разложения кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ (рис. 15 продолжительность 80,100,120 минут).

На основании термодинамического анализа было установлено, что в окислительной атмосфере во всем интервале температур образование гематита термодинамически более вероятно, чем магнетита. Однако при проведении экспериментов по изучению механизма и кинетики выявлено, что при неполном разложении кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ гематит практически не обнаруживается. Оксидная фаза представлена магнетитом. Данное явление объясняется тем, что при высоком содержании хлорида железа в реакционной зоне образующиеся продукты реакции – пары HCl – блокируют доступ кислорода к поверхности реакции. И только после уменьшения потока паров HCl, связанного с уменьшением количества хлоридов железа в навеске в результате процесса гидролиза, образуется не только магнетит, но и гематит, доля которого в продуктах реакции с увеличением степени разложения хлорида (продолжительности процесса) возрастает.

Полученные результаты позволяют установить механизм протекания высокотемпературного гидролиза $FeCl_2*4H_2O$ в окислительной атмосфере - повышение содержания гематита в продуктах высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ с увеличением степени разложения хлорида железа, обусловлено изменением (уменьшением) скорости выделения в газовую фазу HCl при увеличении степени разложения хлорида. Это приводит к увеличению скорости диффузии кислорода газовой фазы в зону реакции, которая влечет за собой образование совместно с магнетитом гематита.

Конечными продуктами высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ при неполном разложении (не более 60 %) является магнетит - (реакция 10):

$$4FeCl_2*4H_2O + 1/2O_2=Fe_3O_4+ FeCl_2 + 6HCl + 13H_2O, \quad (10)$$

а при более полном разложении смесь порошков магнетита и гематита – (реакция 11):

$$5FeCl_2*4H_2O + O_2=Fe_3O_4+ Fe_2O_3 + 10HCl + 15H_2O \quad (11)$$

Кинетические исследования.

Результаты кинетических исследований обработаны по топокинетическому уравнению Ерофеева – Колмогорова $\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}$ [129]. В координатах lg[-ln(1-α)] - lgτ (рис. 16), 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.

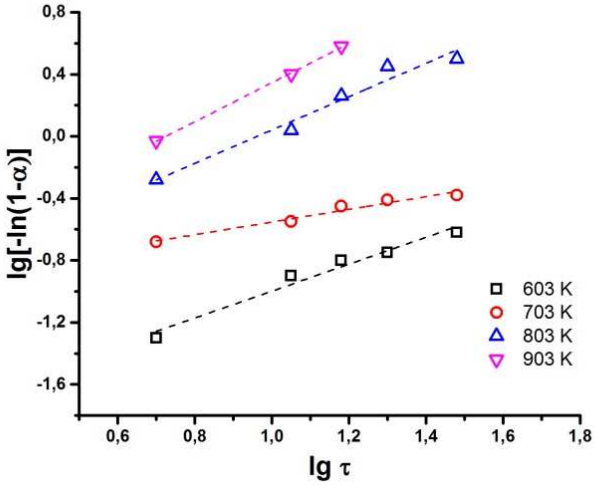


Рисунок 16 – Анализ экспериментальных данных по высокотемпературному гидролизу $FeCl_2*4H_2O$ по уравнению $\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}$

По формуле Саковича $K = nk^{\frac{1}{n}}$ определены константы скорости реакции (рис. 17) [130].

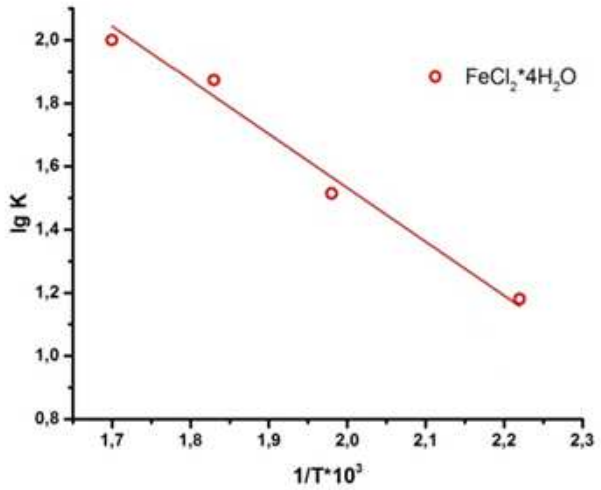


Рисунок 17 – Зависимость lg K реакции высокотемпературного гидролиза $FeCl_2*4H_2O$ от обратной температуры

Зависимость константы скорости реакции от температуры подчиняется уравнению Аррениуса - в координатах lgK – 1/T результаты удовлетворительно укладываются на прямую линию (рис. 17) [131].

Согласно уравнению Аррениуса были определены кажущиеся энергии активации процесса высокотемпературного гидролиза $FeCl_2*4H_2O$, которая составила 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 диффузии – скоростью подвода паровоздушной смеси к зоне реакции – процесс протекает в диффузионной области [128 – 30 С.].

3.2.2 Изучение механизма и кинетики высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_3*6H_2O$ в окислительной атмосфере

Изучение механизма и кинетики высокотемпературного гидролиза выполнены по методике, описанной в разделе 3.1 «Методика выполнения экспериментов».

Результаты разложения кристаллов хлорного железа $FeCl_3*6H_2O$ от температуры и продолжительности приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Степень разложения $FeCl_3*6H_2O$ в зависимости от температуры и продолжительности процесса

Продолжительность, мин	5	10	15	20	30	40	50	60	80	100	120	180
$FeCl_3*6H_2O$, T=453 K												
Степень разложения, α %	0,00	5,13	6,59	7,83	12,39	18,19	23,10	32,95	37,91	41,40	52,50	86,30
$FeCl_3*6H_2O$, T=503 K												
Степень разложения, α %	0,00	25,44	47,04	68,14	77,57	78,41	81,23	85,23	88,55	91,65	94,01	94,92
$FeCl_3*6H_2O$, T=553 K												
Степень разложения, α %	3,83	43,88	63,09	77,45	83,93	88,72	96,32	≈100	≈100	≈100	≈100	≈100
$FeCl_3*6H_2O$, T=603 K												
Степень разложения, α %	10,48	48,11	67,37	79,65	85,68	89,68	97,00	≈100	≈100	≈100	≈100	≈100

Полученные результаты показывают, что практически полное разложение $FeCl_3*6H_2O$ происходит при температурах процесса выше 553 - 603 К за 60 минут. При понижении температуры гидролиза до 503 К и ниже увеличивается время разложения и даже за 180 минут полного разложения достигнуть не удается (табл. 17, рис. 18).

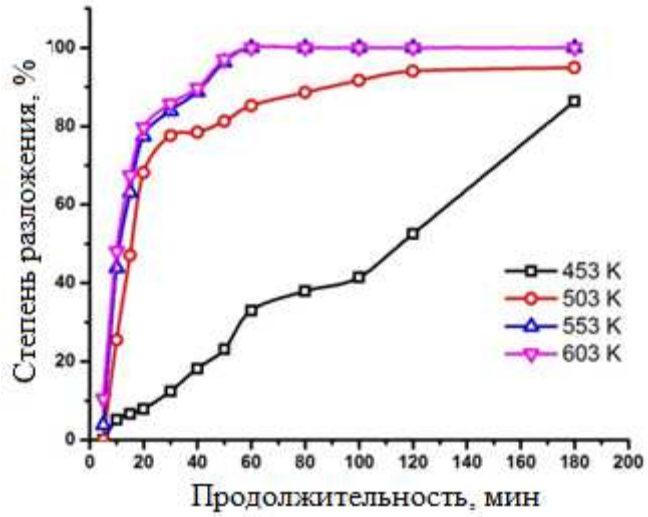


Рисунок 18 – Зависимость степени разложения трехвалентного хлористого железа от температуры и продолжительности

Выполненные эксперименты по изучению влияния степени разложения кристаллов $FeCl_3*6H_2O$ на состав оксидных продуктов реакции высокотемпературного гидролиза, показали, что степень разложения кристаллов $FeCl_3*6H_2O$ не влияет на состав оксидной фазы, т.к. кислород газовой фазы не принимает участие в реакции. Порошки представлены гематитом (реакция 12):

$$2FeCl_3+6H_2O = Fe_2O_3 + 3H_2O + 6HCl \quad (12)$$

Результаты кинетических исследований обработаны по топокинетическому уравнению Ерофеева – Колмогорова $\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}$. В координатах lg[-ln(1-α)] - lgτ (рис. 19), полученные результаты удовлетворительно укладываются в прямую линию, что указывает на топохимический характер реакции и свидетельствует о том, что зародышеобразование новой фазы и ее рост протекают на поверхности кристаллов хлоридов железа.

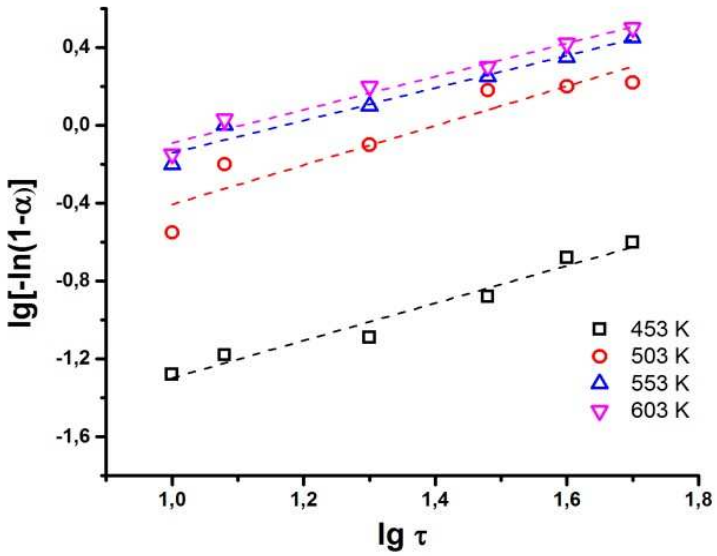


Рисунок 19 – Анализ экспериментальных данных по гидротермическому разложению $FeCl_3*6H_2O$ по уравнению $\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}$

По формуле Саковича $K = nk^{\frac{1}{n}}$ определены константы скорости реакции (рис. 20).

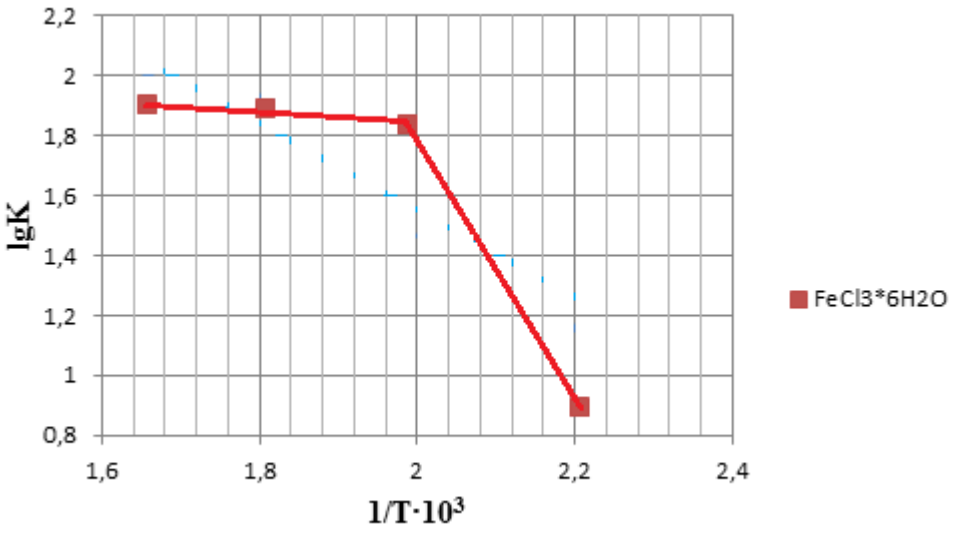


Рисунок 20 – Зависимость lg K реакции гидротермического разложения $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ от обратной температуры

Зависимость константы скорости реакции от температуры подчиняется уравнению Аррениуса - в координатах lgK – 1/T результаты укладываются в прямую линию. На графике имеется перелом, что говорит об изменении механизма процесса разложения хлорного железа при изменении температуры.

Согласно уравнению Аррениуса были определены кажущиеся энергии активации, для двух температурных интервалов протекания процесса гидротермического разложения кристаллов $FeCl_3*6H_2O$, 1-й для 503 – 603 К и 2-й для 453 – 503 К (рис. 20). Для первого температурного интервала энергия активации составила – 2,16 кДж/моль, для второго – 5,574 кДж/моль.

Температурные коэффициенты констант скоростей реакций $\gamma = K_{t+10}/K_t$, рассчитанные по уравнению $lg\gamma = 2E/T^2$, равны $\gamma_{453-503} = 4,96$; $\gamma_{503-553} = 1,72$; $\gamma_{553-603} = 1,10$.

Значения кажущихся энергий активации и температурных констант скоростей реакций показывают, что при всех изученных температурах процесс гидротермического разложения протекает в диффузионной области.

3.3 Выводы по главе 3

По результатам исследований механизма и кинетики высокотемпературного гидролиза хлоридов железа можно сделать следующие выводы:

– установлено, что при степени разложения не более 60 % кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ основным продуктом высокотемпературного гидролиза является магнетит. При увеличении степени разложения кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ в твердых продуктах реакции обнаруживается гематит, содержание которого возрастает по мере увеличения степени разложения кристаллов $FeCl_2*4H_2O$;

– изменение состава твердой фазы – соотношение магнетит : гематит обусловлено изменением (уменьшением) скорости выделения в газовую фазу HCl при увеличении степени разложения хлорида, что приводит к увеличению скорости диффузии кислорода газовой фазы в зону реакции, которая влечет за собой образование совместно с магнетитом гематита.

Конечными продуктами высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ при неполном разложении (не более 60 %) является магнетит реакция 10:

$$4FeCl_2*4H_2O + 1/2O_2 = Fe_3O_4 + FeCl_2 + 6HCl + 13H_2O,$$

а при более полном разложении смесь порошков магнетита и гематита реакция 11:

$$5FeCl_2*4H_2O + O_2 = Fe_3O_4 + Fe_2O_3 + 10HCl + 15H_2O$$

– при разложении $FeCl_3*6H_2O$ в независимости от температуры и продолжительности процесса продуктом реакции является гематит. Процесс протекает по реакции 12:

$2FeCl_3+6H_2O = Fe_2O_3 + 3H_2O + 6HCl$;

– процесс высокотемпературного гидролиза $FeCl_2*4H_2O$ и $FeCl_3*6H_2O$ в стационарном слое в присутствии кислорода имеет топокинетический характер, который свидетельствует о том, что зародышеобразование новой фазы и ее рост протекает на поверхности кристаллов хлоридов железа;

– скорость процессов разложения лимитируется диффузионными факторами;

– практически полное разложение $FeCl_2*4H_2O$ достигается при температуре 803-903 К, а $FeCl_3*6H_2O$ при температуре 553-603 К ;

– во всем интервале изученных температур (603 – 903 К) механизм разложения $FeCl_2*4H_2O$ в окислительной атмосфере не изменяется, энергия активации равна 9,732 кДж/моль;

– механизм разложения $FeCl_3*6H_2O$ незначительно изменяется при изменении температуры процесса в температурном интервале 453-503 К энергия активации составила – 5,574 кДж/моль, а в интервале 503-603 К– 2,16 кДж/моль, что говорит об увеличении влияния диффузионных факторов на скорость процесса при повышении температуры;

– температурные коэффициенты констант скоростей реакций $\gamma = K_{t+10}/K_t$, рассчитанные по уравнению $lg\gamma = 2E/T^2$, равны: для $FeCl_2*4H_2O$ $\gamma_{603-703} = 2,13$; $\gamma_{703-803} = 2,74$; $\gamma_{803-903} = 1,35$, для $FeCl_3*6H_2O$ $\gamma_{453-503} = 4,96$; $\gamma_{503-553} = 1,72$; $\gamma_{553-603} = 1,10$, что подтверждает характер механизма разложения хлоридов железа.

– учитывая диффузионный характер процесса, для укрупненных исследований рекомендуется осуществлять процесс в печи кипящего слоя.

4 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГИДРОЛИЗА И ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА

4.1 Технологические исследования высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ в окислительной атмосфере

Результаты исследований изложенные в главе 3, показали, что практически полное разложение $FeCl_2*4H_2O$ достигается при температуре 703-903 К (табл. 13). Для технологических исследований условий организации процесса приняты температуры 703 К и 903 К.

Технологические исследования проводились по той же методике, что и кинетические, процесс осуществляли при температурах 703 К и продолжительности 60 минут (неполное разложение хлорида) и 903 К продолжительность 40 минут (полное разложение), масса навески кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ составляла 20 граммов.

В таблице 18 приведены результаты технологических исследований.

Таблица 18 – Результаты технологических исследований

Температура процесса, К	Продолжительность, мин.	Масса огарка, г	Степень разложения, %
703	60	12,7	61,6
903	40	10,25	100,0

Полученные в результате разложения порошки были подвергнуты рентгенофазовыму, микрозондовыму, термическому, Мессбауэровскому анализам, сканирующей и просвечивающей микроскопии.

4.1.1 Изучение состава и свойств порошков, полученных высокотемпературным гидролизом $FeCl_2*4H_2O$, физико-химическими методами исследований

Результаты рентгенофазовых анализов

В работе использовался рентгенофазовый дифрактометр XPertMPDPRO (PANalytical) и дифрактометр ДРОН-3 с $Cu_{K\alpha}$ – излучением, β-фильтр. Рентгеновские дифрактограммы образцов, снятые при комнатной температуре приведены на рисунках 21, 22. Межплоскостные расстояния и фазовый состав образцов приведены в таблицах 19, 20. Результаты полуколичественного РФА сведены в таблицу 21.

Таблица 19 – Межплоскостные расстояния и фазовый состав порошка полученного высокотемпературным гидролизом $FeCl_2*4H_2O$ T = 703 К

d, Å	*I* %	минерал	*d*, Å	*I* %	минерал
5.49178	75.0	-	2.77582	68.2	-
4.36989	59.5	-	2.52700	62.3	магнетит
3.97457	100.0	$FeCl_2*4H_2O$	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	-

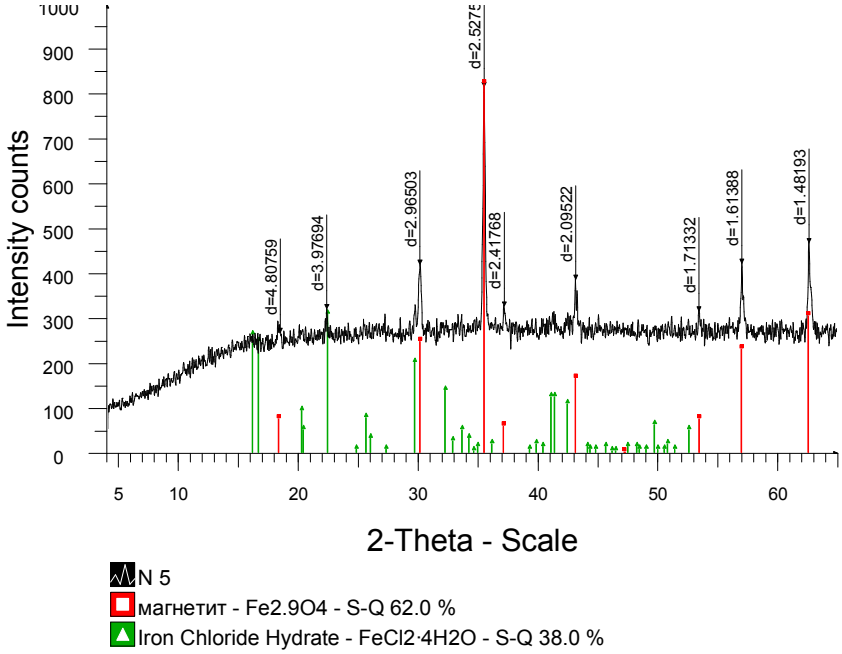


Рисунок 21 – Дифрактограмма порошка полученного высокотемпературным гидролизом $FeCl_2*4H_2O$ T = 703 К

Таблица 20 – Межплоскостные расстояния и фазовый состав порошка полученного высокотемпературным гидролизом $FeCl_2*4H_2O$ T = 903 К

d, Å	*I*, %	минерал	*d*, 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	-

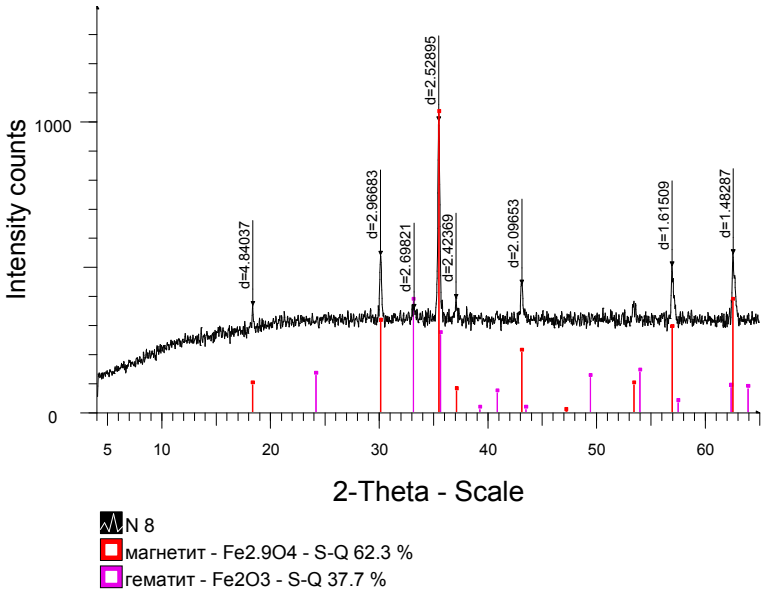


Рисунок 22 – Дифрактограмма порошка полученного высокотемпературным гидролизом $FeCl_2*4H_2O$ Т = 903 К

Таблица 21 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа порошков гидролиза $FeCl_2*4H_2O$

Состав полученных продуктов	Химическая формула	Содержание, %
Температура гидролиза 703 К		
Магнетит	Fe_3O_4	62,0
Хлорид железа	$FeCl_2*4H_2O$	38,0
Температура гидролиза 903 К		
Магнетит	Fe_3O_4	62,3
Гематит	Fe_2O_3	37,7

Результаты (таблица 21) показывают, что при температуре гидролиза 703 К в порошке обнаруживается хлорид железа содержание которого составило 38 %, содержание магнетита 62 %, гематит – не обнаружен.

При температуре 903 К в твердом продукте реакции хлорид железа не обнаруживается. Содержание магнетита составляет 62,3 %, гематита – 37,7 % [128 – 31 С., 132, 133].

Полученные результаты рентгенофазовых анализов продуктов технологических опытов аналогичны результатам рентгенофазовых анализов, полученным при изучении механизма и кинетики.

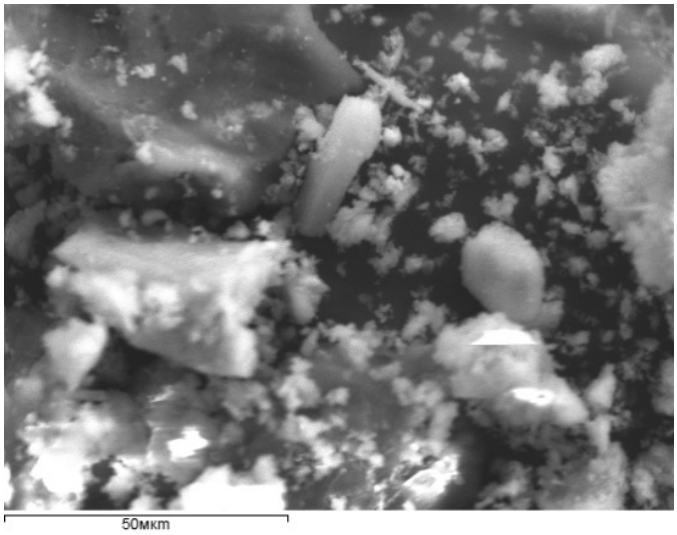
Таким образом, находит подтверждения раскрытый нами механизм высокотемпературного гидролиза, заключающейся в том, что, несмотря на термодинамические характеристики процесса, показывающие возможность получения гематита, в присутствии хлоридов железа и кислорода воздуха. Образование гематита происходит только после разложения значительной

части хлорида железа – при увеличении степени разложения хлорида увеличивается содержание гематита в твердом продукте реакции.

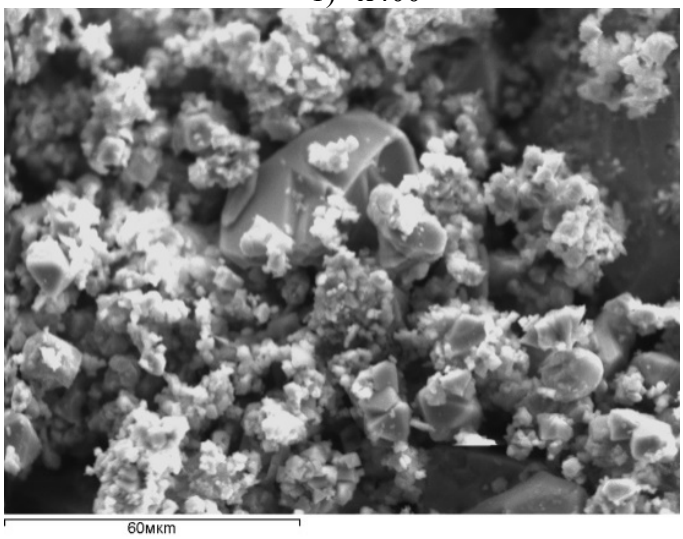
Результаты микрозондового анализа

Целью исследований стало определение дисперсности порошка окисленного железа и элементного состава микровключений образцов, а также изучение морфологических особенностей порошка геометрическая форма, наличие системы пор и трещин.

Результаты определения элементного состава микровключений образцов гидротермического разложения $FeCl_2*4H_2O$ сведены в таблицу 22, а полученные снимки порошков представлены на рисунке 23.



1) x400



2) x400

температура опытов по гидролизу $FeCl_2*4H_2O$: 1) при 703 К; 2) при 903 К

Рисунок 23 – Снимки порошков высокотемпературного гидролиза $FeCl_2*4H_2O$

Полученные после гидролиза материалы представлены ультрадисперсными порошками оксидов железа крупностью менее 50 мкм [132 – 194 С.].

Таблица 22 – Результаты определения элементного состава микровключений порошков полученных при гидролизе $FeCl_2*4H_2O$

Температура, К	Содержание элементов, %			
	O	Cl	Fe	Итого
703	24,3	13,2	62,5	100,00
903	28,92	-	71,08	100,00

Результаты определения элементного состава микровключений показывают, что при температуре гидролиза 703 К содержание хлора составило 13,2 %, а при 903 К хлор не обнаружен.

Процентное содержание железа и кислорода при температуре 703 К соответствует стехиометрическому значению магнетита, а при температуре 903 К - смеси магнетита и гематита [128 – 30 С.].

Основной объем, представленный магнетитом и гематитом, представляет собой сфероидальные и ромбические частицы с гладкой поверхностью (рис. 23). На снимках образцов крупность 50 и 10 мкм обнаруживаются микротрещины. На поперечном сечении частиц видны внутренние поры и пустоты, что предопределяет высокоразвитую поверхность порошков. Порошки оксидов образуют конгломераты, состоящие из частиц крупностью менее 1 мкм.

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии

Для исследования образцов использовался дифференциальный сканирующий анализатор STA 409 PC PG компании NETZSCH. На рисунке 24 представлены результаты ДСК анализа порошка, состоящего из смеси магнетита и гематита, полученных высокотемпературным гидролизом $FeCl_2*4H_2O$.

Целью исследований было установление температур фазовых переходов и определение магнитных переходов в образцах при нагреве от 300 до 1100 К.

Наблюдаемый на кривой ДСК экзотермический эффект при температуре 340 К соответствует точке Морина магнитному переходу гематита – в антимагнитное состояние.

В диапазоне температур 850-880 К на термограмме ДСК наблюдается излом соответствующий точке Кюри – переход в парамагнитное состояние.

Экзотермические эффекты, наблюдаемые при 870 – 950 К, связаны с процессами рекристаллизации более крупных зёрен и спекания частиц порошка между собой. Это подтверждается тем, что после извлечения из печи термического анализатора, образец имел вид спечённого, но сравнительно хрупкого монолита черного цвета.

Выше описанные пики соответствуют поведению природных минералов гематита и магнетита при термическом анализе.

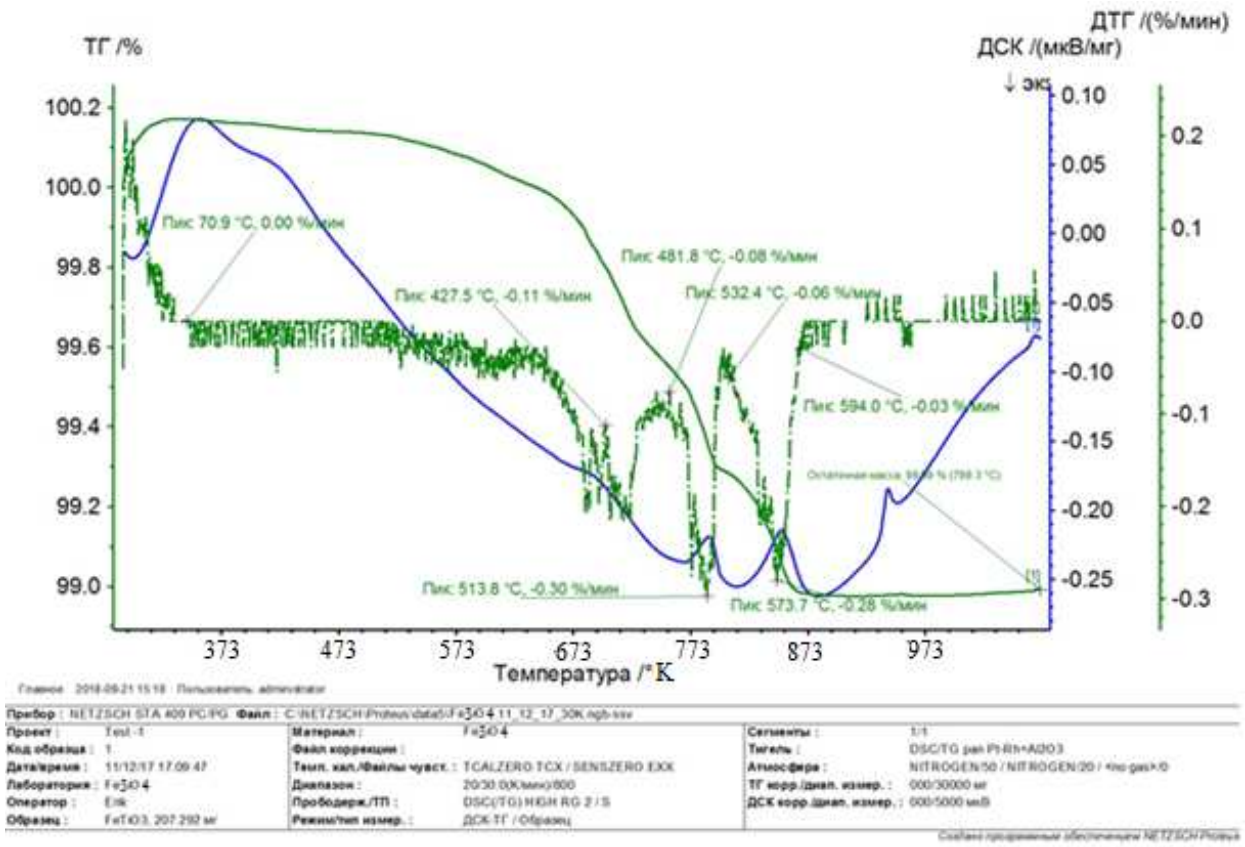


Рисунок 24 – Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии порошка высокотемпературного гидролиза $FeCl_2*4H_2O$, нагрев 30 К/мин

Результаты Мессбауэровской спектроскопии

С целью установления кристаллической решетки полученных оксидов продукт высокотемпературного гидролиза $FeCl_2*4H_2O$ при температуре 903 К, был подвергнут Мессбауэровскому анализу. Мессбауэровские спектры приведены на рисунке 25, результаты сведены в таблицу 23 [128 – 31 С.].

Таблица 23 – Расшифровка к Мессбауэровской спектроскопии

Is, мм/с	Qs, мм/с	H, кЭ	S, %	Комментарии
0,28	-0,01	491	25	Тетраэдрическая подрешётка магнетита с Fe^{3+}
0,67	-0,05	462	27	Октаэдрическая подрешётка магнетита с Fe^{3+} и Fe^{2+}
0,66	0,09	452	13	Октаэдрическая подрешётка с Fe^{3+}, Fe^{2+} и небольшим количеством элементов стоящих в периодической таблице слева от Fe (например, Cr, Mn)
0,37	-0,21	517	35	α- Fe_2O_3

Результаты анализа показывают, что при высокотемпературном гидролизе $FeCl_2*4H_2O$ образуется поликомпонентный по составу порошок, состоящий из тетраэдрической и октаэдрической подрешеток трех и двухвалентного железа и альфа гематита.

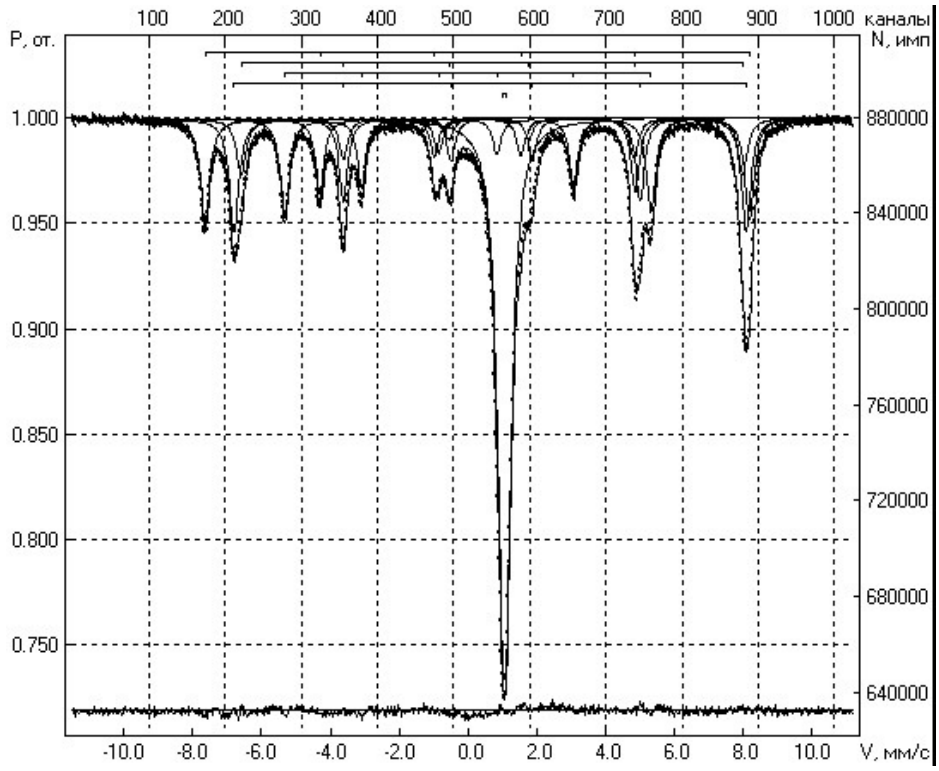


Рисунок 25 - Мессбауэровские спектры порошка полученного в результате высокотемпературного гидролиза $FeCl_2*4H_2O$ при температуре 903 К.

Полученные результаты подтверждают присутствие в продуктах гидролиза магнетита и гематита.

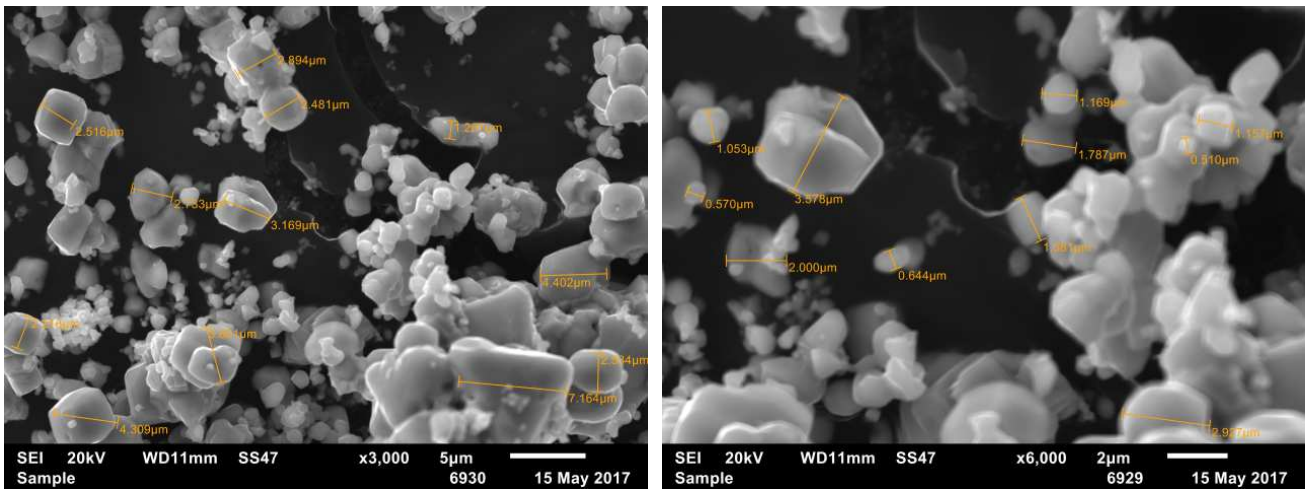
Результаты сканирующей электронной микроскопии

Электронная сканирующая микроскопия проводилась с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL (JSM-6610LV, Япония, 2013г.).

На рисунке 26 представлены электронно-микроскопические снимки продукта высокотемпературного гидролиза $FeCl_2*4H_2O$, полученного при выполнении технологических опытов при Т = 903 К.

На электронно-микроскопических снимках порошка оксида железа полученного высокотемпературным гидролизом $FeCl_2*4H_2O$ видно, что материал представлен частицами, имеющими, в основном, округлую форму. Присутствуют также частицы ромбической и треугольной формы.

Результатами сканирующей электронной микроскопии установлено наличие частиц крупностью менее 50 нм (рис. 26 б).

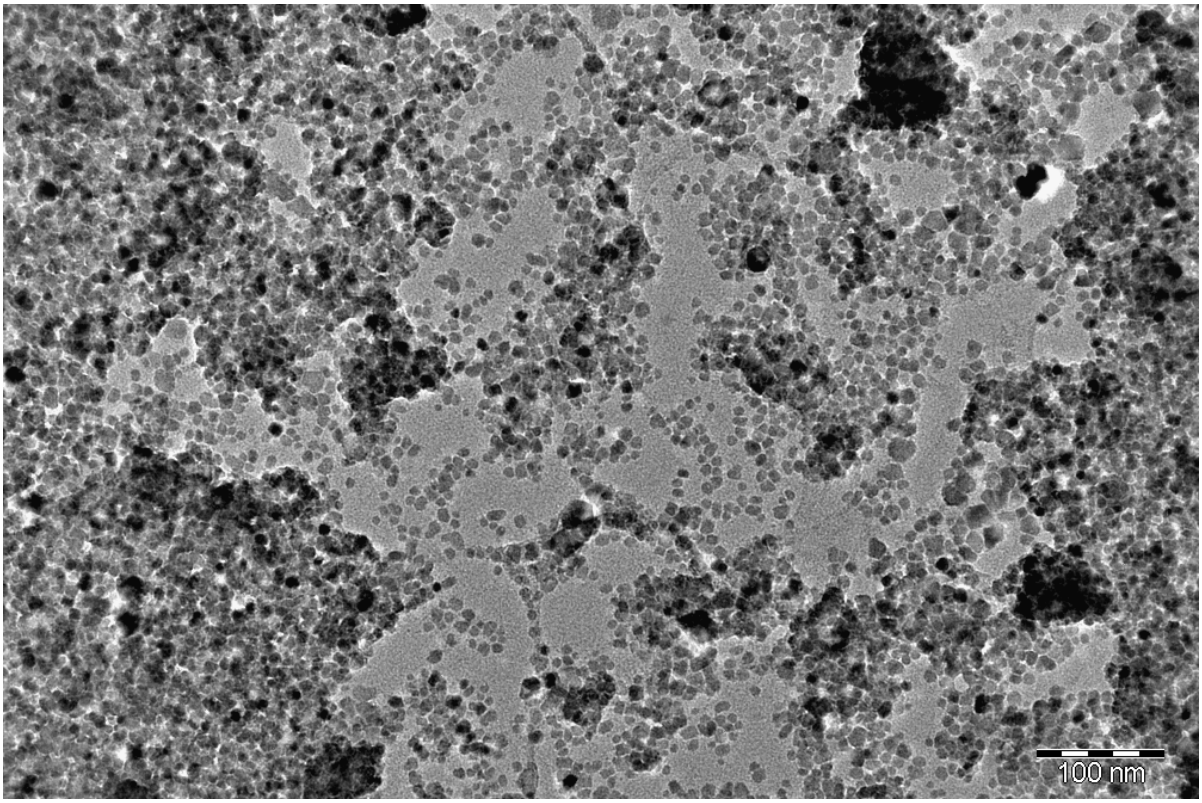


а) x3000 б) x6000

Рисунок 26 – Электронно-микроскопические снимки порошка оксида железа, полученного при температуре гидролиза $FeCl_2*4H_2O$ при T = 903 К

Результаты просвечивающей электронной микроскопии

Определение размеров и морфологических особенностей порошка окисленного железа, полученного при температуре высокотемпературного гидролиза $FeCl_2*4H_2O$ при 903 К, осуществлялось при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100F рисунок 27.



x30000

Рисунок 27 – просвечивающий электронно-микроскопический снимок порошка, полученного при T = 903 К

Результаты, полученные просвечивающей электронной микроскопией, подтверждают результаты сканирующей электронной микроскопии, образцы представлены ультрадисперсными порошками оксидов железа крупностью менее 100 нм, имеющих, в основном, сферическую форму [128 – 30 С., 121 – 304 С.].

Магнитная восприимчивость продуктов разложения

Исследования магнитных свойств выполнены с использованием каппаметра SatisGeo KM-7.

Были исследованы магнитные свойства продукта разложения в зависимости от температуры исследования и магнитного поля. Магнитные измерения при низкой температуре выполняли на магнитометре постоянного тока SQUID-VSM; при температуре 300 К с использованием Microsense EV 7 VSM.

Магнитная восприимчивость порошка полученного высокотемпературным гидролизом $FeCl_2*4H_2O$ при температуре 903 К составила 1,25 – 1,358 $\cdot 10^{-2}$ ед. СИ, это подтверждает присутствие в продуктах разложения магнетита и гематита.

4.2 Технологические исследования высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_3*6H_2O$

Результаты исследований изложенные в главе 3 показали, что практически полное разложение $FeCl_3*6H_2O$ достигается при температуре 603 К (табл. 17), поэтому для технологических исследований принята температура 603 К.

Технологические исследования проводились по той же методике, что и кинетические, процесс осуществляли при температуре 603 К и продолжительности 50 минут (полное разложение), масса навески кристаллов $FeCl_3*6H_2O$ составляла 20 граммов.

В таблице 24 приведены результаты технологических исследований.

Таблица 24 – Результаты технологических исследований

Т, К	τ, мин.	Масса огарка, г	Степень разложения, %
603	50	9,85	100,0

Полученные в результате разложения порошки были подвергнуты рентгенофазовому, микрозондовому, термическому, Мессбауэровскому анализам, сканирующей и просвечивающей микроскопии.

4.2.1 Изучение состава и свойств порошков полученных высокотемпературным гидролизом $FeCl_3*6H_2O$ физико-химическими методами исследований

Результаты рентгенофазовых анализов

Дифрактограммы образцов, снятые при комнатной температуре, приведены на рисунке 28. Межплоскостные расстояния и фазовый состав образцов приведен в таблице 25. Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа сведены в таблицу 26.

Таблица 25 – Межплоскостные расстояния и фазовый состав порошка полученного высокотемпературным гидролизом $FeCl_3*6H_2O$ Т = 603 К

d, Å	*I*, %	минерал	*d*, Å	*I*, %	минерал
2.70594	100.0	гематит	2.10782	73.2	-
2.55417	86.4	-	1.48704	82.1	-
2.51626	89.3	-	-	-	-

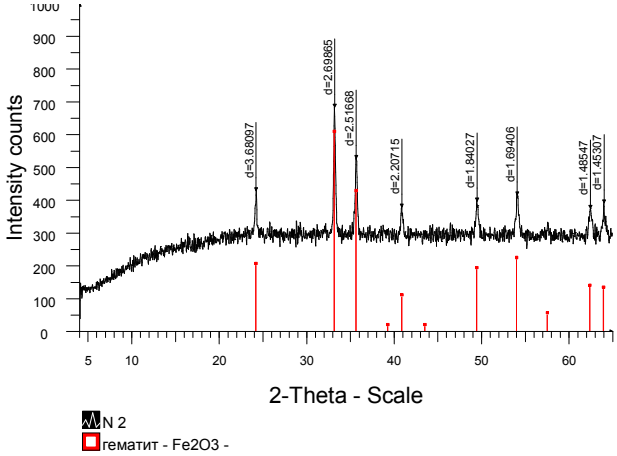


Рисунок 28 – Дифрактограмма порошка полученного высокотемпературным гидролизом $FeCl_3*6H_2O$ Т = 603 К

Таблица 26 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа порошков гидролиза $FeCl_3*6H_2O$

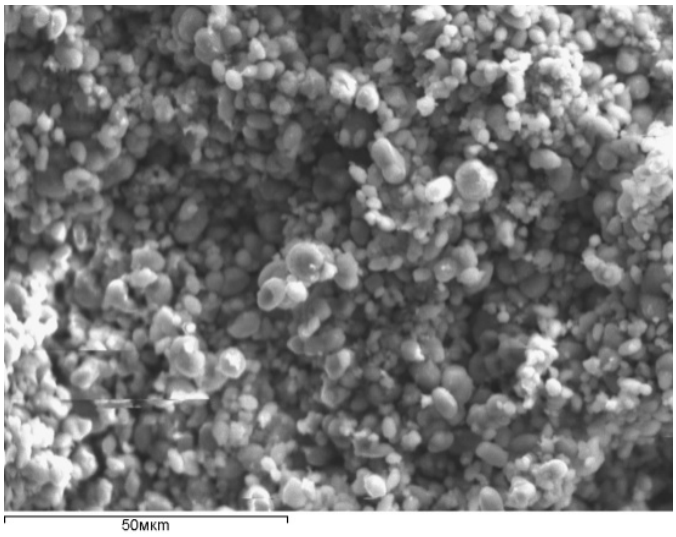
Состав полученных продуктов	Химическая формула	Содержание, %	Температура гидролиза, К
Гематит	Fe_2O_3	100	603

Результаты анализа (таблица 26) показывают, что при температуре гидролиза 603 К в твердых продуктах реакции определяется только гематит, что соответствует термодинамическим данным (раздел 2) и результатам рентгенофазовых анализов продуктов технологических опытов, исследований изучения механизма и кинетики, и подтверждает механизм высокотемпературного гидролиза, описанный в главе 3 «изучение механизма и кинетики».

Таким образом, проводя процесс гидролиза кристаллов $FeCl_3*6H_2O$ в продуктах гидролиза можно получать только гематит.

Результаты микрозондового анализа

Результаты определения элементного состава микровключений в образцах продуктов гидротермического разложения $FeCl_3*6H_2O$ сведены в таблицу 27, а полученные снимки порошков показаны на рисунке 29.



X400

Рисунок 29 – Снимки порошков высокотемпературного гидролиза $FeCl_3*6H_2O$ при температуре 603 К

Полученные в результате гидролиза материалы представлены ультрадисперсными порошками оксидов железа крупностью менее 50 мкм.

Таблица 27 – Результаты исследования элементного состава микровключений порошков полученных при гидролизе трехвалентного хлорида железа

Температура, К	Содержание элементов, %			
	O	Cl	Fe	Итого
603	29,55	-	70,45	100,00

Результаты исследований показывают, что в продуктах разложения хлор не обнаруживается.

Процентное содержание железа и кислорода соответствует стехиометрическому значению гематита.

Основной объем, продукта разложения, представляет собой сфероидальные и пластинчатые частицы с гладкой и шероховатой поверхностью. На снимках образцов крупность 50 и 10 мкм обнаруживаются микротрещины. Порошки оксидов образуют конгломераты, состоящие из частиц крупностью менее 1 мкм.

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии

Для исследования образцов использовался дифференциальный сканирующий анализатор STA 409 PC PG компании NETZSCH. На рисунке 30

представлены результаты ДСК анализа порошков Fe_2O_3, полученных высокотемпературным гидролизом $FeCl_3*6H_2O$.

Целью исследований было установление температур фазовых переходов и определение магнитных переходов в образцах при нагреве от 300 до 1100 К.

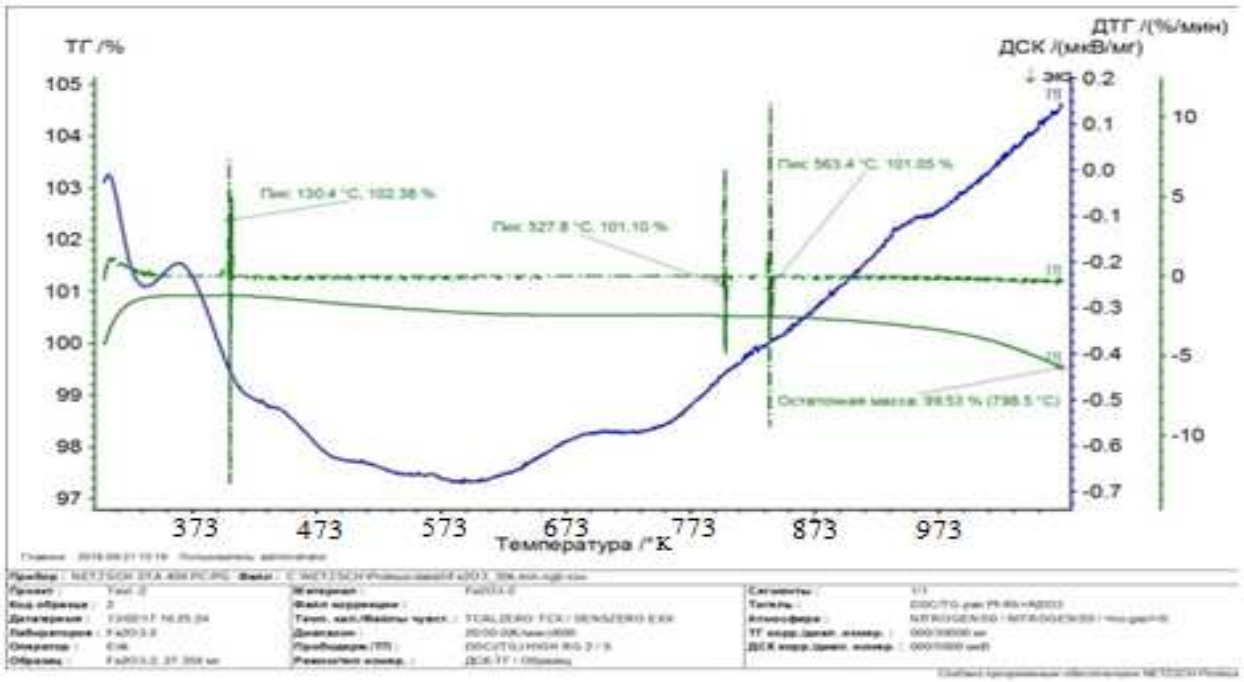


Рисунок 30 – Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии порошка высокотемпературного гидролиза $FeCl_3*6H_2O$ (нагрев 30 К/мин)

Установлено, что при температуре 373 К и скорости нагрева образца 30 К/мин порошок претерпевает магнитный переход – точка Морина, переход из слабоферромагнитного в антиферромагнитное состояние.

Свыше 873 К происходит изменение магнитного состояния гематита, на термограммах фиксируется переход в интервале температур 896 - 918 К - точка Кюри переход в парамагнитное состояние.

Установлены последовательные магнитные переходы при температурах 940 и 970 К – переходы из парамагнитного в ферромагнитное состояние.

Таким образом, в образце фиксируются магнитные переходы по схеме: 373 К – точка Морина антиферромагнитное состояние, 896-918 К - точка Кюри парамагнитное состояние 940 и 970 К - ферромагнитное состояние. Выше описанные пики соответствуют поведению природного минерала гематита при термическом анализе.

Результаты Мессбауэровской спектроскопии

Порошок оксида железа, полученного в результате технологических опытов высокотемпературным гидролизом $FeCl_3*6H_2O$ при температуре 603 К, подвергнут Мессбауэровскому анализу. Мессбауэровские спектры приведены на рисунке 31, результаты сведены в таблицу 28.

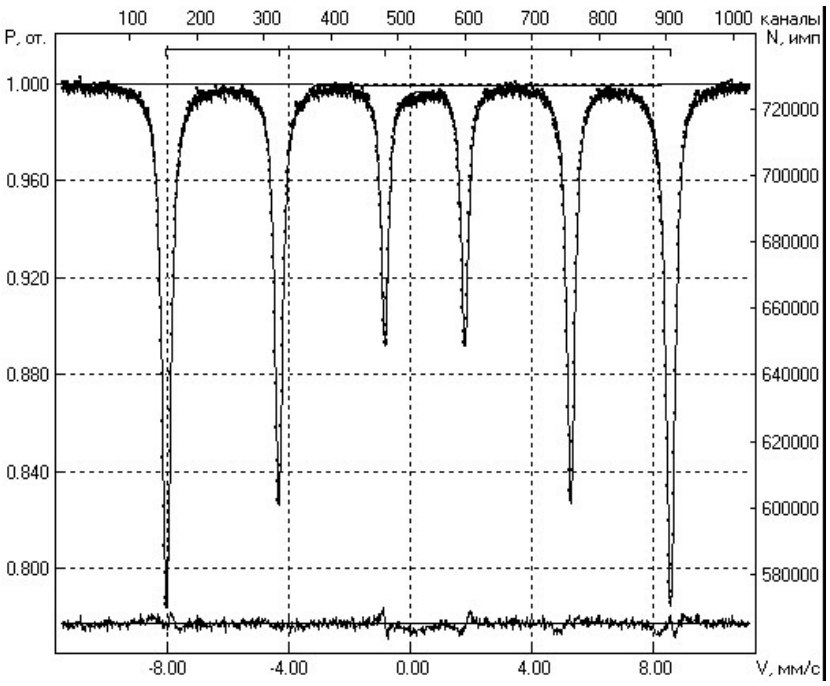


Рисунок 31 - Мессбауэровские спектры образца оксида железа полученного в результате высокотемпературного гидролиза $FeCl_3*6H_2O$ при температуре 603 К

Таблица 28 – Расшифровка к Мессбауэровской спектроскопии

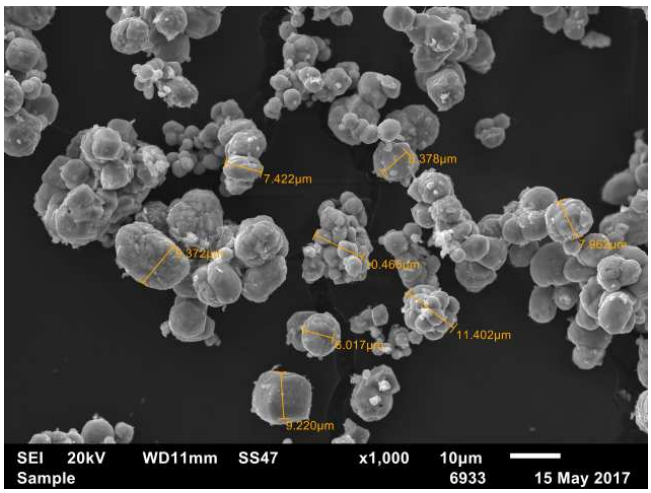
Is, мм/с	Qs, мм/с	H, кЭ	S, %	Комментарии
0,37	-0,21	517	100	α- Fe_2O_3

Результаты анализа показывают, что при высокотемпературном гидролизе $FeCl_3*6H_2O$ образуется порошок, состоящий из альфа гематита.

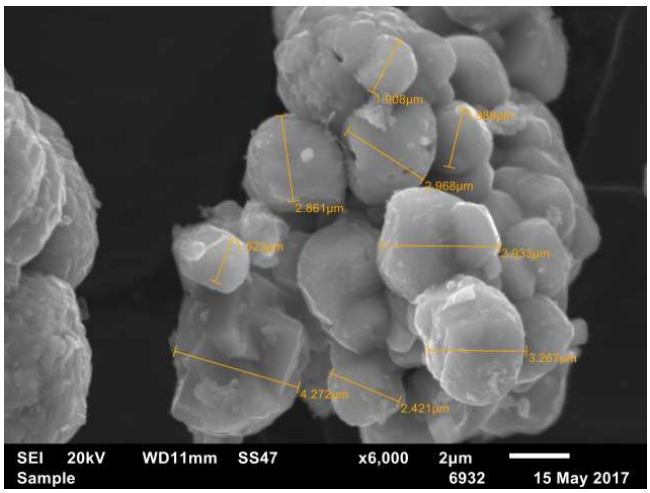
Полученные результаты соответствуют результатам рентгенофазовых и микрозондовых анализов.

Результаты сканирующей электронной микроскопии

Полученные снимки электронной сканирующей микроскопии приведены на рисунке 32.



x1000



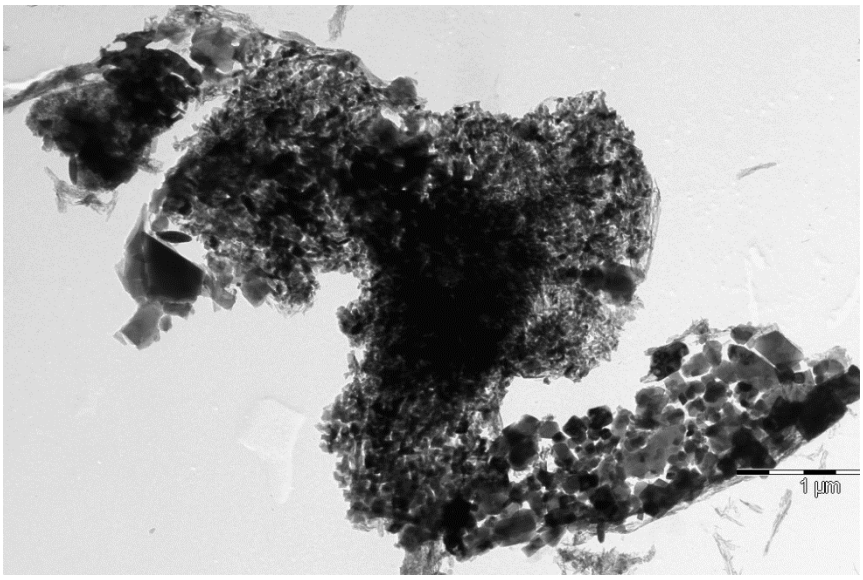
x6000

Рисунок 32 – Электронно-микроскопические снимки порошка оксида железа полученного при температуре высокотемпературного гидролиза 603 К

На электронно-микроскопических снимках порошка оксида железа полученного высокотемпературным гидролизом $FeCl_3*6H_2O$ (рис. 32) видно, что материал представлен частицами, имеющими в основном округлую форму. С увеличением степени разрешения съемки устанавливаются частицы крупностью до 500 нм, которые образуют более крупные конгломераты.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии

Определение размеров и морфологических особенностей порошка окисленного железа полученного при температуре высокотемпературного гидролиза $FeCl_3*6H_2O$ 603 К осуществлялось при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100F рисунок 33.



x12000

Рисунок 33 – Снимок гематитового порошка полученного при гидролизе кристаллов $FeCl_3*6H_2O$ Т = 603 К

Полученные после гидролиза трехвалентного железа образцы представлены ультрадисперсными порошками оксидов железа крупностью менее 1 мкм, которые частично сцементированы между собой в более крупные агрегаты, имеющие в основном неправильную форму, в виде четырех- и шестигранников. Результаты просвечивающей микроскопии соответствуют результатам сканирующей микроскопии [121 – 304 С.].

Результаты исследований по определению магнитной восприимчивости

Магнитные исследование проводились на каппаметре SatisGeo KM-7.

Магнитная восприимчивость порошка полученного высокотемпературным гидролизом $FeCl_3*6H_2O$ при температуре 603 К составила 9,55 – 12,05 $\cdot 10^{-4}$ ед. СИ, что соответствует магнитной восприимчивости природного гематита.

4.3 Технологические исследования получения порошков оксидов железа золь-гель методом

Как показал анализ литературных данных получение ультрадисперсных оксидов возможно комбинированным золь-гель процессом.

В литературных данных комбинированный золь-гель процесс проводили на нитратных солях железа, нами выполнен процесс с использованием солей хлорного железа.

Синтез нано-материалов на основе железа был осуществлен методом Печини. В основу была положена известная методика, описанная, в частности, в работе [134, 135] и слегка нами усовершенствованная с целью упрощения методики, сокращения времени процесса гелирования и процесса выжига органической составляющей геля. В связи с этим в настоящей работе варьировались концентрации исходных реагентов, методика сушки и термообработки (прокаливания) полученных образцов нанопорошков оксидов железа.

Было синтезировано 3 образца оксида железа. Образец-1 был синтезирован согласно методике описанной в.

Условия проведения золь-гель метода приведены в таблице 29.

Методика синтеза

Были приготовлены водные растворы хлорида железа $FeCl_3*6H_2O$ (марки х.ч.) – прекурсора и моногидрата лимонной кислоты – хелатообразующего агента, растворитель – вода. Образования золя проводили по следующей методике – к раствору лимонной кислоты по каплям из бюретки приливали раствор хлорида железа при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Затем полученный раствор нагревали до 343 К, не прекращая перемешивания. Перемешивание, сопровождающееся испарением воды, продолжалось до момента начала образования геля (образование «мокрого геля»). Общее время непрерывного перемешивания составляло 24 часа. В течение времени выпаривания воды и образования геля раствор постепенно темнел (цвет геля - насыщенный красно-коричневый).

Таблица 29 – Условия проведения золь-гель метода

Наименование	Прекурсор и хелатообразующий агент					
	Образец 1		Образец 2		Образец 3	
	$FeCl_3$* $6H_2O$	$C_6H_8O_7$ *H_2O	$FeCl_3$* $6H_2O$	$C_6H_8O_7$ *H_2O	$FeCl_3$* $6H_2O$	$C_6H_8O_7$ *H_2O
Концентрация, М	0,1	0,2	0,2	0,4	0,2	0,3
Объем, мл	200	800	100	400	100	600
Перемешивание с нагревом	T = 343 K, τ = 24 ч		T = 343 K, τ = 12 ч		T = 343 K, τ = 18 ч	
Сушка с перемешиванием	T = 353 K, τ = 6 ч					
Прокаливание	Постепенный нагрев от 373 К до 673 К интервал 2 К/мин τ = 6 ч					

После этого проводили сушку образца при периодическом ручном перемешивании на водяной бане при температуре 353 К до затвердевания геля. Затем остатки воды удалялись выдержкой геля в вакуумном сушильном шкафу при температуре 373 К в течение 10 часов. Затем образец прокаливали в муфельном шкафу в атмосфере воздуха при программированном нагреве от комнатной температуры до 673 К в течение 6 часов. При температуре ~ 473 К происходило разложение геля с образованием наноразмерного оксида [136 – 413 С.].

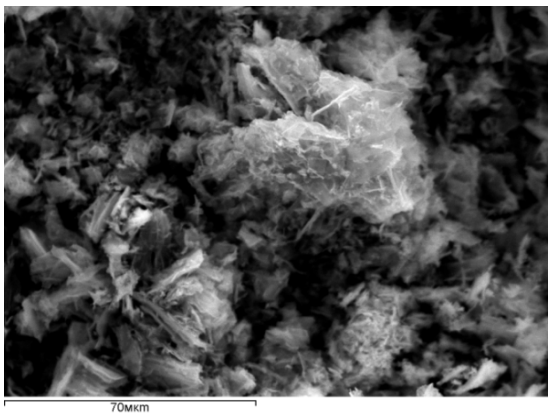
Полученные порошки оксидов железа подвергались различным физико-химическим анализам.

4.3.1 Изучение состава и свойств порошков, полученных золь-гель методом из $FeCl_3$*$6H_2O$

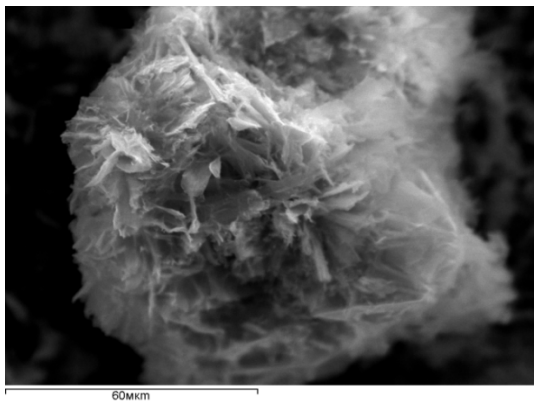
Результаты микрозондового анализа

Для определения размера частиц и их химического состава использовались методы микрозондового анализа.

Все синтезированные порошки железа, как показывают данные микрозондового анализа, являются ультрадиспесными (рисунок 34).



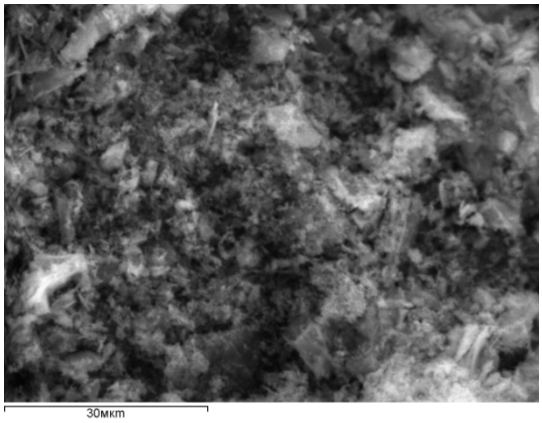
а) х300



б) х350

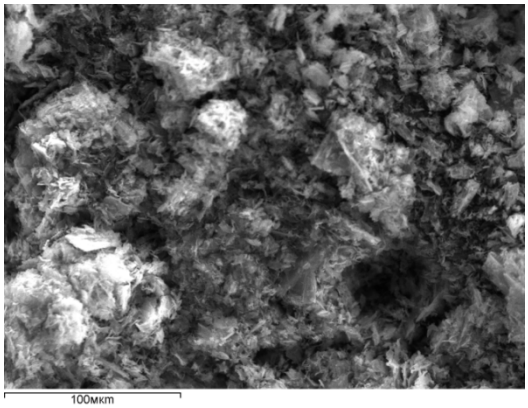
Образец 1

в) х250

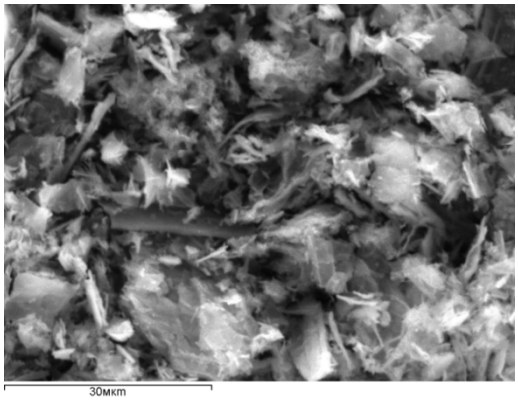


г) х800

Образец 2



д) х250



е) х800

Образец 3

Рисунок 34 – Снимки порошков полученных золь-гель методом

На представленных снимках видно, что мелкие игольчатые структуры объединяются в более крупные кристаллиты. Порошки представлены гематитом.

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии

Для исследования образцов использовался дифференциальный сканирующий анализатор STA 409 PC PG компании NETZSCH. На рисунке 35

представлены результаты ДСК анализа порошков, полученных золь-гель методом.

Целью исследований было установление температур фазовых переходов и определение магнитных переходов в образцах при нагреве от 300 до 1100 К.

Установлено, что при температуре 390 К и скорости нагрева образца 30 К/мин порошок претерпевает магнитный переход – точка Морина – переход из слабоферромагнитного в антиферромагнитное состояние.

Свыше 873 К происходит изменение магнитного состояния гематита, на термограммах фиксируется переход в интервале температур 884 - 913 К - точка Кюри – переход в парамагнитное состояние.

Установлены последовательные магнитные переходы при температурах 862 и 951 К – из парамагнитного в ферромагнитное состояние.

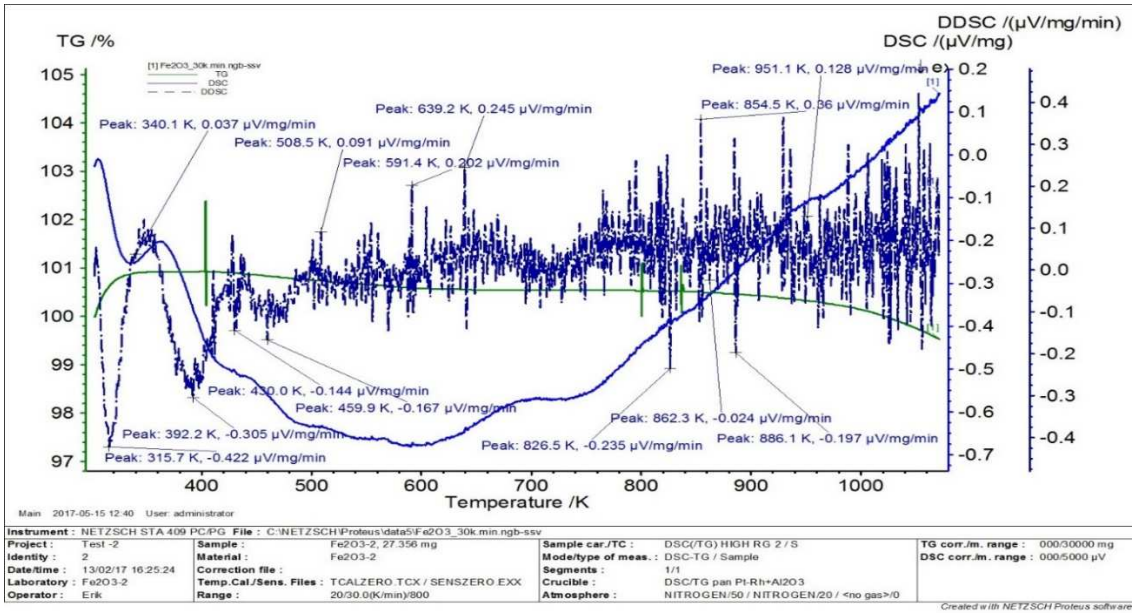
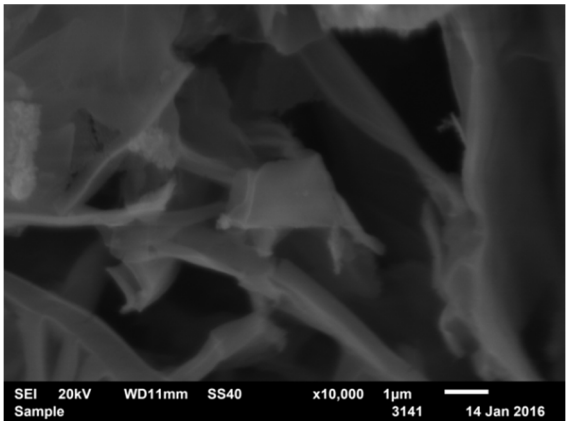


Рисунок 35 –Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии порошка полученного золь-гель методом $FeCl_3*6H_2O$, нагрев 30 К/мин

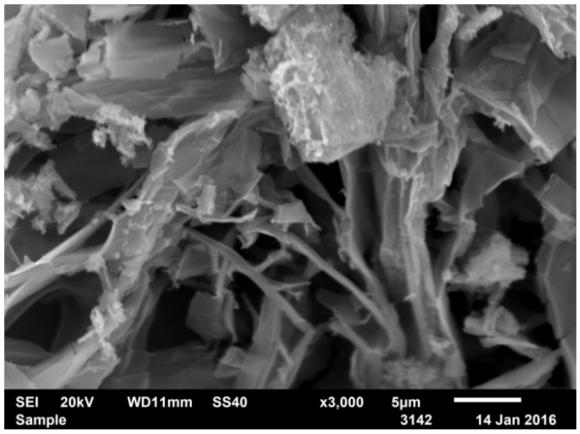
Таким образом, в образце фиксируются магнитные переходы по схеме: 390 К – точка Морина антиферромагнитное состояние, 884-913 К - точка Кюри парамагнитное состояние 862 и 951 К - ферромагнитное состояние. Описанные выше переходы соответствуют поведению природного гематита при термическом анализе.

Результаты сканирующей электронной микроскопии

На электронно-микроскопических снимках образца 1 (рис. 36) видно, что материал представлен частицами, имеющими нитевидную форму, в образце 2 материал представлен частицами, имеющими округлую форму. С увеличением степени разрешения различаются более мелкие частицы, которые при объединении образуют кристаллиты. Самые крупные из них имеют размер около 200 нм. В основном образуются наночастицы с размером менее 100 нм.

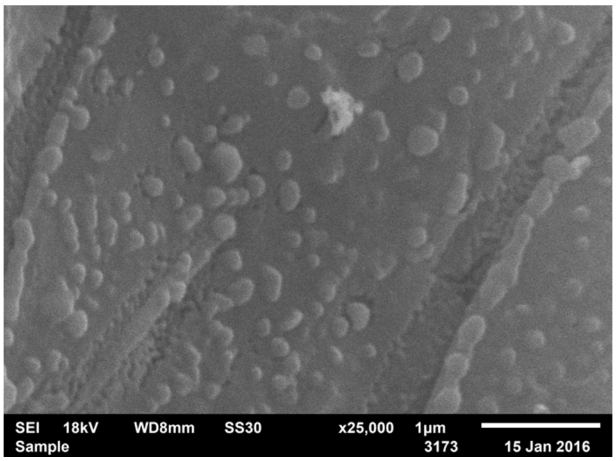


а) x10000

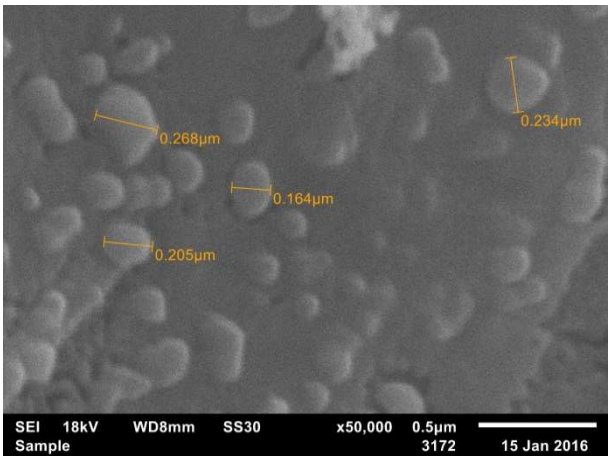


б) x3000

Образец 1

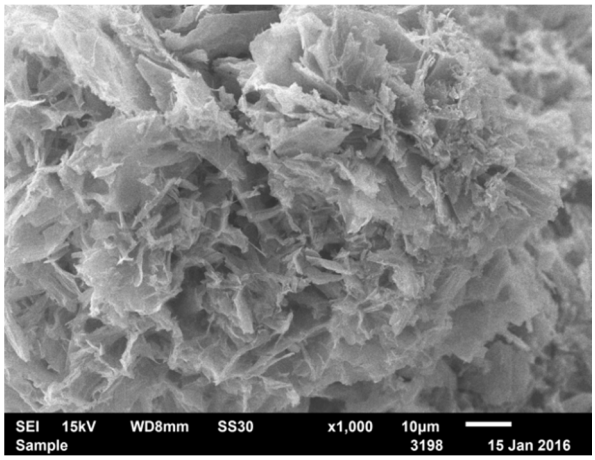


в) x25000

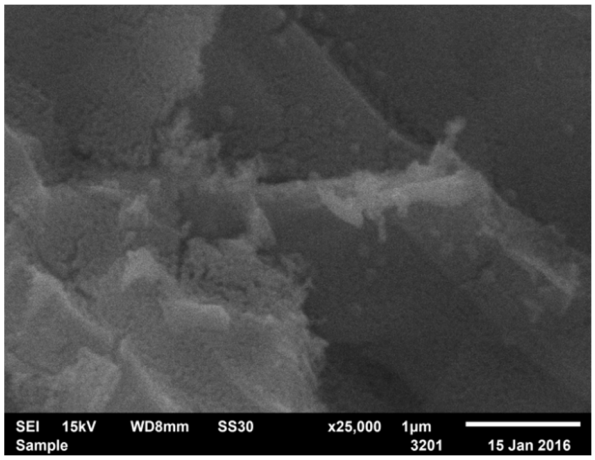


г) x50000

Образец 2



д) x1000



е) x25000

Образец 3

Рисунок 36 – Электронно-микроскопические снимки порошков полученных золь-гель методом

Образец 3 имеет такую же морфологию, что и предыдущие два образца. При большом увеличении обнаруживаются более мелкие частицы с размером менее 100 нм (~50-60 нм), объединяющиеся в более крупные структуры.

Результаты исследований магнитной восприимчивости

Магнитные исследование изучались на каппаметре SatisGeo KM-7 и показали, что магнитная восприимчивость порошка, полученного золь-гель методом составляет 9,40 – 11,59 $\cdot 10^{-4}$ ед. СИ и соответствует магнитной восприимчивости природного гематита [136 – 414 С.].

4.4 Сравнительный анализ результатов физико-химических методов исследований порошков полученных различными методами

Порошки, полученные высокотемпературным гидролизом $FeCl_2*4H_2O$ и $FeCl_3*6H_2O$ и золь-гель методом $FeCl_3*6H_2O$, были изучены микрозондовым, рентгенофазовым, термическим и мессбауэровским анализами, а также определена крупность полученных порошков оксидов железа сканирующей и электронной микроскопией (табл. 30).

Таблица 30 – Результаты физико-химических анализов

Наименование	Высокотемпературный гидролиз $FeCl_2*4H_2O$ при Т= 903 К	Высокотемпературный гидролиз $FeCl_3*6H_2O$ при Т= 603 К	Золь-гель методом (образец 3)
1	**2**	**3**	**4**
Форма частиц (микрозондовый анализ)	сфероидальные и ромбические частицы с гладкой поверхностью	сфероидальные и цилиндрические частицы с гладкой поверхностью	игольчатые структуры
Содержание хлора, %	Не выявлено	Не выявлено	Не выявлено
Минералогический состав (рентгенофазовый анализ)	Магнетит : гематит = 62,3%-37,7%	гематит	гематит
Точка Кюри, К (термический анализ)	850-880	896-918	884-913
Структура кристаллической решетки (мессбауэровская спектроскопия)	Представлен тетраэдрической и октаэдрической подрешеткой трех и двухвалентного железа и альфа гематитом	альфа гематит	-
Форма частиц (сканирующая электронная микроскопия)	округлая, ромбическая и треугольная	округлая	нитевидно-ветвистая

Продолжение таблицы 30

1	2	3	4
Крупность, нм (сканирующая электронная микроскопия)	50	200	80-100
Форма частиц (просвечивающая электронная микроскопия)	Сферическая, ромбическая	Четырех - и шестигранная	-
Крупность, нм (просвечивающая электронная микроскопия)	20-40	100-150	-
Магнитная восприимчивость, ед. СИ	$1,25 – 1,358 \cdot 10^{-2}$	$9,55 – 12,05 \cdot 10^{-4}$	$9,40 – 11,59 \cdot 10^{-4}$

Выполненный сравнительный физико-химический анализ порошков, полученных высокотемпературным гидролизом и золь-гель методом, показывает, что более тонкий порошок, имеющий более высокую магнитную восприимчивость, получается по технологии высокотемпературного гидролиза $FeCl_2*4H_2O$ при Т = 903 К, частицы полученные в результате гидролиза оксидов имеют сферическую и ромбическую форму.

Т.о., установлено, что высокотемпературным гидролизом хлоридов железа можно получать твердый продукт представленный магнетитом, смесью магнетита и гематита и гематитом, имеющий различную магнитную восприимчивость, размер, форму и крупность продукта разложения, а также строение кристаллической решетки в зависимости от условий ведения процесса.

Дальнейшие исследования необходимо направить на адаптацию получаемых порошков (состав, крупность, цвет, магнитная восприимчивость и т.д.) под конкретную область использования.

4.5 Выводы по главе 4

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- результатами рентгенофазовых анализов установлено, что при высокотемпературном гидролизе $FeCl_2*4H_2O$ при Т = 703 К образуется продукт, состоящий из магнетита 62 % и хлорида железа 38 %; при Т = 903 К, состоящий из магнетита 62,3 % и гематита 37,7 %, а при высокотемпературном гидролизе $FeCl_3*6H_2O$ при Т = 603 К и золь-гель методе образуется продукт состоящий из гематита на ~100 %;

- процентное содержание железа и кислорода в полученных порошках соответствуют их стехиометрическому содержанию в минералах магнетита (высокотемпературный гидролиз $FeCl_2*4H_2O$ при Т = 703 К), гематита

(высокотемпературный гидролиз $FeCl_3*6H_2O$ при Т = 603 К) и их смеси (высокотемпературный гидролиз $FeCl_2*4H_2O$ при Т = 903 К);

- магнитные переходы при термическом анализе соответствуют минералам гематита и магнетита;

- порошок, получаемый высокотемпературным гидролизом $FeCl_2*4H_2O$ при температуре 903 К представлен частицами смешанного состава, состоящими из магнетита и гематита с содержанием 62,3% магнетита, имеющими сферическую и ромбическую форму с кристаллической решеткой, состоящей из тетраэдрической и октаэдрической подрешеткой трех и двухвалентного железа и альфа гематитом, крупностью 20-40 нм с магнитной восприимчивостью 1250 - 1358 $\cdot 10^{-6}$ ед. СИ;

- порошок, получаемый гидролизом $FeCl_3*6H_2O$ при температуре 603 К представлен частицами, состоящими из гематита, имеющими четырехгранную и шестигранную форму с кристаллической решеткой состоящей из альфа гематита, крупностью 100-150 нм с магнитной восприимчивостью 955 - 1205 $\cdot 10^{-6}$ ед. СИ;

- полученный золь-гель методом порошок представлен частицами, состоящими из гематита, имеющими округлую и нитевидно-ветвистую форму, крупностью 80-100 нм с магнитной восприимчивостью 940 - 1159 $\cdot 10^{-6}$ ед. СИ;

- использование золь-гель метода и высокотемпературного гидролиза $FeCl_3*6H_2O$ позволяют получать продукты (гематит) высокого качества, но процесс требует перевода хлористого железа в хлорное, что увеличивает продолжительность и стоимость передела;

- наиболее мелкий порошок получается по технологии высокотемпературного гидролиза $FeCl_2*4H_2O$ при Т= 903 К. Полученный порошок представлен частицами сферической и ромбической формы, и имеет высокую магнитную восприимчивость.

5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГИДРОЛИЗА

5.1 Технологическая схема получения порошков оксидов железа

На рисунке 37 представлена разработанная принципиальная технологическая схема получения порошков оксидов железа

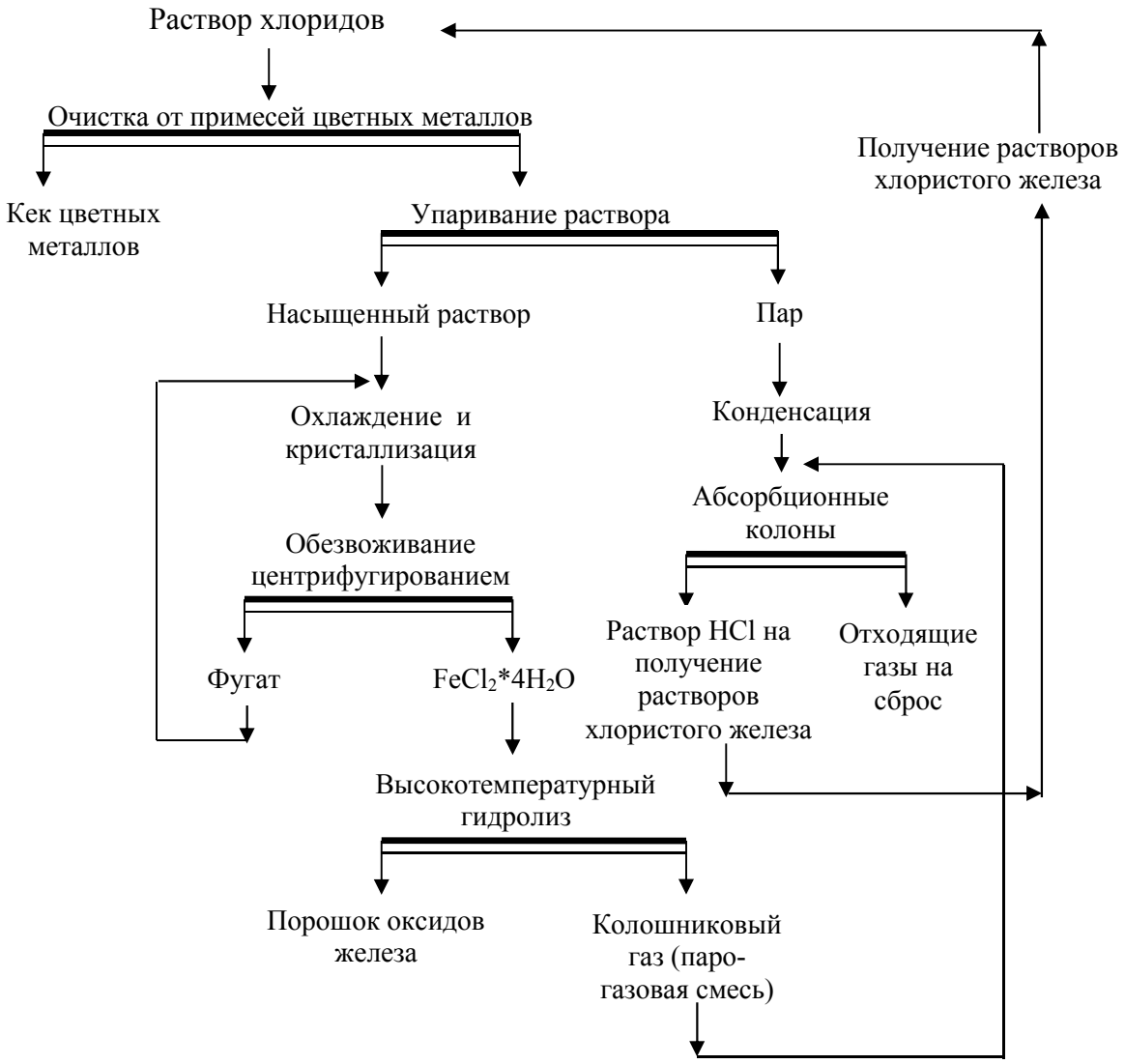


Рисунок 37 – Принципиальная технологическая схема переработки железосодержащих хлоридных растворов

Технологическая схема переработки железосодержащих хлоридных растворов включает:

- выделение кристаллов $FeCl_2*4H_2O$: насыщение исходного раствора путем упаривания его до 40 % по объёму, охлаждение и кристаллизация при температуре 298 К;
- конденсация паров воды;
- обезвоживание кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ центрифугированием;

- высокотемпературный гидролиз кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ при температуре 903 К в печи кипящего слоя;
- очистка паро-пыле-газовой смеси в каскаде осадительных циклонов;
- абсорбция паро-газовой смеси с получением оборотного солянокислого раствора [137].

5.2 Расчет материального баланса высокотемпературного гидролиза

Расчет материального баланса выполнен на 1000 кг получаемых смеси оксидных порошков железа магнетита : гематита в соотношении 62 : 38 % (температура гидролиза 903 К) по реакции:

$$5FeCl_2*4H_2O + O_2 = Fe_3O_4 + Fe_2O_3 + 10HCl + 15H_2O$$

I. Расчет количества кристаллов $FeCl_2*4H_2O$

Для удобства расчета пересчитаем на общее железо:

В 1000 кг порошка Fe_3O_4 содержится 620 кг, доля железа в магнетите составляет 0,723, отсюда количество железа в виде магнетита составит:

620 * 0,723 = 448,26 кг (Fe в Fe_3O_4).

В 1000 кг порошка Fe_2O_3 содержится 380 кг, доля железа в гематите составляет 0,699, отсюда количество железа в виде гематита составит:

380 * 0,699 = 265,62 кг (Fe в Fe_2O_3).

Общее количество железа в 1000 кг смеси оксидных порошков составит:

448,26 + 265,62 = 713,88 кг.

Исходный раствор содержит 148 г/л железа. Определим
объем исходного раствора необходимого для получения 1000 кг порошков оксидов железа или в пересчете на железо общее 713,88 кг:

713,880 / 0,148 = 4835,602 л (необходимо исходного раствора).

Определим количество паров воды удаляемых на стадии кристаллизации. Упарку раствора ведем до остатка в виде 40 % по объему. Процесс упаривания протекает по реакции:

$$FeCl_{2(ж)} + H_2O_{(ж)} + Q \rightarrow FeCl_2*4H_2O_{(ж)} + H_2O_{(пар)} - Q$$

Объем испарившейся воды составит:

4835,602 * 0,6 = 2901,361 л.

где – 0,6 доля испарившейся воды.

Определим объем фугата, который находится в обороте и возвращается на стадию кристаллизации, известно, что количество фугата составляет 9 % от количества исходного раствора:

4835,602 * 0,09 = 435,204 л.
где – 0,09 доля фугата.

Определим массу отфильтрованных кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ если известно, что в них содержится 713,88 кг железа:

713,88 * 198,93 / 55,847 = 2539,744 кг (масса отфильтрованных кристаллов $FeCl_2*4H_2O$)
где – 198,93 молярная масса $FeCl_2*4H_2O$; 55,847 – атомная масса железа.

II. Расчет количества кислорода необходимого для гидролиза

Процесс гидролиза протекает по реакции:

$$5FeCl_2*4H_2O + O_2 = Fe_3O_4 + Fe_2O_3 + 10HCl\uparrow_{(пар)} + 15H_2O\uparrow_{(пар)}$$

Определим количество кислорода необходимого для протекания реакции.
2539,744 * 31,998 / 5 * 198,93 = 81,7 кг

где – 2539,744 масса кристаллов, кг $FeCl_2*4H_2O$; 5 – количество молей $FeCl_2*4H_2O$; 31,998 – атомная масса кислорода; 198,93 – молярная масса $FeCl_2*4H_2O$.

III. Расчет количества получаемых порошков

Определим количество магнетита:

2539,744 * 231,537 / 5 * 198,93 = 592 кг
где – 2539,744 масса кристаллов, кг $FeCl_2*4H_2O$; 5 – количество молей $FeCl_2*4H_2O$; 231,537 – молярная масса магнетита; 198,93 – молярная масса $FeCl_2*4H_2O$.

Определим количество гематита:

2539,744 * 159,691 / 5 * 198,93 = 408 кг
где – 2539,744 масса кристаллов, кг $FeCl_2*4H_2O$; 5 – количество молей $FeCl_2*4H_2O$; 159,691 – молярная масса гематита; 198,93 – молярная масса $FeCl_2*4H_2O$.

Т.к. магнетит и гематит выходит из печи в виде смеси их масса составит:

592 + 408 = 1000 кг

IV. Расчет количества паров соляной кислоты

Количество паров соляной кислоты составит:

2539,744 * 10 * 36,461 / 5 * 198,93 = 931 кг

где – 2539,744 масса кристаллов, кг $FeCl_2 \cdot 4H_2O$; 10 и 5 – количество молей паров соляной кислоты и $FeCl_2*4H_2O$; 36,461 – молярная масса соляной кислоты; 198,93 – молярная масса $FeCl_2*4H_2O$.

Объем паров соляной кислоты составит:

931 * 22,4 / 36,461 = 571,96 $нм^3$

V. Расчет количества водяных паров в колошниковом газе

Водяной пар образуется по реакции гидролиза:

2539,744 * 15 * 18,015 / 5 * 198,93 = 689,99 кг

где – 2539,744 масса кристаллов, кг $FeCl_2 \cdot 4H_2O$; 15 и 5 – количество молей водяных паров и $FeCl_2*4H_2O$; 18,015 – молярная масса воды; 198,93 – молярная масса $FeCl_2 \cdot 4H_2O$.

Объем паров воды составит:

689,99 * 22,4/18,015 = 857,94 $нм^3$

VI. Расчет количества дутья

Масса кислорода на процесс гидролиза составляет 81,7 кг (см. II)

Объем кислорода составит:

81,7 * 22,4 / 15,999 * 2 = 57,19 $нм^3$

Количество дутья составит:

57,19 / 0,21 = 272,35 $нм^3$

где 0,21 – доля кислорода в воздухе.

VII. Расчет количества азота в колошниковом газе

Содержание азота во влажном дутье 79 %, количество азота составит:

272,35 * 0,79 = 215,16 $нм^3$

VIII. Количество и состав колошникового газа:

В таблице 31 приведен состав получаемого колошникового газа.

Таблица 31 - Состав колошникового газа

Компонент	N_2	Итого
Количество, $нм^3$	215,16	215,16
Состав, %	100,0	100,0

IX. Масса дутья:

а) 1 $нм^3$ дутья весит

$$0{,}01 \times \frac{(23{,}15 \times 31{,}998 + 76{,}85 \times 28{,}014)}{22{,}4} = 1{,}291 кг$$

где 23,15; 76,85 – содержание в дутье соответственно O_2, N_2 , %; 31,998, 28,014 – молекулярная масса O_2, N_2 соответственно;

б) масса дутья 1,291 * 272,35 = 351,8 кг
где 272,35 объем дутья $нм^3$.

X. Масса колошникового газа:

Плотность азота 1,25 кг/$м^3$ его масса составит: 215,16*1,25 = 268,95 кг

XI. Сводный материальный баланс

Материальный баланс процесса высокотемпературного гидролиза приведен в таблице 32.

Таблица 32 - Материальный баланс

Наименование продукта	Масса, кг	Наименование продукта	Масса, кг
Входит		Выходит	
Кристаллы $FeCl_2$*$4H_2O$	2539,744	Порошки смеси оксидов железа	1000
Дутье	351,8	Колошниковый газ	268,95
		Влаги гидролиза	689,99
		Паров соляной кислоты	931
Итого	2891,544	Итого	2889,94

Невязка составила:

$$\frac{(2891{,}544 - 2889{,}94) \times 100}{2891{,}544} = 0{,}05\%$$

Невязка составила 0,05 %, что находится в пределах допуска.

5.3 Выводы по главе 5

На основании результатов расчета материального баланса предлагаемой технологии высокотемпературного гидролиза можно сделать следующие выводы:

- расчетами материального баланса установлено, что для получения 1000 кг порошков оксидов железа необходимо процессу высокотемпературного гидролиза подвергнуть 2539 кг кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ и подать дутья воздуха 351,8 кг;

- помимо порошков оксидов железа будет получено 931 кг паров соляной кислоты.

6 ОРИЕНТИРОВОЧНЫЙ ЭКОНОМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

6.1 Ориентировочный технико-экономический расчет переработки растворов хлористого железа по разработанной технологии

Рекомендации по выбору и конструированию основного и вспомогательного оборудования

Согласно, утвержденной технической спецификации основного оборудования, принята в качестве основного агрегата для высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ печь кипящего слоя.

Печь кипящего слоя включает в себя следующие элементы: дутьевую камеру, подину, установленные на ней дутьевые сопла с горизонтальными отверстиями истечения дутья, реакционную камеру, свод, устройства для загрузки и выгрузки порошкового материала, устройства для подачи газового или жидкого восстановителя. Дутьевые сопла на подине установлены в двух уровнях, причем отверстие истечения дутья сопла второго уровня расположено на высоте (0,5-1,5) h от оси отверстия истечения дутья сопла нижнего уровня, где h - высота от оси отверстия истечения дутья сопла до вершины головки сопла. Дутьевые сопла расположены на подине в шахматном порядке. Такой агрегат позволяет обеспечить упрощение конструктивного оформления подвода псевдоожижающего агента, исключить образование крупных частиц над головками сопел и их спекание с поверхностью самих головок, улучшить процесс гидролиза.

Расчет затрат на реализацию технологии

Для определения капитальных затрат был использован метод стоимости отдельных агрегатов опытно-промышленной установки.

Таблица 33 – Основное технологическое оборудование и расчет затрат на его приобретение

	Наименование оборудования	Тип	Стоимость, ед., тенге	Кол-во. штук	Сумма, тенге
1	2	3	4	5	6
1	Печь кипящего слоя, блок управления печи	GLATT 754	15 000 000	1	15 000 000
2	Система пылегазоочистки, пылеулавливания	Марка КФЕТ, ЦГ 5	6 550 000	1	6 550 000
3	Конденсатор	-	950 000	1	950 000
4	Абсорбер	АБР 521/28, Клинтек	1 540 000	1	1 540 000

Продолжение таблицы 33

1	2	3	4	5	6
5	Кристаллизатор	Chrystal 2540/2, Клинтек	2 200 500	1	2 200 500
6	Газоход	B23/B33 - № Z7.2	2 456 000	1	2 456 000
7	Система охлаждения	-	2 356 000	1	2 356 000
8	Неучтенное оборудование	-	-	-	1 800 000
9	Прочие неучтенные затраты (1 %) от всех затрат	-	-	-	328 525
	СУММА:				33 181 025

Он позволяет более точно определять первоначальные затраты по производству порошков по сравнению с методом капитальных удельных затрат. В соответствии с этим методом стоимость установки определяется как сумма затрат, относимых к печи кипящего слоя, системе пылегазоочистки, конденсатору, кристаллизатору и в целом по всему оборудованию установки. Стоимость зданий и сооружений составит – 25 000 000 тенге.

Общие капитальные затраты с учетом оборудования, зданий и сооружений составит – 58 181 025 тенге

Капитальные затраты на переработку 4835,602 л железосодержащих растворов в месяц, с содержанием железа 148 г/л рассчитаны на основании спецификации основного технологического оборудования.

Расчет численности трудящихся и годовой фонд заработной платы

Численность трудящихся определена в соответствии с принятыми техническими нормами, а также с учетом опыта эксплуатации действующих производств.

Фонд заработной платы определяется укрупненным методом. В соответствии с рассчитанной мощностью печи принимается численность отдельных категорий (руководителей, специалистов, рабочих и служащих). Используя данные по среднемесячной заработной плате, определяется месячная заработная плата каждой категории работающих в цеху. К этому фонду заработной платы добавляются начисления на социальные нужды в размере 30 %. Расчет численности трудящихся и годового фонда заработной платы в тенге приведены в таблицах 34.

Общая численность персонала 15 человек.

Таблица 34 – Расчет годового фонда заработной платы

Кол-во. Работающих	Среднемесячная зарплата, тенге	Годовой фонд зарплаты
15	156 000	28 080 000

Расчет эксплуатационных расходов

Производительность передела – 72534,03 л железосодержащих растворов, с содержанием железа 148 г/л, что составляет 15000 кг готовой продукции в месяц. Капитальные затраты – 33 181 025 тенге. Стоимость 1 кг нанодисперсного порошка оксида железа 4 $ США.

Смета годовых расходов по эксплуатации приведена в таблице 35.

Таблица 35 – Смета годовых расходов по эксплуатации производства переработки железосодержащих растворов

Статьи затрат	ЕИ	Годовая потребность	Цена за единицу, тенге	Сумма, тенге
1	2	3	4	5
Сырье и материалы:				
Растворы с содержанием железа 148 г на л - железо	$м^3$	870,408	200000	174 081 600
ИТОГО:				
Энергозатраты:				
Энергозатраты, топливо - метан	$м^3$	33600	66	2217600
ИТОГО:				2217600
Заработная плата				28 080 000
Отчисления 30 %				6588000
ИТОГО:				34 668 000
Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования:				
Амортизация оборудования и транспортных средств (14,2 %)				4711705
Содержание (2,2 %)				729982
Текущий ремонт оборудования и транспортных средств (5 %)				1659051
Прочие расходы (0,4 %)				132724
ИТОГО:				7 233 462
Цеховые расходы				
Содержание зданий и сооружений (2 %)				663620
Текущий ремонт зданий и сооружений (1 %)				331810
Амортизация зданий и сооружений (3 %)				995430
Охрана труда				250 000
Всего				1 991 110
Прочие расходы (1,25 %)				354230
ИТОГО				2 345 340
Всего затрат по цеху				220 319 512

Оценка коммерческой целесообразности реализации проекта

Предварительная оценка экономической эффективности строительства цеха по переработке железосодержащих растворов выполнена по объему

получаемой за год прибыли, уровню рентабельности основных фондов и сроку окупаемости капитальных вложений.

Стоимость основных фондов предприятия (принимается равной сумме капитальных вложений в цех) и сумма собственных нормируемых оборотных средств.

В таблице 36 приведен расчет показателей экономической эффективности.

Таблица 36 - Расчет показателей экономической эффективности

№	Наименование показателей	Ед. изм.	Показатели
1	Эксплуатационные расходы	тенге	220 319 512
2	Капитальные вложения	тенге	58 181 025
3	Рентабельность	%	35 %
4	Прибыль	тенге	35 280 488
5	Срок окупаемости	год	2 года

Таким образом, исходя из полученных показателей экономической эффективности, разработанная технология переработки растворов хлористого железа начнет приносить прибыль через 2 года

6.2 Выводы по главе 6

На основании результатов, ориентировочного расчета экономических показателей предлагаемой технологии высокотемпературного гидролиза, можно сделать следующие выводы:

- для организации процесса высокотемпературного гидролиза с получением 180 000 кг порошка в год необходимы – капитальные вложения на приобретение оборудования и помещения 58 181 025 тенге, эксплуатационные расходы на сырье, энергоресурсы и заработную плату составят 220 319 512 тенге, прибыль от реализации продукции 35 280 488 тенге;

- рентабельность 35 %, разработанная технология начнет приносить прибыль через 2 года эксплуатации;

- стоимость 1 кг нанодисперсного порошка оксида железа 4 $ США при рыночной цене 5-6 $/кг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований

Из приведенных в диссертационной работе результатов исследований следует:

1) порошки оксидов железа имеют огромное значение для применения в сфере производства красителей и пигментов, создании катализаторов, медицине, военном деле, сельском хозяйстве.

2) имеется большое количество методов получения порошков оксидов железа, которые отличаются производительностью, сложностью используемого оборудования, безопасностью, диапазоном размеров частиц получаемого материала, а также экономической эффективностью.

Химико-металлургический метод переработки растворов хлористого железа (высокотемпературный гидролиз) является перспективным, с использованием которого, возможно получать в виде твердых продуктов порошки оксидов железа разного состава, а в парогазовую фазу извлекать соляную кислоту, применение в металлургии соляной кислоты позволяет повышать комплексность использования сырья, вовлекать в производство промпродукты.

Альтернативным методом получения порошков является золь-гель метод, получаемые им порошки являются наноразмерными, но представлены только гематитом, кроме того данный метод требует большого количества продолжительных операций (образование золя, удаление влаги с образованием мокрого геля, сушка геля и его прокалка);

3) термодинамическим анализом реакций высокотемпературного гидролиза установлено, что при высокотемпературном гидролизе кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ в твердых продуктах реакции возможно получение, как магнетита, так и смеси магнетита и гематита в зависимости от условий проведения процесса. При высокотемпературном гидролизе кристаллов $FeCl_3*6H_2O$ в твердых продуктах реакции получается только гематит;

4) установлены механизмы протекания высокотемпературного гидролиза $FeCl_2*4H_2O$ и $FeCl_3*6H_2O$ в окислительной атмосфере:

- при разложении $FeCl_2*4H_2O$ 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.

Конечными продуктами высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ при неполном разложении (не более 60 %) является магнетит и не разложенный хлорид железа по реакции:

$$4FeCl_2*4H_2O + 1/2O_2 = Fe_3O_4 + FeCl_2 + 6HCl + 13H_2O,$$

а при более полном разложении смесь порошков магнетита и гематита реакция:

$5FeCl_2*4H_2O + O_2 = Fe_3O_4 + Fe_2O_3 + 10HCl + 15H_2O$

- при разложении $FeCl_3*6H_2O$ в независимости от температуры и продолжительности процесса продуктом реакции является гематит. Процесс протекает по реакции:

$2FeCl_3 + 6H_2O = Fe_2O_3 + 3H_2O + 6HCl;$

5) изучение влияния технологических факторов (температуры и продолжительности) позволило установить, что для полного разложения кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ необходимая температура составляет 853-903 К при продолжительности процесса 40 мин, а для полного разложения кристаллов $FeCl_3*6H_2O$ необходимая температура - 553-603 К при продолжительности процесса 50 мин;

6) полученный при температуре процесса 903 К $FeCl_2*4H_2O$ порошок представлен частицами смешанного состава, состоящими из магнетита и гематита, содержащими 62,3% магнетита, имеющими сферическую и ромбическую форму с кристаллической решеткой, состоящей из тетраэдрической и октаэдрической подрешеток трех и двухвалентного железа и альфа гематитом, крупностью 20-40 нм с магнитной восприимчивостью 1,25 – 1,358 $\cdot 10^{-2}$ ед. СИ;

- порошок, полученный гидролизом $FeCl_3*6H_2O$ при полном разложении при температуре 603 К представлен частицами, состоящими из гематита, имеющими четырехгранную и шестигранную форму с кристаллической решеткой состоящей из альфа гематита, крупностью 100-150 нм с магнитной восприимчивостью 9,55 – 12,05 $\cdot 10^{-4}$ ед. СИ;

- полученный золь-гель методом порошок представлен частицами, состоящими из гематита, имеющими округлую и нитевидно-ветвистую форму, крупностью 80-100 нм с магнитной восприимчивостью 9,40 – 11,59 $\cdot 10^{-4}$ ед. СИ;

- наиболее мелкий порошок получается по технологии высокотемпературного гидролиза $FeCl_2*4H_2O$ при Т= 903 К. Полученный порошок представлен частицами сферической и ромбической формы, и имеет высокую магнитную восприимчивость;

7) технологическая схема переработки растворов хлористого железа, предлагаемая для проведения укрупненных испытаний включает:

– очистку растворов хлористого железа от примесей;

– выделение кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ – насыщение исходного раствора путем упаривания его до 40 % по объёму, охлаждение и кристаллизация при температуре 298 К;

– обезвоживание кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ центрифугированием;

– высокотемпературный гидролиз кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ при температуре 903 К в печи кипящего слоя;

– очистка паро-пыле-газовой смеси в каскаде осадительных циклонов;

– конденсация паро-газовой смеси с получением оборотного солянокислотного раствора.

8) расчет материального баланса технологической схемы и выполненный на его основе расчет себестоимости порошка оксидов железа показал, что для получения 180 000 кг порошков оксидов железа необходимо переработать 870408 л железосодержащих растворов с концентрацией железа 148 г/л, а расчетная себестоимость порошка оксидов железа – 4 $/кг.

Оценка полноты решений поставленных задач

Таким образом, решены все задачи, поставленные в работе:

– на основании литературного обзора обосновано направление исследований;

– выполнено термодинамическое обоснование процесса высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ и $FeCl_3*6H_2O$;

– раскрыт механизм и изучена кинетика процессов высокотемпературного гидролиза хлоридов железа;

– определено влияние технологических факторов на процесс высокотемпературного гидролиза;

– определены физико-химические свойства порошков оксидов железа полученных высокотемпературным гидролизом и золь-гель методом;

– выполнен сравнительный анализ порошков оксидов железа полученных двумя методами;

– разработана технологическая схема переработки растворов хлористого железа и выполнен расчет материального баланса;

– выполнен ориентировочный экономический расчет.

Опубликованные по теме диссертации научные работы отражают основное содержание диссертационной работы и соответствуют предъявляемым к ним требованиям. Список опубликованных научных работ по теме диссертации представлен в Приложении А. На все работы имеются ссылки в тексте диссертации.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов

На основании выполненных исследований:

1) рекомендуется использовать растворы хлористого железа для получения ультрадисперсных порошков оксидов железа высокотемпературным гидролизом;

2) для получения магнетитовых порошков рекомендуется проводить процесс гидролиза $FeCl_2*4H_2O$ при температуре 703 К;

3) для получения порошка смешанного состава рекомендуется проводить процесс при температуре процесса 903 К гидролизом $FeCl_2*4H_2O$;

4) для выполнения укрупненных испытаний высокотемпературного гидролиза рекомендовано использовать в качестве теплового аппарата печь кипящего слоя;

5) результаты, полученные в настоящей диссертационной работе, были использованы:

– в лекционном курсе и на практических занятиях дисциплины "Специальные главы теории металлургических процессов" (специальность 6D070900 – Металлургия),
– в лекционном курсе дисциплины "Теория металлургических процессов" (специальность 5B070900 – Металлургия),
– при подготовке дипломных работ, конкурсных работ на Республиканский конкурс НИРС,

что приведено в акте внедрения результатов исследований в учебный процесс (Приложение Б);

Оценка технико-экономической эффективности внедрения

Согласно реакции высокотемпературного гидролиза:

$$5FeCl_2*4H_2O + O_2 = Fe_3O_4 + Fe_2O_3 + 10HCl + 15H_2O$$

на 1000 кг порошка окисленного железа смешанного состава, необходимо гидролизовать в печи кипящего слоя 2539,744 кг очищенных кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ и подать 351,8 кг дутья представленного кислородом воздуха. Подогрев дутья осуществлять сжиганием метана.

Экономический расчет показал, что при объеме производства 180000 кг порошка в год отпускная цена составляет 4 $/кг при рыночной цене 5-6 $/кг, что свидетельствует о конкурентоспособности порошка оксида железа полученного разработанной технологией на мировом рынке наноматериалов.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области

Результаты диссертационных исследований соответствуют современному научно-техническому уровню. Основные экспериментальные исследования получены с использованием современного технологичного оборудования, методик и физико-химических методов анализа.

Раскрыт механизм образование оксидов железа при разложении кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ в присутствие кислорода. Установлено, что термодинамически при разложении хлорида железа в присутствие кислорода должны образовываться совместно магнетит и гематит с предпочтительным образованием гематита. Однако, при разложении в первую очередь образуется магнетит, а с увеличением степени разложения хлорида железа в продуктах высокотемпературного гидролиза повышается содержание гематита, что обусловлено изменением (уменьшением) скорости выделения в газовую фазу газообразного продукта реакции - HCl по мере увеличения степени разложения хлорида. Это приводит к увеличению скорости диффузии кислорода газовой фазы в зону реакции, что обеспечивает образование совместно с магнетитом гематита.

Конечными продуктами высокотемпературного гидролиза кристаллов $FeCl_2*4H_2O$ при неполном разложение (не более 60 %) является магнетит, а при более полном разложении смесь порошков магнетита и гематита.

Процесс высокотемпературного гидролиза $FeCl_2*4H_2O$ и $FeCl_3*6H_2O$ 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 (Е) процесса высокотемпературного гидролиза $FeCl_2*4H_2O$ в интервале температур 603-903 К – 9,732 кДж/моль, реакции гидролиза $FeCl_3*6H_2O$ при 453-503 К – 5,574 кДж/моль, а при 503-603 К – 2,16 кДж/моль.

При необходимости получения порошка оксидов железа представленных смесью магнетита и гематита высокотемпературный гидролиз необходимо выполнять на кристаллах $FeCl_2*4H_2O$ в интервале температур 703-903 К и продолжительности 40 минут;

При необходимости получения порошка оксидов железа представленных гематитом высокотемпературный гидролиз необходимо выполнять на кристаллах $FeCl_3*6H_2O$ в интервале температур 453-603 К и продолжительности 50 минут.

По результатам исследований получены новые данные о физико-химических закономерностях и технологических параметрах гидротермического разложения хлоридов железа. Принципиальным отличием является использование в качестве исходного материала растворов хлористого железа при организации замкнутой технологической цепи.

Оригинальность и новизна исследований заключаются в том, что установлена возможность получения порошков оксидов железа заданного состава и различной магнитной восприимчивости из его хлоридов в зависимости от условий проведения процесса (температуры и степени разложения исходного хлорида). Крупность полученных порошков высокотемпературным гидролизом и золь-гель методом не превышает 200 нм.

Рекомендуется полученные порошки оксидов железа применять в качестве пигментов и катализаторов химических реакций.

Дальнейшие исследования необходимо направить на адаптацию получаемых порошков (состав, крупность, цвет, магнитная восприимчивость и т.д.) под конкретную область использования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Zhiqing Tong, Pei Zheng, Bo Bai, Honglun Wang, and Yourui Suo. Adsorption Performance of Methyl Violet via α-Fe2O3@Porous Hollow Carbonaceous Microspheres and Its Effective Regeneration through a Fenton-Like Reaction // Journal «Catalysts» - 2016. - №12.vol. 6. - pp. 58.

2 Zhang T, Guan L, Li C, Zhao J, Wang M, Peng L, Wang J, Lin Y. Cost-Effective and Facile Preparation of Fe_2O_3 Nanoparticles Decorated N-Doped Mesoporous Carbon Materials: Transforming Mulberry Leaf into a Highly Active Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reactions // Journal «Catalysts» - 2018. - №8(3). - pp. 101.

3 Копкова Е.К., Тюремнов А.В., Громов П.Б., Нерадовский Ю.Н., Семушин В.В. Гидрохлоридная экстракционная переработка цинкового клинкера // журнал «Химическая технология» - 2015. - № 3(16). - С. 168-175.

4 Chen, S., Zhang, D., Wu, J. Influence of sulfide on oxygen reduction reaction in 3.5 % sodium chloride solution. // Advanced Materials Research. – 2012.- Issue 1, Volume 581-582 - Pages 104-107.

5 Винникова О.С. и др. Проблемы утилизации травильных растворов сталепрокатных заводов // Экологические проблемы регионов Украины: материалы IX Всеукраинской науч. конф. студентов, магистров и аспирантов. Одес. гос. экол. ун-т. - Одесса, 2007. - С. 45-47.

6 Добровольский И.П., Селихов А.Б. Перспективные направления переработки солянокислых отработанных травильных растворов с получением бишофита, пигментов и коагулянтов // Вестник Челябинского государственного университета. - 2008. - №17. – С. 28-31.

7 Государственная Программа индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2015-2019 годы // Электронный ресурс. http://www.aztm.kz/news/GPFIIR/GPFIIR 2015-2019.pdf.

8 Семенова А.С. Синтез наноструктурированного оксида железа (III) методом высокотемпературного гидролиза // Сборник тезисов VI научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученных «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2016» - 2016. – С. 311.

9 Xingzhong Guo, Qilong Zhang, Xingeng Ding, Qianhong Shen, Chunchun Wu, Lingjie Zhang, Hui Yang. Synthesis and application of several sol–gel-derived materials via sol–gel process combining with other technologies: a review // Journal of Sol-Gel Science and Technology. Published online. – 16 January 2016. – pp. 1-31. URL: http://link.springer.com/article/10.1007/s10971-015-3935-6#page-1 (дата обращения: 10.05.2016).

10 Gozde Alkan, Claudia chier, Lars Gronen, Srecko Stopic and Bernd Friedrich. A mineralogical Assessment on Residues after Acidic Leaching of Bauxite Residue (Red Mud) for Titanium Recovery // Journal «Metals» - 2017. - 7(11). - 458; doi:10.3390/met7110458.

11 Аксенов В.И., Царев Н.С., Ничкова И.И. Переработка «кислых» железосодержащих сточных вод при внедрении замкнутых систем

водопользования на предприятиях черной металлургии. // Журнал «Черная металлургия» - 2016. - №10 (1402) - С. 71-75.

12 Мотовилов И.Ю. Термодинамический анализ получения порошков железа пирометаллургическим методом // XII российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», - М.:ИМЕТ РАН, 2015. – С. 286-288.

13 Мотовилов И.Ю., Луганов В.А. Высокотемпературный гидролиз хлорида железа (II) // Горный журнал Казахстана. - 2016. - №1. - 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.

15 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.

16 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.

17 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.

18 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.

19 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.

20 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.

21 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.

22 Li P., Shin E.J., Miser D., Hajaligol M.R., Rasouli F. In: Nanotechnology in Catalysis Kluwer Academic/Plenu, New York. - 2004. - pp.515.

23 Shin E.J., Hajaligol M.R., and Rasouli F. Heterogeneous cracking of catechol under partially oxidative conditions // Fuel. - 2004. - V. 83, №.11-12. - pp. 1445-1453.

24 Wang C., Diamon H., Sun S. Dumbbell-like Pt-Fe3O4 nanoparticles and their enhanced catalysis for oxygen reduction reaction // Nano Letters. – 2009. - № 4 V. 9. - pp. 1493-1496.

25 Elizabeth P. Nanotechnology yields transparent magnet-tiny iron oxide particles become more transparent than in bulk form – brief article // Science News, 1992, July 11.

26 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, №.10. - pp. 1875-1881.

27 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.

28 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), № 3. - С. 227-235.

29 Бакунов А.С., Горкунов Э.С., Щербинин В.Е. Магнитный контроль: учеб. пособие / под общ. ред. В.В. Клюева. М.: Издательский дом «Спектр», 2011. – 192 с.

30 Streat M., Hellgardt K., Newton N.L.R. Hudrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment. Part 1. Preparation and physical characterization // Process Safety and Enviromental Protection. - 2008. - V. 86. - pp. 1-9.

31 Новоселова С.Н., Углова Т.К. Повышение эксплуатационных свойств ремонтного компаунда модификацией его наночастицами оксида железа // Ползуновский вестник. - 2010. - № 3. - С. 130-132.

32 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.

33 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, № 1. - С. 183-184.

34 Патент РФ №2477162. Аэрозольобразующий состав (АОС) и средство объемногопожаротушения / Куцель В.В; опубл. 10.03.2013, Бюл. № 7.

35 Reimer P., Weissleder R. Development and experimental use of receptor specific MR contrast media // Radiology, 1996, V. 36, pp. 153-163.

36 Bonnemain B. Superparamagnetic agents in magnetic resonance imaging: Physicochemical characteristics and clinical applications – a review // J. Drug Target. - 1998. - V. 6. - pp. 167-174.

37 Roger J., Pons J.N., Massart R., Halbreich A., Bacri J.C. Some biomedical applications of ferrofluids // Eur. Phys. J. Appl. Phys. - 1999. - V. 5. - pp. 321-325.

38 Babincova M., Babinec P., Bergmann C. High-gradient magnetic capture of ferrofluids: implications for drug targeting and tumor embolization // Z Naturforsch (Sect C). - 2001. V. 56. - pp. 909-911.

39 Portet D., Denizot B., Rump E. Nonpolymeric coatings of iron oxide colloids for biological use as magnetic resonance imaging contrast agents // J. Colloid Interf. Sci. - 2001. - V. 238, № 1. - pp. 37-42.

40 Wang Y.X., Hussain S.M., Krestin G.P. Superparamagnetic iron oxide contrast agents: Physicochemical characteristics and applications in MR imaging // Eur. Radiol. - 2001. V. 11. - pp. 2319-2331.

41 Wunderbaldinger P., Josephson L., Weissleder R. Crosslinked iron oxides (CLIO): a new platform for the development of targeted MR contrast agents // Bioconjug. Chem. - 2002. V. 13. - pp. 264-268.

42 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.

43 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.

44 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.

45 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. - № 3. - С. 91-97.

46 Каплуненко В.Г., Косинов Н.В., Бовсуновский А.Н., Черный С.А. Нанотехнологии в сельском хозяйстве // Зерно. - 2008. - № 4. - С. 46-54.

47 Арсентьева И.П., Зотова Е.С., Фолманис Г.Э., Глущенко Н.Н., Байтукалов Т.А., Ольховская И.П., Богословская О.А., Балдохин Ю.В., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. Аттестация наночастиц металлов, используемых в качестве биологически активных препаратов // Нанотехника. - 2007. - №10. С. 72-77.

48 Назарова А.А., Полищук С.Д., Иванычева Ю.Н., Чурилов Г.И., Фолманис Г.Э., Коваленко Л.В. Действие нанокристаллического железа на биологическую активность полисахаридов лапчатки гусиной // Вестник РГАТУ. - 2009. - №1. - С. 42-44.

49 Полищук С.Д., Чурилов Г.И., Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. Назарова А.А. Способ получения водорастворимых полисахаридов из растений. Патент №2378288 РФ. Опубл. 10.01.2010 Бюл. № 1.

50 Никонов И.Н., Иванов Л.И., Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. Влияние наноразмерного селена на рост сельскохозяйственно-значимых культур // Перспективные материалы. - 2009. - №4. - С. 54-57.

51 Кудрявцева Е.А., Анилова Л.В., Кузьмин С.Н., Шарыгина М.В. Влияние различных форм железа на прорастание семян *Triticum aestivum L.* // Вестник ОГУ. - 2013. - №6. - С. 46-48.

52 Еськов Е.К., Чурилов Г.И., Еськова М.Д. Влияние обработки семян кукурузы ультрадисперсным порошком железа на развитие растений и аккумуляцию в них химических элементов // Агрохимия. - 2012. - №1. - С. 74-77.

53 Сизова Е.А. Минеральный состав и морфофункциональные аспекты реорганизации печени при энтеральном способе введения наночастиц меди типа Cu10x // Вестник ОГУ. – 2010. - №6. - С. 92-95.

54 Чурилов Г.И., Амплеева Л.Е., Назарова А.А., Полищук С.Д. Воздействие травы вики, обработанной ультрадисперсным порошком железа, на морфо-биохимические показатели крови // Российский медико-биологический вестник имени академика И.П. Павлова. - 2008. - №1. - С. 70-74.

55 Яушева Е.В., Мирошников С.А. Исследование влияния высокодисперсных частиц металлов на гомеостаз показателей общего белка и интенсивности роста цыплят-бройлеров // Современные проблемы науки и образования. - 2014. - № 2.

56 Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. Наночастицы железа и селена для сельскохозяйственного производства // Труды 6-й Международной научно-технической конференции «Энергообеспечение и энергосбережение в сельском хозяйстве». – Москва, 2008. – С. 83-85.

57 Аринжанов А.Е., Мирошникова Е.П., Килякова Ю.В., Мирошников А.М., Кудашева А.В. Использование экструдированных кормов с добавлением наночастиц металлов в кормлении рыб // Вестник ОГУ. - 2012. - №10. - С. 138-142.

58 Мирошникова Е.П., Аринжанов А.Е., Глущенко Н.Н., Василевская С.П. Обмен химических элементов в организме карпа при использовании наночастиц кобальта и железа в корме // Вестник ОГУ. - 2012. - №6. - С.171-175.

59 Воробьев В.И. Микроэлементы и их применение в рыбоводстве. – М.: Пищ. промышленность, 1979. – 184 с.

60 Мирошникова Е.П., Аринжанов А.Е., Килякова Ю.В. Влияние наночастиц на гематологические показатели крови карпа // Достижения науки и техники АПК. - 2013. - №5. - С. 55-57.

61 Кирошка В.В., Репин Н.В., Надутов В.М., Перекос А.Е., Войнаш В.З., Тищенко Ю.О., Бондаренко Т.П. Синтез, биологическая активность и цитотоксичность нанопорошков на основе Fe_3O_4 // Наносистемы, наноматрериалы, нанотехнологии. - 2010. - Т. 8, № 4. - С. 787-798.

62 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

63 Патент РФ №2058223. Способ получения железного порошка и устройство для его осуществления / Коваленко Л.В., Вавилов Н.С., Фолманис Г.Э. опубл. БИ № 11, 1996 г.

64 Фолманис Г.Э., Коваленко Л.В. Ультрадисперсные металлы в сельскохозяйственном производстве. – М.: ИМЕТ РАН, 1999. – 80 с.

65 Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. Биологически активные нанопорошки железа. – М.: Наука, 2006. – 125 с.

66 Фолманис Г.Э., Коавленко Л.В. Особенности процесса восстановления наноразмерного гидроксида железа // Технология металлов. - 2008. - № 1. - С. 35-38.

67 Балдохин Ю.В., Корнеев В.П., Коваленко Л.В., Суздалев И.П., Колотыркин П.Я., Арсентьева И.П., Фолманис Г.Э. Низкотемпературное водородное восстановление гидроксида железа. Образование нанокластеров и наноструктур // Перспективные материалы. - 2009. - № 6. - С. 72-76.

68 Балдохин Ю.В., Суздалев И.П., Прусаков В.Е., Бурназян Д.А., Корнеев В.П., Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. Исследование наноструктур, образующихся при водородном восстановлении Fe(OH)3 // Химическая физика. - 2012. Т. 31, № 1. - С. 88-96.

69 Чуфаров Г.И., Лохвицкая А.П. Восстановление оксидов железа газообразными восстановителями // Ж.Ф.Х. - 1934. Т. 5, № 8. - С. 1103-1113.

70 Cornell R.M., Schwertmann U. The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses // WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,Weinheim, 2003. – 694 p.

71 Baker A.S.J., Brown A.S.C., Edwards M.A., Hargreaves J.S.J., Kiely C.J., Meagher A., Pankhurst Q.A. A structural study of hematite samples prepared from sulfated goethite precursors: the generation of axial mesoporous voids // J. Mater. Chem. - 2000. - V.10. - pp. 761-766.

72 Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. М.: Металлургиздат, 1956. – 515 с.

73 LaMer V.K., Dinegar R.H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols // J. Am. Chem. Soc. - 1950. - V.72. - pp. 4847-4854.

74 Butter K., Kassapidou K., Vroege G.J., and Philipse A.P. Preparation and properties of colloidal iron dispersions // J. Colloid Interf. Sci. - 2005. - V. 287, №2. - pp. 485-495.

75 Tartaj P., Morales M.P., Veintemillas-Verdaguer S., Gonzalez-Carreno T., Serna, C.J. Synthesis, properties and biomedical applications of magnetic nanoparticles // Handbook of Magnetic Materials; Elsevier: Amsterdam, the Netherlands, 2006. – 403 p.

76 Sjorgren C. E., Briley-Saebo K., Hanson M., Johansson C. Magnetic characterization of iron oxides for magnetic resonance imaging // Magn. Reson. Med., 1994, V. 31, pp. 268-272.

77 U.S. Patent No. 5,492,814. Monocrystalline iron oxide particles for studying biological tissues / Weissleder R. 1996.

78 Pardoe H., Chua-anusorn W., St. Pierre T.G., Dobson J. Structural and magnetic properties of nanoscale iron oxide particles synthesized in the presence of dextran or polyvinyl alcohol // J. Magn.Magn. Mater. - 2001. - V. 225, №. 1-2. - pp. 41-46.

79 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, №.2. - pp. 283-295.

80 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.

81 Tominaga M., Matsumoto M., Soejima K., Taniguchi I. Size control for two-dimensional iron oxide nanodots derived from biological molecules // J. Colloid Interf. Sci. - 2006. - V. 299, №.2. - pp.761-765.

82 Никифорова Е.Ю., Килимник А.Б. Синтез ультрамикродисперсного железо-никелевого порошка электрохимическим способом // Вестник ТГТУ. - 2012. - Т. 18. - С. 65-67.

83 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 16.05.08 / А.Г. Ткачев. – Тамбов, 2008. – 374 с.

84 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.

85 Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Коллоидно-химические аспекты нанохимии – от Фарадея до Пригожина // Вестник Московского Университета. Сер. 2. Химия. - 2001. - Т. 42, №5. - С. 300-305.

86 Veintemillas-Verdaguer S., Bomatí-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.

87 Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986. – 367 с.

88 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.

89 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.

90 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.

91 Bomatí-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.

92 Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь–гель технологии нанодисперсного кремнезема // М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. - 208 с.

93 Handbook of Sol–Gel Science and Technology, Volume I, Sol–gel Processing / Volume editor H. Kozuka. - New York: Kluwer Academic Publishers. – 2005. - P. 680.

94 Максимов А. И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь–гель–технологии нанокомпозитов // СПб.: ООО «Техномедиа», Изд–во «Элмор», 2007. – 255 с.

95 Christensen A.N. Hydrothermal preparation of goethite and hematite from amorphous iron (III) hydroxide // Acta Chem. Scand. - 1968. - V. 22. - pp. 1487–1490.

96 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.

97 Chen D., Xu R. Iron oxide synthesis using a continuous hydrothermal and solvothermal system // Mater. Res. Bull. - 1998. - V. 33. - pp. 1015-1021.

98 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.

99 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, №. 2. - pp. 402-410.

100 Li Y., Liao H., Y. Qian. Hydrothermal synthesis of ultrafine α –Fe_2O_3 and Fe_3O_4 powders // Mat. Res. Bull. - 1998. - V. 33. - pp. 841-844.

101 Jana N.R., Chen Y., and Peng X. Size- and shape-controlled magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) oxide nanocrystals via a simple and general approach // Chem. Mater. - 2004. - V. 16. - pp. 3931-3935.

102 Park J., An K., Hwang Y., Park J.G., Noh H.J., Kim J.Y., Park J.H., Hwang N.M., and Hyeron J.H. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals // Nat. Mater. - 2004. - V. 3. - pp. 891-893.

103 Li Z., Choi C.J., You J.H., Kim B., and Zhang Z.D. Nanocrystalline α-Fe and ε-Fe3N particles prepared by chemical vapor condensation process // J. Magn. Magn. Mater. – 2004a. - V. 283. - pp. 8-15.

104 Li Z., Chen H., Bao H.B., and Gao, M.Y. One-pot reaction to synthesize water- soluble magnetite nanocrystals // Chem. Mater. - 2004b. - V.16. - pp.1391-1393.

105 Li Z., Sun Q., and Gao M. Preparation of water-soluble magnetite nanocrystals from hydrated ferric salts in 2-Pyrrolidone: Mechanism leading to Fe3O4 // Angew. Chem. Int. Ed. - 2005a. - V. 44, No.1. - pp. 123-126.

106 Li Z., Wei L., Gao M., and Lei H. One-pot reaction to synthesize bio-compatible magnetite nanoparticles // Adv. Mater. - 2005b. - V. 8. - pp. 1001-1005.

107 Тарабаев С.И. Солянокислотные разложения сульфидов. // Труды инст. мет. и обог. АН КазССР. - 1965. - Вып. 14. - С 3-8.

108 Луганов В.А., Спитченко В.С., Григорьев А.И. Осаждение никеля и кобальта из железистых растворов. // Научные труды КазПТИ. - 1967. - № 27. - С. 23-26.

109 Ионин М.В., Казакова А.А., Никитина В.Г. Гидролиз хлоридов железа в парах воды. // Журнал прикладной химии. - 1962. - Вып. 35. - С. 800-902.

110 Ремонд Ж. Приготовление соляной кислоты и хлоридных полупродуктов. Три новых раствора. // Рев. Про. Хим. 64. - 1961. - Вып. 8. - С. 37-41.

111 Браун К.М. Высокочистые 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.

113 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.

114 Форвард Ф.А., Уоррен И.Х. Извлечение металлов из сульфидных руд мокрым способом. – Москва: Металлургия, 1960. - С. 137-164.

115 Патент 257.256 Канада. Переработка руд, содержащих сульфиды свинца, серебра, меди. / Кристепсен Н.С. заявлено 13.08.1996; опубл. 03.01.1997.

116 Тарабаев С.И. Извлечение цинка из концентратов солянокислотным методом. // Вестник АН КазССР. -1963. - № 3. - С. 41-45.

117 Zinkle S.J., Busby J.T.. Materials Today // JOM. – 2011. - pp.12-19.

118 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.

119 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 198. Numbers 1-3. - pp. 265-272.

120 Обзор рынка железного купороса (сульфата железа) в странах СНГ/ www.infomine.ru

121 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.

122 Заявка на патент РК №2017/0597.1 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.

123 Мотовилов И.Ю., Луганов В.А. Чепуштанова Т.А. Изучение процесса выщелачивания штейна плавки пиритного концентрата // Горный журнал Казахстана. - 2016 г. - № 11. - С. 34-37.

124 Мотовилов И.Ю., Луганов В.А., Мишра Б. Изучение процесса выщелачивания термически разложенного в вакууме пиритного концентрата // Вестник КазНИТУ. - 2016 г. - № 6. - С.448-454.

125 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.

126 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.

127 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.

128 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), №1 – pp. 28-32.

129 CHorkendorf I., Najmantsvedrajt H.. Sovremennyj kataliz i himicheskaya kinetika. 2-e izd. – Dolgoprudnyj: Izdatel'skij Dom «Intellekt», 2010. - p. 504

130 Romanovskij B.V. Osnovy himicheskoj kinetiki. - Moskva: EHkzamen, 2006. - p. 415

131 SHtiller V. Uravnenie Arreniusa i neravnovesnaya kinetika. - Moskva: Mir, 2000. - p. 176.

132 Motovilov I.Y., Luganov V.A., Chepushtanova T.A., Guseynova G.D. Processing of metallurgical wastes with obtaining iron oxides nanopowders // The international conference wastes:solutions, treatments and opportunities, porto, portugal, 25-26 september 2017. - pp. 191-197.

133 Луганов В.А., Чепуштанова Т.А., Мотовилов И.Ю., Гусейнова Г.Д. Получение порошков металлического и окисленного железа нанодисперсных размеров // Монография. Алматы. - 2017 г. - С. 150.

134 Попов В.В., Горбунов А.И. Гидротермальная кристаллизация гидроксида железа (III) // Неорганические материалы. - 2006. - №3. - С. 319-326

135 Токтагулова А.К., Чепуштанова Т.А., Мотовилов И.Ю., Луганов В.А., Гусейнова Г.Д., Иткулова Ш.С. Получение железосодержащих наноматериалов золь-гель методом // Международные Сатпаевские чтения «Научное наследие Шахмардана Есенова», Алматы 2017. - С. 407-410

136 Токтагулова А.К., Абдели А.А., Мотовилов И.Ю., Луганов В.А., Чепуштанова Т.А., Иткулова Ш.С. Изучение физико-химических свойств нанопрошков оксидов железа, полученных металлургическим и химическим методами // Международные Сатпаевские чтения «Научное наследие Шахмардана Есенова», Алматы 2017. - С. 411-415

137 Разработка технологии получения порошков металлического и окисленного железа нанодисперсных размеров: отчет о НИР (заключительный) / НАО «КазНИТУ им. К.И. Сатпаева»: рук. Луганов В.А., испол. Чепуштанова Т.А., Гусейнова Г.Д., Мотовилов И.Ю., Мамырбаева К.К., Байгенженов О.С., Ескен Ж., Меркибаев Е.С., Токтагулова А. - Алматы, 2017. - 112 с. - №ГР 0115РК01699.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Список публикаций по теме исследований

1 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) - №1 – pp. 28-32. ISSN 2072-0815 (Scopus)

2 Мотовилов И.Ю., Луганов В.А. Высокотемпературный гидролиз хлорида железа (II) // Горный журнал Казахстана. – 2016. - №1. – С. 41-46.

3 Мотовилов И.Ю., Луганов В.А. Чепуштанова Т.А. Изучение процесса выщелачивания штейна плавки пиритного концентрата // Горный журнал Казахстана – 2016 г. - № 11. – С. 34-37 ISSN 2227-4766

4 Мотовилов И.Ю., Луганов В.А., Мишра Б. Изучение процесса выщелачивания термически разложенного в вакууме пиритного концентрата // Вестник КазНИТУ. – 2016 г. - № 6. – С.448-454 ISSN: 1680 - 9211.

5 Луганов В.А., Чепуштанова Т.А., Мотовилов И.Ю., Гусейнова Г.Д. Получение порошков металлического и окисленного железа нанодисперсных размеров // Монография. Алматы. – 2017 г. – С. 150. ISBN 978-601-323-092-4

6 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

7 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 ISBN: 978-1-926872-29-2

8 Motovilov I.Y., Luganov V.A., Chepushtanova T.A., Guseynova G.D. Processing of metallurgical wastes with obtaining iron oxides nanopowders // The international conference wastes:solutions, treatments and opportunities, porto, portugal, 25-26 september 2017. – pp. 191-197. ISBN 978-1-138-19669-8 (Hbk) ISBN 978-1-315-20617-2

9 Мотовилов И.Ю. Луганов В.А., Чепуштанова Т.А. Термодинамический анализ получения порошков железа пирометаллургическим методом. // XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – М.: ИМЕТ РАН 13-16 октября 2015 г. – С.286-287. ISSN 2413-3167

10 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. ISSN 2413-31671

11 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. ISBN 978-5- 9500763-3-6

12 Токтагулова А.К., Чепуштанова Т.А., Мотовилов И.Ю., Луганов В.А., Гусейнова Г.Д., Иткулова Ш.С. Получение железосодержащих наноматериалов золь-гель методом // Международные Сатпаевские чтения «Научное наследие Шахмардана Есенова», Алматы 2017, С. 407-410.

13 Токтагулова А.К., Абдели А.А., Мотовилов И.Ю., Луганов В.А., Чепуштанова Т.А., Иткулова Ш.С. Изучение физико-химических свойств нанопрошков оксидов железа, полученных металлургическим и химическим методами // Международные Сатпаевские чтения «Научное наследие Шахмардана Есенова», Алматы 2017, С. 411-415.

14 Луганов В.А., Мотовилов И.Ю., Чепуштанова Т.А., Гусейнова Г.Д. Способ комплексной переработки бедных окисленных никелевых руд с получением порошков оксидов железа // Заявка на патент РК №2017/0597.1 от 14.07.2018 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по научно-образовательной деятельности КазНИТУ имени К.И. Сатпаева
_____ Наурызбаева Д.К.
«12» 09 2018 г.

АКТ
внедрения (использования)
результатов НИР в учебный процесс

Мы, нижеподписавшиеся, директор Горно-металлургического института имени О.А. Байконурова, д-р техн. наук, академик НАН РК, профессор Абишева З.С., заведующий кафедрой «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов», д-р Ph.D, канд. техн. наук Чепуштанова Т.А. и научный консультант докторской диссертации Мотовилова И.Ю. на тему: «Переработка растворов хлористого железа» д-р техн. наук, профессор Луганов В.А. составили настоящий АКТ ВНЕДРЕНИЯ (ИСПОЛЬЗОВАНИЯ) результатов НИР по докторской диссертации в учебный процесс (2017/2018 уч. год) для подготовки обучающихся в виде материалов лекционных курсов по дисциплинам: «Теория металлургических процессов» для бакалавров специальности 5В070900 – Металлургия, «Специальные главы теории металлургических процессов» для магистрантов специальности 6М070900 – Металлургия.

Внедрение (использование) отдельных результатов диссертационной работы в учебный процесс позволяет повысить качество обучения студентов бакалавриата, магистрантов и докторантов путем их ознакомления с новыми технологиями и приемами в производстве порошков, с соответствующим оборудованием для их осуществления, с существующими проблемами в отрасли и возможностями выбора и применения технологических решений.

По теме докторской диссертации подготовлено 3 дипломных проекта студентов бакалавриата КазНИТУ им. К.И. Сатпаева по специальности металлургия и 2 работы студентов на республиканский конкурс НИРС. Одна работа в 2017 году удостоена дипломом 2-й степени.

Директор ГМИ **З.С. Абишева**

Заведующий кафедрой МПТиТСМ **Т.А. Чепуштанова**

Научный консультант работы **В.А. Луганов**